



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

**Scuola Dottorale di Ateneo  
Graduate School**

**Dottorato di ricerca  
in Scienze Ambientali  
Ciclo XXV  
Anno di discussione 2013**

***Ricostruzione della distribuzione degli inquinanti  
gassosi all'interno del "plume" di una ciminiera con  
metodi remote sensing***

**SETTORE SCIENTIFICO DISCIPLINARE DI AFFERENZA: GEO/12  
Tesi di Dottorato di Samuele Masieri, matricola 955756**

**Coordinatore del Dottorato  
Prof. Gabriele Capodaglio**

**Tutore del Dottorando**

**Prof. Gambaro Andrea**

**Co-tutore del Dottorando**

**Prof. Giorgio Giovanelli**



# Indice

<b>Introduzione</b> .....	<b>7</b>
<b>1. La dispersione degli inquinanti in atmosfera</b> .....	<b>11</b>
1.1. L'atmosfera .....	11
1.2. La circolazione atmosferica .....	13
1.2.1. Legge barometrica e circolazione di Brezza .....	13
1.2.2. La circolazione generale dell'atmosfera.....	16
1.2.3. Il trasporto verticale .....	20
1.2.3.1. La buoyancy .....	20
1.2.3.2. La stabilità atmosferica.....	20
1.2.3.3. Tasso di decadimento adiabatico.....	22
1.2.4. Calore latente rilasciato durante la formazione delle nubi .....	23
1.2.5. Turbolenza .....	25
1.2.5.1. Descrizione della Turbolenza .....	26
1.2.5.2. Flusso Turbolento .....	26
1.2.5.3. Parametrizzazione della Turbolenza .....	28
1.3. Dispersione degli effluenti di una ciminiera in atmosfera.....	29
1.3.1. Ciminiera .....	29
1.3.2. Dispersione gaussiana .....	30
1.3.3. Dispersione da ciminiera .....	31
1.3.3.1. Parametri relativi alla sorgente .....	32
1.3.3.2. Parametri meteorologici e ambientali.....	33
1.3.3.3. Effluente in atmosfera notevolmente instabile.....	34
1.3.3.4. Effluente in atmosfera quasi neutrale.....	35
1.3.3.5. Effluente in atmosfera stabile .....	35
1.3.3.6. Strato di inversione sopra la sorgente.....	38
1.3.3.7. Strato di inversione sotto la sorgente .....	40
1.3.3.8. Shear del vento.....	40
1.3.3.9. Influenza dell'orografia e dell'aspetto fisico del terreno.....	40
1.3.4. Condensa e fumigazione .....	45
1.3.5. Modelli di dispersione per la descrizione di un pennacchio .....	46
1.4. Ciminiere e processi di combustione .....	52
1.4.1. Chimica dei processi di combustione .....	53
1.4.1.1. Combustione di idrocarburi .....	53
1.4.1.2. Formazione di NO <sub>x</sub> .....	54
1.4.1.3. Combustione del carbone.....	55
<b>2. Metodologia DOAS</b> .....	<b>57</b>

2.1.	Introduzione Metodologia DOAS.....	57
2.2.	Principali utilizzi della DOAS .....	61
2.2.1.	Air Mass Factor .....	61
2.2.1.1.	Air Mass Factor per luce diretta.....	61
2.2.1.2.	Air Mass Factor per luce diffusa allo zenith .....	63
2.2.1.3.	Air Mass Factor per luce diffusa a qualsiasi angolo .....	65
2.2.1.4.	Intensity weighted optical path IWOP, semplici applicazioni ..	66
2.2.2.	DOAS Attiva .....	67
2.2.3.	DOAS Passiva .....	68
2.3.	Gas misurabili attraverso la metodologia DOAS.....	70
2.4.	Tecniche di utilizzo della DOAS .....	72
2.4.1.	LP-DOAS.....	72
2.4.2.	ZSL-DOAS.....	73
2.4.3.	MAX-DOAS.....	73
2.4.4.	FRE-DOAS.....	77
<b>3.</b>	<b>Tecniche di misura per ricavare i flussi di sorgenti ferme o mobili</b>	<b>79</b>
3.1.	Cenni storici sulla metodologia .....	79
3.2.	Metodo per il calcolo del Flow rate.....	79
3.2.1.	Studio angolare .....	81
3.2.2.	Setup strumentale.....	81
3.2.2.1.	Spettrometro .....	82
3.2.2.2.	Centralina meteo .....	87
3.2.2.3.	SODAR.....	87
3.2.2.4.	Webcam .....	88
3.2.2.5.	UPS .....	88
3.2.2.6.	Pc.....	88
3.2.2.7.	Altra strumentazione.....	89
3.2.3.	Calcolo della velocità delle navi .....	89
3.3.	Metodi matematici e geometrici per la ricostruzione di un pennacchio in termini di particelle e gas, rilevati con sistemi a remote sensing .....	90
<b>4.</b>	<b>Risultati della metodologia</b> .....	<b>105</b>
4.1.	Caratterizzazione meteorologica della Laguna di Venezia e setup strumentale .....	105
4.1.1.	La laguna di Venezia .....	105
4.2.	Risultati emissioni ciminiere navali .....	109
4.2.1.	Rilevazione delle emissioni delle grandi navi da crociera .....	109
4.2.1.1.	Il Calendario delle navi .....	109
4.2.1.2.	Rilevazione delle emissioni delle grandi navi da crociera .....	110
4.2.1.3.	Coefficienti di diffusione orizzontali e verticali .....	116
4.2.2.	Rilevazione delle emissioni dei traghetti .....	116
4.2.3.	Rilevazione delle navi durante i tre anni di misure.....	118
4.3.	Risultati emissioni ciminiere inceneritori e centrali elettriche .....	120
4.4.	Misure relative al contributo delle emissioni del porto .....	129
4.5.	Metodo statistico per la rilevazione delle piccole imbarcazioni.....	135
<b>5.</b>	<b>Conclusioni e prospettive future</b> .....	<b>139</b>
<b>6.</b>	<b>Bibliografia</b> .....	<b>143</b>
<b>7.</b>	<b>Ringraziamenti</b> .....	<b>151</b>
<b>Appendice A</b>	.....	<b>153</b>

Composizione atmosferica ..... 153  
  Mixing Ratio ..... 153  
  Densità ..... 154  
  Pressione parziale ..... 156



# Introduzione

L'obiettivo di questo lavoro è presentare lo sviluppo di una metodologia per analizzare e misurare le emissioni gassose, rilasciate da ciminiere, principalmente navali, con tecniche a remote sensing.

Le emissioni navali rappresentano un importante contributo all'inquinamento totale di una città portuale (Bouscaren, 1991). Soprattutto nel caso di Venezia, dove anche il trasporto pubblico e privato di cittadini e merci avviene via mare, esso diviene una delle principali voci da evidenziare e monitorare (Trozzi et al., 1995). Si stima infatti che (ARPAV, 2007, Le emissioni da attività portuale. [http://www.arpa.veneto.it/dapve/docs/Relazione\\_tecnica\\_emissioni\\_portuali.pdf](http://www.arpa.veneto.it/dapve/docs/Relazione_tecnica_emissioni_portuali.pdf)) il traffico navale incida per un 14% sul totale delle emissioni prodotte nell'ambiente lagunare di Venezia. Se ora consideriamo che la laguna è un ambiente delicato e sensibile alle variazioni minime dei parametri di controllo, vediamo che è sensato porci la questione di quanto l'inquinamento prodotto dalle navi sia determinante nel bilancio globale dell'inquinamento della zona. Altrettanto sensato è chiederci se è possibile monitorare le emissioni navali al fine di quantificare meglio questa voce sul totale dell'inquinamento dell'area lagunare.

A Venezia, infatti, le grandi navi da crociera attraversano l'area lagunare per entrare nel porto e imbarcare i passeggeri e le merci, rilasciando una grande quantità di inquinanti registrabile anche al suolo con appositi campionatori. Oltre a questo durante il loro stazionamento mantengono in funzione alcuni motori per permettere le manovre di carico ecc, producendo ulteriore emissioni.

Da satellite è possibile misurare la colonna totale di alcuni gas che, come il biossido di zolfo, possono essere considerati dei traccianti per le emissioni navali. Le misure mostrano un visibile impatto del transito anche nelle mappe globali tanto che sono ben riconoscibili le principali traiettorie percorse. La navigazione è probabilmente la principale responsabile per gli aumenti di SO<sub>2</sub> nella troposfera nel Mediterraneo durante l'estate. Infatti, dalle osservazioni satellitari, la colonna media di SO<sub>2</sub> in questa regione è 7.8 mg/m<sup>2</sup>, mentre la media europea è 4.7mg/m<sup>2</sup>. Così si può concludere che il 54% di SO<sub>2</sub> totale deriva da emissioni navali (Marmer e Langmann, 2005).

La quantificazione delle emissioni navali solitamente avviene attraverso tre tipi di procedure molto diverse tra loro. Nella prima vengono stimate le emissioni in base al tipo di combustibile impiegato (Trozzi et al, 1995; Lawrence e Crutzen, 1999, Davis et al. 2001), alle condizioni e al regime di utilizzo del motore installato (Luciulli et al., 2007, Capaldo et al., 1999). Nella seconda si analizzano i fumi direttamente nel camino (CONCAWE, 1994), attraverso opportune sonde di prelievo e analizzatori. La terza procedura consiste nel posizionare a terra dei campionatori e in base alla direzione del vento, si rileva la quantità di inquinante depositata al suolo (Contini et al., 2010). Tutti i metodi hanno i loro rispettivi vantaggi e svantaggi in termini di costi, qualità della misura e rappresentatività statistica della enorme varietà di imbarcazioni esistenti. Rispetto a questi metodi, tuttavia, esistono particolari applicazioni di misure a *remote sensing*, come quelle effettuate da satellite, che permettono di identificare la quantità di inquinante contenuto all'interno del pennacchio uscente dalle ciminiere. Il vantaggio che queste ultime hanno è la possibilità di seguire l'evoluzione del pennacchio di gas e polveri uscente dalla ciminiera, per alcuni chilometri, consentendo oltre che di monitorare le loro emissioni, anche di studiare le trasformazioni chimiche che avvengono all'interno del *plume*. L'utilizzo di queste tecniche permette quindi di ricavare il flusso di emissione (espresso in g/s) di un inquinante da una ciminiera. Esso, inoltre, consente di valutare la struttura stessa del pennacchio in termini di *spessori ottici* del gas in esame. Questa applicazione tuttavia non è banale e richiede un approccio sia teorico che sperimentale adeguato. I primi utilizzi di tecniche remote in quest'ottica risalgono agli anni '70, tuttavia spesso le rivelazioni erano rivolte verso vulcani o grossi impianti industriali. Oggi, visto il notevole miglioramento tecnologico e la maggiore sensibilità della strumentazione questa tipologia di misurazioni è proponibile anche per la rilevazione delle emissioni navali, e per piccole ciminiere. Il presente lavoro diventa quindi innovativo nel proporre lo state-of-the-art delle misure a remote sensing impiegate per la rilevazione dei flussi di emissione dovuti alle ciminiere.

La tesi è strutturata nel seguente modo. Il primo capitolo presenta un'introduzione sull'atmosfera e la sua composizione, descrivendo le



caratteristiche fisiche e termodinamiche necessarie a comprenderne i moti e la circolazione generale. Successivamente viene trattata la dispersione degli inquinanti in atmosfera da sorgenti al suolo, passando a descrivere i diversi modelli utilizzati per la parametrizzazione dei fumi emessi da ciminiere. Da un punto di vista fisico verranno approfonditi argomenti come il contenuto di inquinante, la temperatura, la condensazione, la fumigazione ecc., da un punto di vista chimico verranno analizzate le principali sostanze inquinanti emesse, e i processi di combustione in generale.

Nel secondo capitolo si passa ad analizzare il cuore della metodologia usata, la DOAS (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*), e la strumentazione necessaria per implementare tale tecnica. Dopo averne introdotto brevemente la storia e le principali applicazioni, si procede descrivendo la configurazione della strumentazione utilizzata per le misure di emissioni navali e di ciminiere. Verso la fine del capitolo vengono trattati i diversi impieghi della DOAS nelle varie situazioni, viene mostrato lo stato dell'arte sulla strumentazione disponibile per questo tipologia di rilevazioni e sulla strumentazione di supporto necessaria per eseguire tali misure.

Il terzo capitolo è dedicato alla rilevazione dei flussi di emissione da parte di sorgenti ferme o in movimento. Qui viene approfondita la metodologia trattando tutta la parametrizzazione geometrica. Verranno descritti alcuni casi particolari che saranno poi oggetto di analisi nel successivo paragrafo 4 come le misure sul porto o le ciminiere di un inceneritore

Il quarto capitolo presenta le misure eseguite con questa metodologia negli ultime cinque anni. Vengono quindi mostrate le rilevazioni delle emissioni navali a Venezia e le emissioni misurate sul porto. Saranno presentate inoltre le misure effettuate presso due ciminiere di diverse caratteristiche e infine saranno presentati i risultati statistici sulle piccole e medie imbarcazioni e sull'impatto del traffico navale di Venezia sull'intera laguna.

Il quinto capitolo presenta invece le conclusioni e le prospettive future della metodologia. In esso vengono illustrati i miglioramenti possibili per la strumentazione disponibile e per la strumentazione di supporto mostrando anche i prossimi obiettivi come la tomografia degli inquinanti.



# 1. La dispersione degli inquinanti in atmosfera

## 1.1. L'atmosfera

L'atmosfera terrestre è formata principalmente da azoto (76%) e da ossigeno (23%), entrambi in forma molecolare. Il rimanente 1% è costituito da gas come argon, anidride carbonica, vapore acqueo e da altri (come ad esempio ozono, anidride solforosa, biossido di azoto, ecc.) presenti in quantità ancora minore (vedi appendice). L'atmosfera viene suddivisa in quattro principali strati, caratterizzati da un diverso profilo verticale della temperatura e da proprietà distinte di densità e pressione.

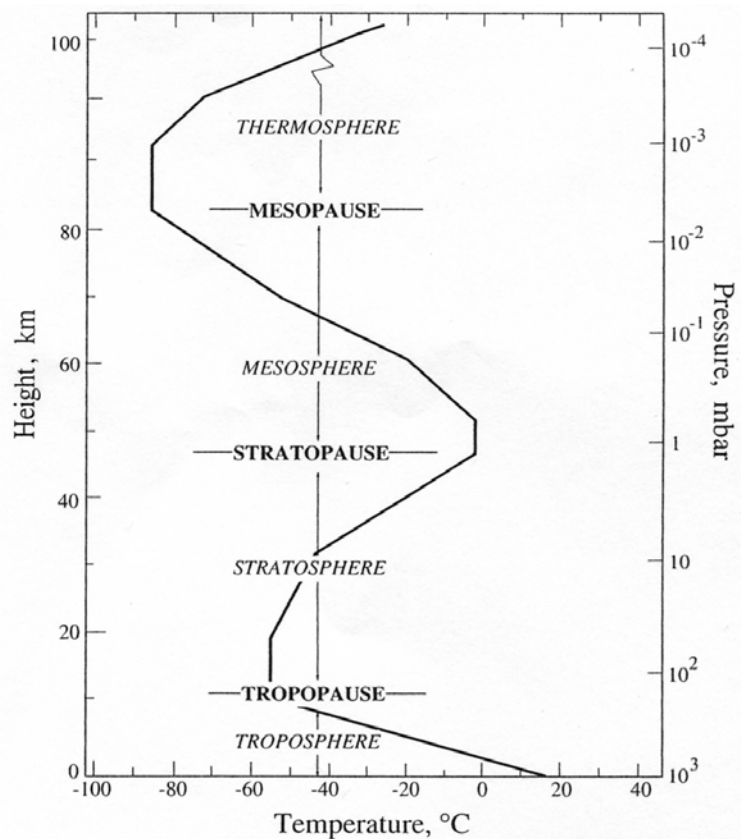


Fig. 1.1 Strati dell'atmosfera (Seinfeld, 1998).

Il primo strato che incontriamo è la troposfera in cui è contenuto circa l'80% di tutta l'atmosfera e si estende per circa 10 Km<sup>1</sup> oltre la superficie terrestre. È proprio qui che hanno luogo la maggior parte dei fenomeni "sinottici" (moti convettivi, rimescolamento dell'atmosfera). È la parte di atmosfera che si trova a diretto contatto con il suolo e risente quindi delle emissioni di calore del pianeta sottoforma di radiazione infrarossa e di calore sensibile e latente. Il suo profilo di temperatura è caratterizzato da un decadimento di circa 7°C ogni km (valore compreso tra il lapse rate adiabatico secco e umido) rendendo così lo strato interessato molto instabile, e favorendo in tal modo moti convettivi al suo interno che provocano un efficace rimescolamento verticale di tutti i suoi costituenti: vapor acqueo, aerosol, gas minori ecc.. Il limite superiore della troposfera è la tropopausa al di sopra della quale si estende la stratosfera. Essa si estende da 10 a 50 km di quota ed è caratterizzato da un profilo di temperatura stabile contraddistinto da un aumento della temperatura con l'altezza, dovuto principalmente all'assorbimento della radiazione solare da parte dell'ozono. Il profilo crescente di temperatura con la quota conferisce stabilità allo strato: ciò significa che grazie al suo profilo stabile tutto ciò che avviene nella troposfera rimane immagazzinato al suo interno (a parte alcuni casi di incursione), che non ci sono le turbolenze tipiche della troposfera e che non c'è neppure la presenza di moti convettivi. Al di sotto della stratosfera è racchiuso il 99 % della nostra atmosfera.

Al di sopra della stratosfera vi è un'altra zona intermedia chiamata stratopausa, oltre la quale si estende la mesosfera, compresa tra i 50 e gli 80 km sopra la superficie ed è caratterizzata nuovamente da un decadimento della temperatura positivo causato da una diminuzione progressiva dell'ozono. Ciò, come per la troposfera, la rende molto instabile. Infine c'è la termosfera; in questo strato ciò che domina sono gli urti che avvengono tra le particelle d'aria e i raggi cosmici provenienti dal vento solare. La temperatura dello strato raggiunge valori elevatissimi (da 500°K a 2000°K), grazie al forte assorbimento della radiazione solare da parte di ossigeno e azoto molecolare che in tal modo subiscono dissociazione.

---

<sup>1</sup> Più precisamente l'altezza della troposfera è legata alla latitudine e alla temperatura; il valore di 10 Km si riferisce ad un'atmosfera alle medie latitudini e può variare da 8 Km ai poli, fino a 18 Km all'equatore.

L'atmosfera è un sistema dinamico e in continua evoluzione; è coinvolta in tutti gli scambi energetici con la litosfera e la biosfera, e i suoi processi influenzano e sono in continua relazione con quelli che avvengono in tutto il pianeta.

Dal punto di vista chimico-fisico ogni elemento ha una sua distribuzione e proporzione nei diversi ecosistemi in un equilibrio con gli elementi circostanti.

## 1.2. La circolazione atmosferica

### 1.2.1. Legge barometrica e circolazione di Brezza

Prima di passare ad introdurre brevemente il trasporto atmosferico su larga e piccola scala, occorre introdurre alcune leggi che governano la circolazione verticale e orizzontale dell'aria. Per prima cosa passiamo ad esaminare il profilo verticale di pressione.

Consideriamo uno strato elementare di atmosfera di spessore  $dz$  e di superficie  $A$ , posto ad un'altezza  $z$  dal suolo (figura 1.2)

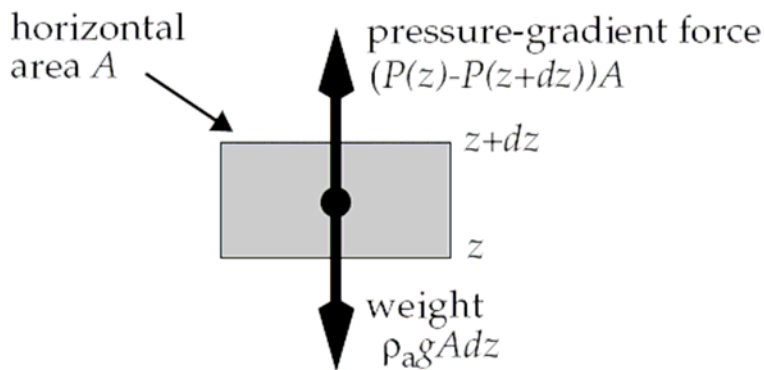


Fig. 1.2 Forze verticali agenti su uno strato elementare di atmosfera (Jacob, 1999).

L'atmosfera esercita una forza di pressione rivolta verso l'alto  $P(z)A$  sul fondo dello strato considerato e, contemporaneamente, una forza di pressione verso il basso  $P(z + dz)A$  sulla sommità del medesimo strato. La forza netta  $[P(z) - P(z + dz)]A$  è detta forza di pressione. Se, inoltre,  $P(z) > P(z + dz)$  la forza è rivolta verso il basso. All'equilibrio pertanto il peso dello strato d'aria considerato deve essere in equilibrio con la forza di pressione, pertanto

$$\rho_a g A dz = (P(z) - P(z + dz))A \quad (1.1)$$

da cui

$$\frac{dP}{dz} = -\rho_a g \quad (1.2)$$

Sostituendo ora la densità con l'equazione dei gas perfetti possiamo riscrivere la 1.2 come

$$\frac{dP}{P} = -\frac{M_a g}{RT} dz \quad (1.3)$$

che è un'equazione differenziale la cui soluzione

$$P(z) = P(0) \exp\left(-\frac{M_a g}{RT} z\right) \quad (1.4)$$

rappresenta la legge barometrica, ovvero l'espressione che mette in relazione la quota con la pressione è di tipo esponenziale decrescente. A questo punto è conveniente definire l'Altezza di scala H come

$$H = \frac{RT}{M_a g} \quad (1.5)$$

e riscrivere la legge barometrica in maniera compatta.

$$P(z) = P(0) \exp\left(-z/H\right) \quad (1.6)$$

In questo esempio la temperatura è considerata costante (vero se consideriamo che nei primi 80Km di atmosfera la temperatura varia solamente di un 20%). Con questa assunzione si può considerare lineare anche la relazione tra pressione e densità dell'aria o tra pressione e numero di molecole  $n_a$ .

$$\rho_a(z) = \rho_a(0) \exp\left(-z/H\right) \quad (1.7)$$

sostituendo con la legge dei gas perfetti.

La massa dell'aria  $M_a$  può essere considerata costante fino a 100km oltre il quale comincia a manifestarsi una stratificazione dovuta alla separazione gravitazionale delle molecole di  $N_2$  e  $O_2$  lasciando le più leggere negli strati ancora più alti.

Un esempio molto importante dell'applicazione della legge barometrica è il fenomeno della brezza marina. Prendiamo ad esempio il sistema riportato in figura 1.3, in cui è raffigurata la linea di costa, e nel quale abbiamo una situazione iniziale con uguale temperatura e pressione sia a destra (sopra il mare) sia a sinistra (sopra la terra) e calma di vento.

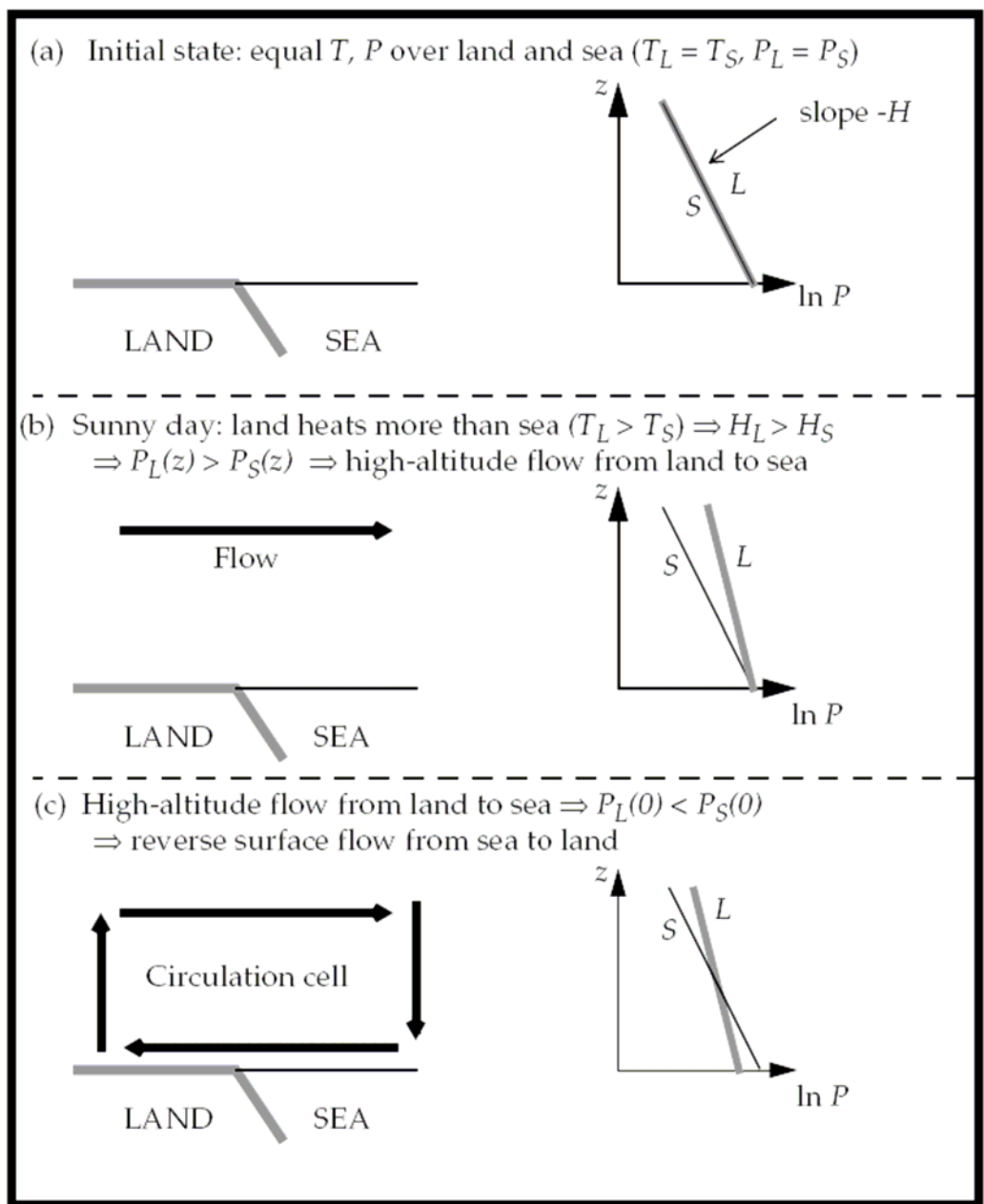


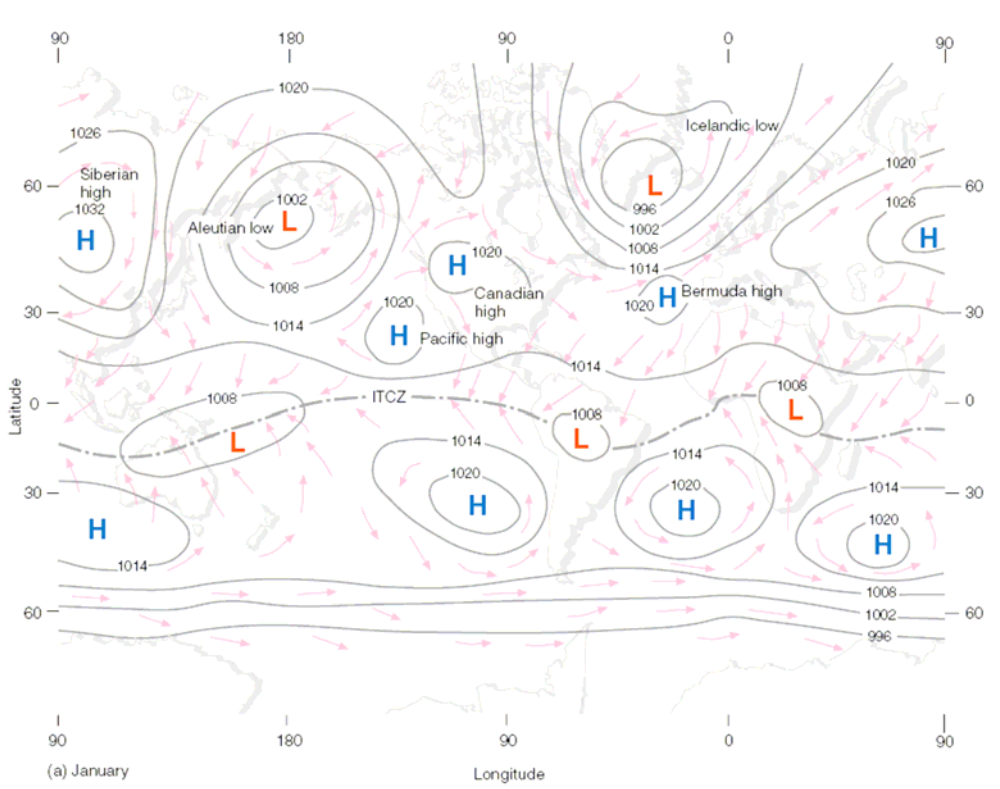
Fig. 1.3 Circolazione durante il fenomeno di brezza (Jacob, 1999).

Durante le giornate estive, la superficie della terra è portata ad una temperatura maggiore rispetto a quella del mare. Questo è in parte dovuto alla capacità termica del mare e in parte al consumo di calore impiegato per l'evaporazione

dell'acqua. Finché non c'è vento le colonne d'aria rimangono alla stessa pressione al suolo  $P_L(0) = P_S(0)$ . Considerando che la temperatura sopra la terra è maggiore, maggiore dovrà anche essere la sua altezza di scala e quindi anche la pressione al di sopra dello strato superficiale seguirà tale andamento ( $H_L > H_S, P_L(z) > P_S(z)$ ). Si innesca quindi un vento dalla terra verso il mare all'altezza  $z$ , che comporta una decrescita della massa d'aria sopra la terra. Al suolo questa differenza di massa si traduce in una differenza di pressione  $P_L(0) < P_S(0)$  che genera un vento dal mare verso terra (brezza di mare). Le grandezze in gioco solitamente sono dell'ordine di 10Km orizzontalmente e di 1 km verticalmente. La situazione notturna presenta invece le parti invertite dal momento che la terra si raffredda più velocemente del mare.

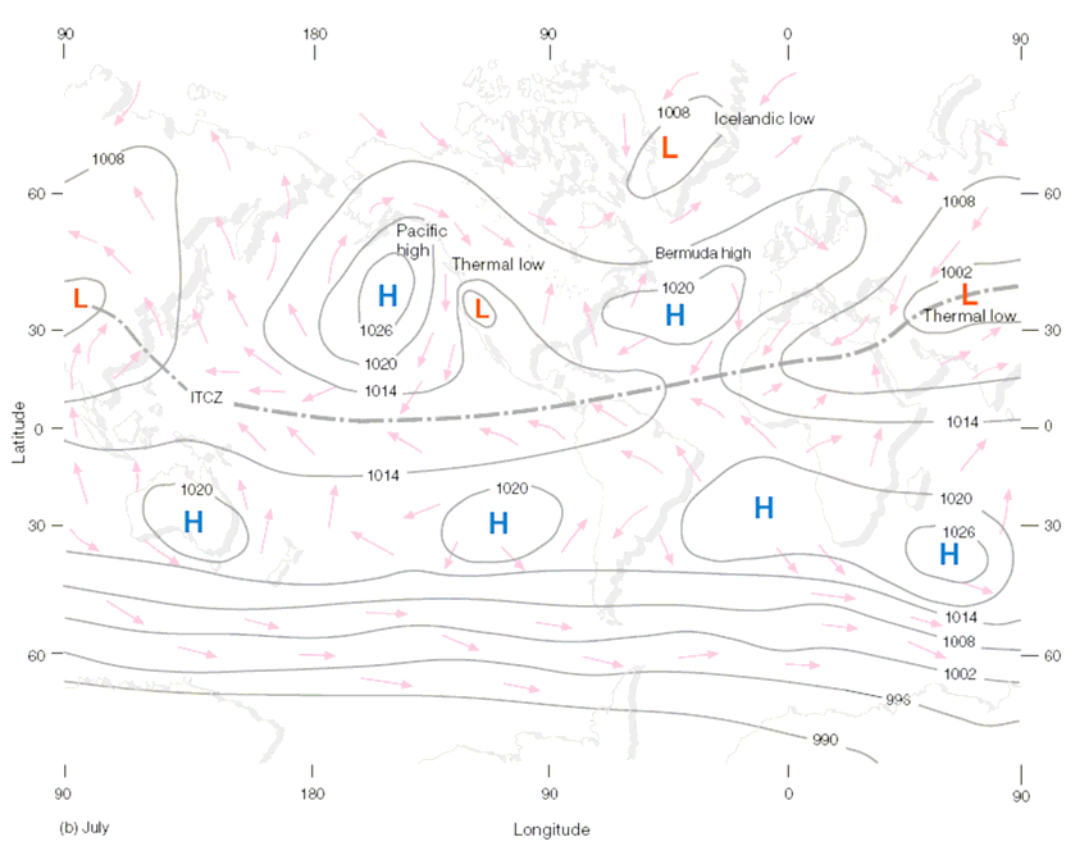
### 1.2.2. La circolazione generale dell'atmosfera

In figura 1.4 e 1.5 si può osservare la circolazione generale dei venti al suolo sull'intero pianeta in Gennaio e Luglio. Essa presenta alcuni tratti comuni:



**Fig. 1.4** Circolazione generale dei venti sull'intero pianeta in Gennaio (Thomson, 2000).

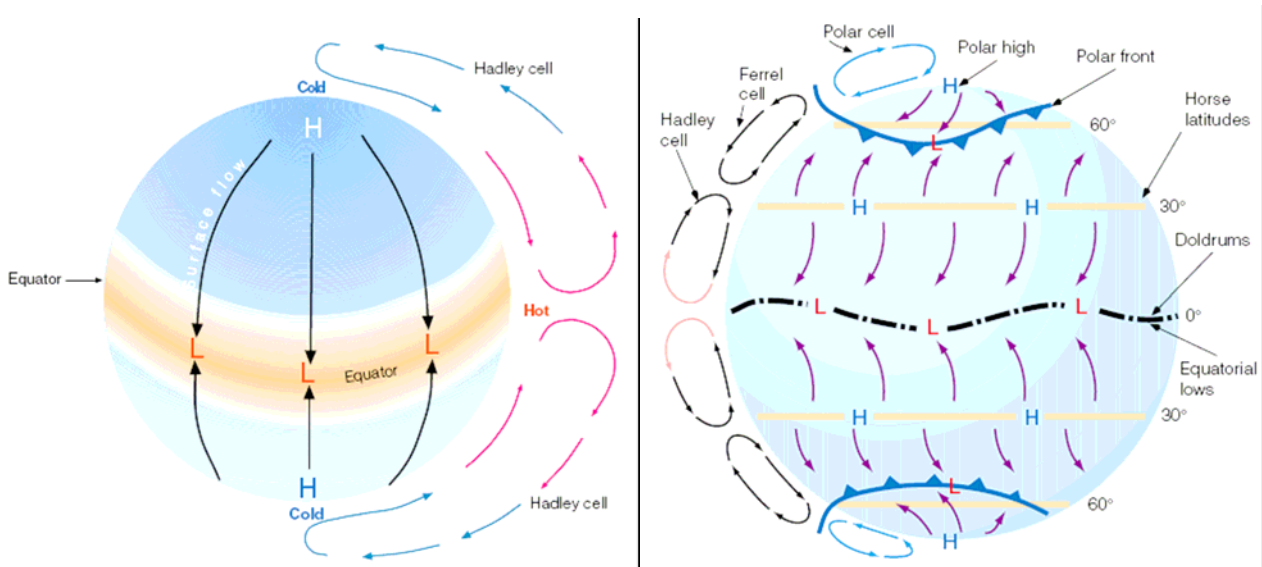




**Fig. 1.5** Circolazione generale dei venti sull'intero pianeta in Luglio (Thomson, 2000).

- Vicino all'equatore, una linea chiamata ITCZ (InterTropical Convergence Zone) identifica una porzione di atmosfera, spesso solamente un centinaio di km, in cui si osserva una perenne convergenza associata a piogge e nubi alte anche fino alla tropopausa (15-18km nei mesi estivi). Durante l'anno essa varia di poco la sua posizione muovendosi verso Nord da Gennaio a Luglio.
- A Nord e a Sud di questa linea, estendendosi per 20° - 30° di latitudine si trova il regime tropicale dei venti "easterlies" ovvero venti che vanno da Est a Ovest.
- A circa 30° di latitudine (Nord e Sud) c'è una regione dove prevalgono le alte pressioni (zona degli anticicloni subtropicali) generalmente localizzata sopra gli oceani. Come precedentemente accennato all'alta pressione è associata un'aria molto secca, e pertanto in questa regione si trovano la maggior parte dei deserti nel mondo.

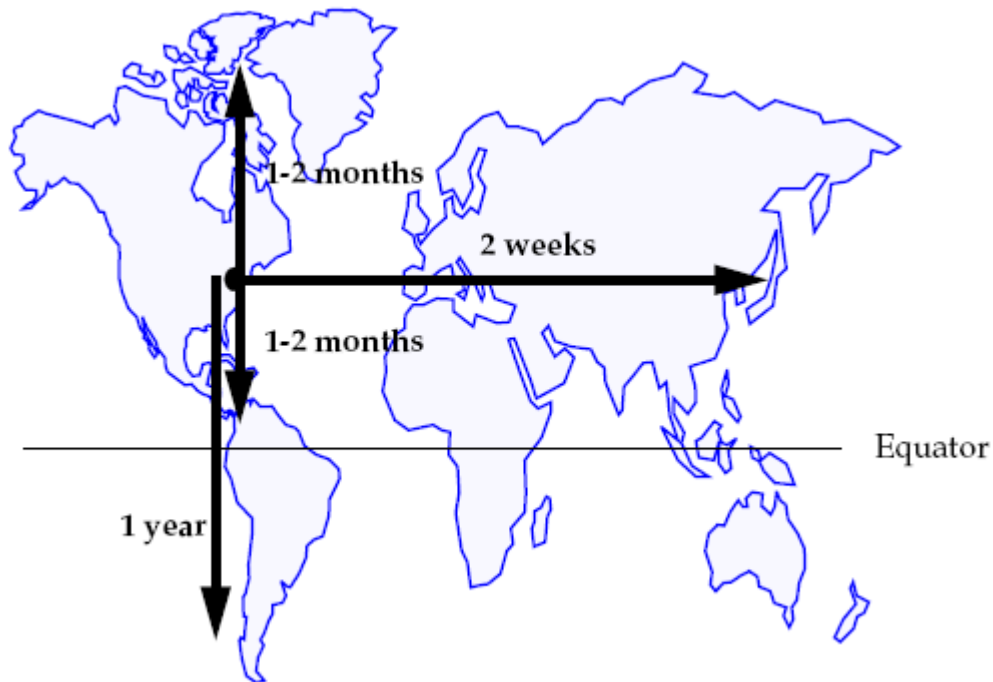
- A latitudini maggiori invece il vento cambia direzione e si trovano i “westerlies” ovvero venti che vanno da Ovest verso Est che hanno un’intensità maggiore nell’emisfero Sud.



**Fig. 1.6** Cella di Hadley secondo il primo modello proposto, modello rivisto che tiene conto anche della forza di Coriolis (Thomson, 2000).

In figura 1.6 è rappresentato il primo modello di circolazione dell’atmosfera, guidato dal contrasto di temperatura fra il caldo equatore e il freddo polo. Anche se questo modello (Hadley) spiega molto bene la presenza dell’ITCZ, e dei suoi spostamenti al variare delle stagioni, non considera la presenza della forza di coriolis. Essa infatti fa deviare l’aria verso basso e verso destra man mano che va verso il polo. Sperimentalmente si è osservato che la cella di Hadley non supera i 30° di latitudine, dove riprecipita verso il basso dando origine alla zona di divergenza sub-tropicale caratterizzata da alta pressione. La “Cella di Hadley” rimane quindi un ottimo modello per spiegare la circolazione atmosferica tropicale, che grazie alla forza di Coriolis spiega anche la presenza degli easterlies. La divergenza porta aria quindi verso nord e verso sud. Quella diretta verso nord subisce ancora maggiormente l’influenza di Coriolis, che produce un vento geostrofico longitudinale (westerlies) per bilanciare il gradiente meridionale di pressione. La presenza di continenti a queste latitudini nell’emisfero Nord determina una maggiore forza di frizione che si traduce in

venti molto più deboli rispetto a quelli dell'emisfero sud e una temperatura molto più rigida nel polo Sud.



**Fig. 1.7** Scale di tempo tipiche per il trasporto in troposfera (Jacobs, 1999).

In figura 1.7 è rappresentata la scala temporale del trasporto orizzontale in atmosfera. Il trasporto longitudinale risulta essere il più veloce e corrisponde al flusso geostrofico guidato principalmente dal gradiente latitudinale di calore. Il vento longitudinale è di circa 10m/s e in base a dati sperimentali si osserva che occorrono solo 2 settimane per circumnavigare la Terra per una particella d'aria. Il trasporto meridionale risulta essere molto più lento, il vento medio è di circa 1m/s e una massa d'aria alle medie latitudini impiega circa 1-2 mesi per arrivare ai tropici o nelle zone polari. Lo scambio interemisferico (fra i 2 emisferi) avviene in maniera ancora più lenta perché ostacolato dal forcing termico (cella di Hadley). Impiega circa 1 anno per passare da un emisfero all'altro. Il passaggio avviene secondo 3 tipi di processo: da una parte c'è il rimescolamento convettivo causato dalle tempeste equatoriali nella ITCZ; dall'altra, il rimescolamento è dovuto allo spostamento stagionale dell'ITCZ che causa il rimescolamento dell'aria nelle regioni tropicali, infine dalla presenza di interruzioni nell'ITCZ dovute principalmente alla circolazione terra-oceano come il monzone indiano.

### 1.2.3. Il trasporto verticale

Si sono appena studiate le forze orizzontali a cui sono soggette le masse d'aria che circolano nell'atmosfera. Si è anche visto come queste possano indurre moti verticali, ma il vento verticale associato non supera i 10cm/s (confrontati con i 10m/s associati ai moti orizzontali). Pertanto la scala per il trasporto verticale dalla superficie alla tropopausa è di circa 3 mesi! Tuttavia esistono altri meccanismi di trasporto più veloci, anche se locali, guidati dalla *buoyancy*.

#### 1.2.3.1. La buoyancy

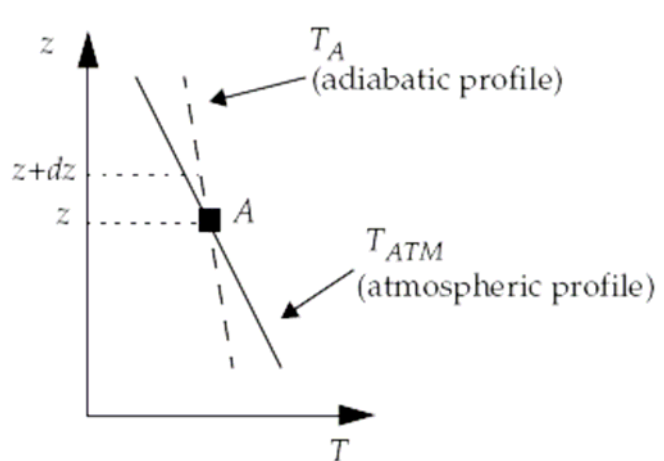
Si consideri un oggetto di densità  $\rho$  e di volume  $V$  immerso in un fluido di densità  $\rho'$ . La pressione del fluido esercitata sulla superficie superiore dell'oggetto è inferiore a quella esercitata sulla superficie inferiore; il gradiente di forza-pressione risultante spinge l'oggetto verso l'alto controbilanciando la forza verso il basso  $\rho Vg$  esercitata dalla gravità. La risultante tra la forza gradiente di pressione e la gravità, viene chiamata *buoyancy*. Per ricavare l'intensità di questa forza basta considerare che se l'oggetto considerato ha la stessa densità del fluido in cui è immerso (il che può voler dire anche che l'oggetto è una parte del fluido stesso), non ci sono forze nette su di esso e la forza gradiente di pressione è perfettamente bilanciata dalla gravità. Riassumendo quindi l'accelerazione di *bouyancy* può essere calcolata tenendo conto della differenza di densità tra l'oggetto immerso nel fluido e il fluido stesso, ovvero:

$$\gamma_b = \frac{\rho' - \rho}{\rho} g \quad (1.12)$$

Se l'oggetto è più leggero del fluido circostante, allora verrà spinto verso l'alto; se invece è più pesante del fluido, allora sarà spinto verso il basso.

#### 1.2.3.2. La stabilità atmosferica

Il galleggiamento in atmosfera è determinato dal gradiente verticale di temperatura. Consideriamo un'atmosfera orizzontalmente omogenea con un profilo verticale di temperatura  $T_{ATM}(z)$ , come rappresentata in figura 1.8.



**Fig. 1.8** *Stabilità in atmosfera:  $-dT_{ATM}/dz > -dT_A/dz$  indica un'atmosfera instabile (Jacobs, 1999).*

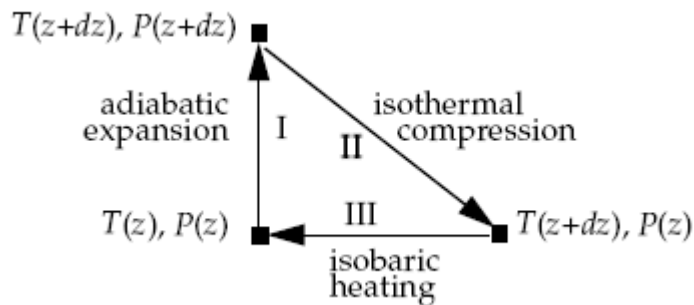
Sia A una particella d'aria all'altitudine  $z$ . Assumiamo che una qualche forza esterna agisca sulla particella A e la spinga verso l'alto da una quota  $z$  a una quota  $z + dz$ , e in seguito rilasciata.

Dal momento che la pressione in  $z + dz$  è minore di quella in  $z$ , la particella si espande (compiendo lavoro  $dW = -PdV$ ). Assumiamo inoltre che la particella non scambi calore con l'esterno (cioè che sia una risalita adiabatica:  $dQ=0$ ). Il lavoro è compiuto a spese dell'energia interna della particella:  $dE = dW + dQ = -PdV < 0$ . Finché l'energia interna di una particella dipende solamente dalla sua temperatura interna, la particella si raffredda secondo il profilo adiabatico. Ci si potrebbe aspettare che durante il moto, la particella d'aria si raffreddi e, in virtù di questo raffreddamento, aumenti di peso e ritorni nella posizione originaria. Tuttavia occorre guardare al suo tasso di raffreddamento adiabatico, in relazione a quello dell'atmosfera circostante. Inoltre la particella si espande riducendosi di densità, pertanto riceverà un'ulteriore spinta verso l'alto. Questa situazione atmosferica è instabile rispetto al moto verticale, poiché la spinta iniziale in una direzione determina un proseguimento e anzi un'ulteriore accelerazione nella stessa direzione, allontanando ulteriormente la particella dalla sua posizione iniziale. Questo tipo di atmosfera è anche detto di tipo convettivo. Nel caso contrario, cioè se  $T_A(z + dz) < T_{ATM}(z + dz)$ , la risalita della particella (più fredda e pesante dell'ambiente circostante) viene ostacolata e anzi la particella ritorna alla sua posizione di partenza. Il moto verticale è in tal modo soppresso e l'atmosfera in queste condizioni è detta stabile. Il tasso di decadimento (lapse

rate o  $dT/dz$ ) è utilizzato proprio per determinare il grado di stabilità dell'atmosfera.

### 1.2.3.3. Tasso di decadimento adiabatico

Per calcolare il tasso di decadimento adiabatico prendiamo in considerazione il sistema di figura 1.9



**Fig. 1.9** Ciclo termodinamico (Jacobs, 1999).

In questo ciclo termodinamico, una particella d'aria  $[T(z), P(z)]$  sale adiabaticamente da  $z$  a  $z + dz$ , successivamente viene compressa isotermicamente da  $z + dz$  a  $z$ , e infine riscaldata isobaricamente all'altezza  $z$ . Il ciclo consente alla particella di ritornare al suo stato iniziale attraverso queste tre semplici operazioni. In questo caso tramite l'Entalpia (H) possiamo derivare velocemente il tasso di decadimento adiabatico. Partendo dalla definizione di Entalpia

$$H = E + PV \quad (1.13)$$

Dove  $E$  è l'energia interna della particella. La variazione di entalpia in un processo come quello descritto è:

$$dH = dE + d(PV) = dW + dQ + d(PV) \quad (1.14)$$

dove  $dW = -PdV$  è il lavoro fatto sul sistema e  $dQ$  è il calore aggiunto al sistema. Risolvendo quindi si ottiene

$$dH = -PdV + dQ + PdV + VdP = dQ + VdP \quad (1.15)$$

Dal momento che nella prima (I) trasformazione adiabatica  $dQ = 0$  abbiamo che

$$dH_I = VdP. \quad (1.16)$$

Il secondo processo (II) invece è isoterma, per cui  $dE = 0$  (l'energia interna di un gas ideale è funzione solamente della sua temperatura) e  $d(PV) = 0$  (per un gas ideale), quindi  $dH_{II} = 0$

Per il processo isobarico III abbiamo

$$dH_{III} = dQ = mC_p(T(z) - T(z + dz)) = -mC_p dT \quad (1.17)$$

Dove  $m$  è la massa della particella d'aria e  $C_p$  è  $1.0 \times 10^3$  J/kg K è il calore specifico dell'aria a pressione costante. Per definizione del ciclo termodinamico in questione

$$dH_I + dH_{II} + dH_{III} = 0, \quad (1.18)$$

quindi

$$VdP = mC_p dt \quad (1.19)$$

Se ora prendiamo l'equazione 1.2, ponendo  $m = \rho V$ , possiamo ottenere il tasso di decadimento adiabatico, solitamente indicato con  $\Gamma$

$$\Gamma = -\frac{dT}{dz} = \frac{g}{C_p} = 9.8 \text{ K/km} \quad (1.20)$$

$\Gamma$  è quindi una costante indipendente dalle condizioni atmosferiche. Con  $\Gamma$  è possibile determinare la stabilità dell'atmosfera; infatti avremo:

$$-\frac{dT_{ATM}}{dz} > \Gamma \text{ instabile}$$

$$-\frac{dT_{ATM}}{dz} = \Gamma \text{ neutrale}$$

$$-\frac{dT_{ATM}}{dz} < \Gamma \text{ stabile}$$

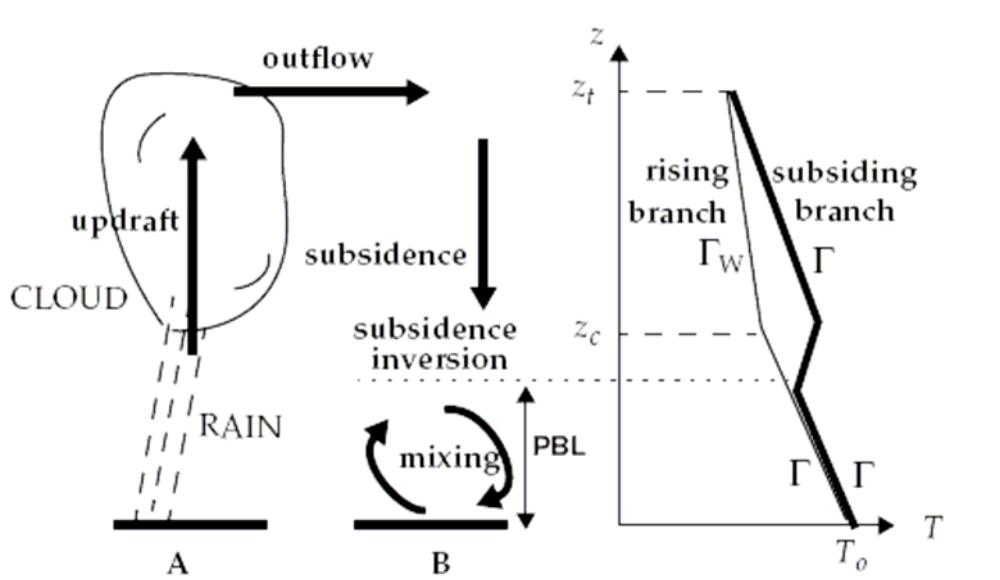
Tra tutte queste situazioni vi è anche il caso di una particolare stabilità che si ha quando la temperatura cresce con la quota ( $dT_{ATM}/dz > 0$ ), che identifica una inversione di temperatura.

#### 1.2.4. Calore latente rilasciato durante la formazione delle nubi

Le condizioni di tempo nuvoloso rappresentano l'unica eccezione alla costante  $\Gamma$ . La condensazione del vapore acqueo è un processo esotermico (rilascia calore). La formazione di una nube in una particella d'aria che risale, fornisce una sorgente interna di calore che compensa il raffreddamento dovuto alla risalita stessa e all'espansione, aumentandone la sua buoyancy. I moti di

galleggiamento all'interno di una nube vengono definiti come *convezione bagnata*. Il tasso di decadimento umido  $\Gamma_w$  varia tipicamente da 2 a 7 K/km in funzione del tasso di condensazione. Un'atmosfera con tasso di decadimento compreso tra quello bagnato e quello secco ( $\Gamma_w < -dT/dz < \Gamma$ ) è chiamata *condizionalmente instabile*, nel senso che è stabile, tranne per le particelle d'aria sature di vapore, e quindi pronte a condensare mentre salgono.

La formazione di una nube aumenta la stabilità dell'atmosfera circostante fornendo una sorgente di calore in quota (sebbene aumenti anche la sua spinta di galleggiamento). In figura 1.10 è rappresentata una particella che sta salendo dalla superficie in un'atmosfera instabile sopra la regione A. Questa particella si raffredderà seguendo il tasso di decadimento adiabatico secco,  $\Gamma$ , fino ad una certa altitudine  $z_c$  dove raggiunge il punto di saturazione e si forma la nube. A questo punto la particella continua a salire seguendo però il tasso di decadimento umido,  $\Gamma_w$ ; per semplicità il tasso di decadimento umido è considerato costante. A questo punto possono verificarsi delle precipitazioni che rimuovono l'aria condensata. La particella d'aria, inoltre, risale fino ad una quota massima, chiamata  $z_t$ . In questa regione l'atmosfera circostante è stabile (siamo in tropopausa) e la nube ha raggiunto la sua altezza massima. La particella d'aria, raggiunta la quota  $z_t$  ha già perso molta della sua acqua in precipitazioni.



**Fig. 1.10** Formazione di un'inversione di subsidenza. Il profilo di temperatura a destra è mostrato in grassetto per la parte discendente in regione B, in linea sottile invece la



*regione di risalita A. Per semplicità la regione A e B hanno la stessa temperatura superficiale. La colonna d'aria che si estende fino alla zona di inversione di subsidenza è detta Planetary Boundary Level (PBL) (Jacobs, 1999).*

I venti in alta quota trasportano in seguito la massa d'aria su una zona B dove può ridiscendere per conservazione dell'aria. Durante la discesa, l'aria, si riscalda seguendo il tasso adiabatico secco. Supponiamo che la zona A e la zona B abbiano alla superficie la stessa temperatura  $T_0$ . In questa situazione l'aria che ridiscende nella zona B risulta più calda rispetto a quella che risale dal suolo, dando vita ad una zona molto stabile in cui si manifesta una inversione di subsidenza, ovvero dove l'aria che ridiscende incontra l'aria che risale dal suolo per convezione. La stabilità creata costituisce una barriera molto forte. I moti di rimescolamento verticali sono confinati alla colonna atmosferica che si trova al di sotto di questa inversione. Essa viene chiamata Planetary Boundary Layer (PBL). Nelle zone urbane la persistenza di forti inversioni possono determinare un accrescimento delle sostanze inquinanti per diversi giorni dando luogo a episodi di pollution. In assenza di inversioni l'aria è libera di risalire durante il giorno e di ridiscendere durante il processo. La figura 1.10 rappresenta una zona che può essere grande alcuni km come anche tutta la cella tropicale di Hadley; in questo caso l'aria risale presso la ICTZ e subsiede nelle zone subtropicali ad alta pressione a circa  $30^\circ$  di latitudine. In questa zona se ci sono inversioni di una certa intensità, si possono verificare eventi di elevato inquinamento molto pericolosi. In questa zona risiedono città come Los Angeles, Mexico City, Athens and São Paulo.

### **1.2.5. Turbolenza**

Fino ad ora abbiamo descritto il ruolo della buoyancy nel guidare i moti verticali in atmosfera, ma senza quantificarne il trasporto. Abbiamo anche visto che durante una situazione di instabilità atmosferica l'aria è accelerata indifferentemente o verso il basso o verso l'alto. Questi moti verticali sono spesso caratterizzati da forte irregolarità nel flusso: essi vengono chiamati turbolenti.

### 1.2.5.1. Descrizione della Turbolenza

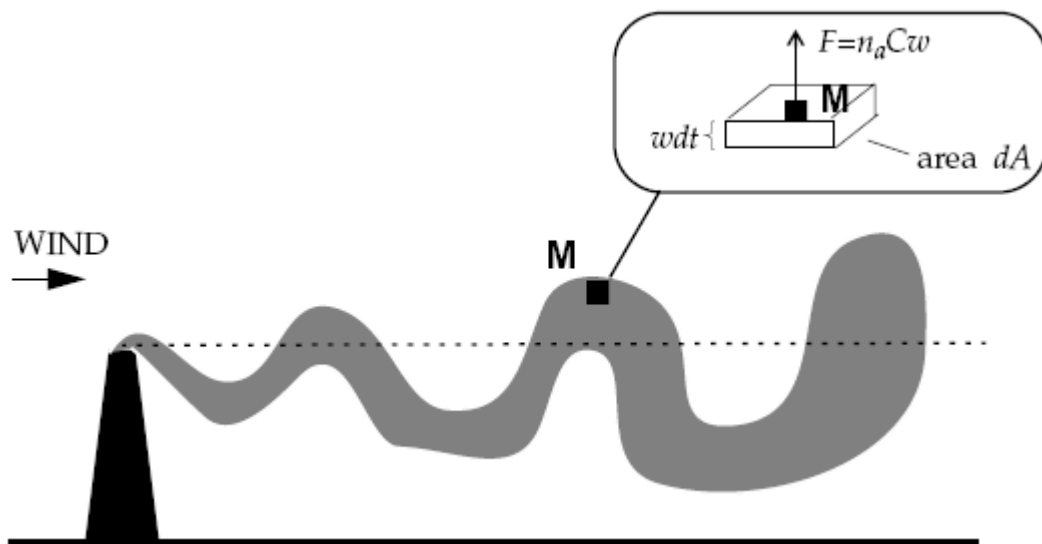
In generale possiamo considerare due situazioni limite per descrivere il moto di un fluido: il regime *laminare* e il regime *turbolento*. Il flusso laminare si ha quando il moto può essere considerato come lo scorrimento di strati infinitesimi gli uni sugli altri senza alcun tipo di rimescolamento. È caratterizzato da un moto stazionario (costante nel tempo), governato dalle forze viscosive. Di contro un flusso turbolento è caratterizzato da un moto irregolare e fluttuante. È governato dalle forze di inerzia, superiori in questo caso a quelle viscosive. Al suo interno sono presenti strutture vorticosive di grandezza e velocità differenti che rendono il flusso non predicibile nel tempo anche se il moto rimane deterministico; il moto è regolato dalle leggi del caos deterministico. Il numero di Reynolds ( $Re$ ) è un gruppo adimensionale usato in fluidodinamica, proporzionale al rapporto tra le forze d'inerzia e le forze viscosive e permette di valutare se il flusso di scorrimento di un fluido è in regime laminare (in corrispondenza del quale si hanno valori più bassi del numero di Reynolds) o turbolento (in corrispondenza del quale si hanno valori più elevati del parametro).

$$Re = \frac{UL}{\theta} \quad (1.21)$$

dove  $U$  è la velocità media del flusso,  $L$  è una lunghezza caratteristica che definisce la scala del flusso e  $\theta$  è la viscosità cinematica del fluido in esame ( $\theta = 1.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  per l'aria secca a 273K e 1atm). La transizione tra flusso laminare e turbolento si ha per numeri di Reynolds nel range di 1000 – 10000. I flussi in atmosfera sono generalmente turbolenti a causa dell'elevato valore di  $U$  e  $L$ . Un tipico esempio si può avere osservando la dispersione del fumo di una sigaretta o che esce da una ciminiera.

### 1.2.5.2. Flusso Turbolento

Consideriamo una ciminiera che sta scaricando un inquinante  $X$  come in figura 1.11. Vogliamo determinare il flusso verticale  $F$  di  $X$  in un qualsiasi punto  $M$  sottovento alla ciminiera. Il numero di molecole di  $X$  che attraversano orizzontalmente la superficie  $dA$  centrata su  $M$  durante il tempo  $dt$  è uguale a  $n_X w dt dA$  di molecole nell'elemento di volume  $w dt dA$ , dove  $w$  è il vento verticale misurato al punto  $M$  e  $n_X$  è la concentrazione di  $X$ .



**Fig. 1.11** Immagine istantanea del pennacchio rilasciato dalla ciminiera (Jacobs, 1999).

Il flusso  $F$  (molec  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) si ottiene normalizzando l'area e il tempo a 1:

$$F = \frac{n_x w dt dA}{dt dA} = n_x w = n_a C_x w \quad (1.22)$$

dove  $n_a$  è il numero di densità dell'aria e  $C_x$  (d'ora in avanti  $C$ ) è il mixing ratio di  $X$ . Da questa equazione è possibile quindi determinare il flusso verticale dell'inquinante  $X$  al punto  $M$  misurando in continuo  $C$  e  $w$ . Grazie alla natura turbolenta del flusso entrambe  $C$  e  $w$  presenteranno molte fluttuazioni, così come anche  $F$ . Essi presentano dei valori che per certi aspetti possono essere considerati random. Risulta interessante quindi concentrarci sui loro valori medi in un comodo intervallo  $\Delta t$  (tipicamente 1h). Indichiamo con  $\bar{C}$  e con  $\bar{w}$  il valore medio di  $C$  e  $w$  rispettivamente. Ricaviamo così un'espressione per la  $C(t)$  e la  $w(t)$ :

$$C(t) = \bar{C} + C'(t) \quad (1.23)$$

$$w(t) = \bar{w} + w'(t) \quad (1.24)$$

dove  $C'$  e  $w'$  sono le componenti fluttuanti del sistema. Per definizione  $\bar{C}'$  e  $\bar{w}'$  sono uguali a 0. Sostituendo si ottiene

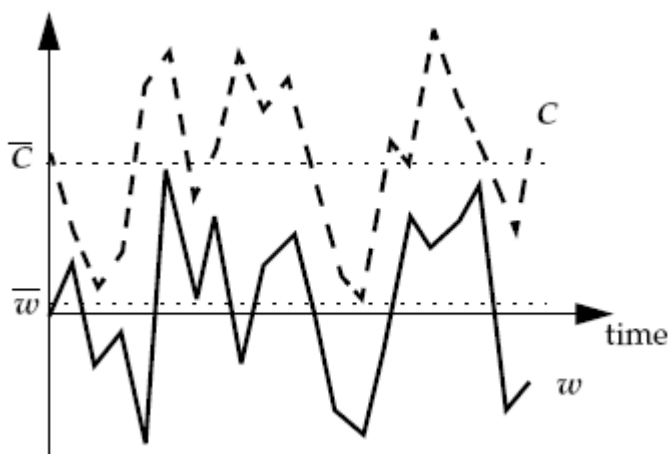
$$\begin{aligned}
\bar{F} &= n_a (\overline{\bar{C}\bar{w} + \bar{C}w' + C'\bar{w} + C'w'}) \\
&= n_a (\overline{\bar{C}\bar{w}} + \overline{\bar{C}w'} + \overline{C'\bar{w}} + \overline{C'w'}) \\
&= n_a (\overline{\bar{C}\bar{w}} + \overline{C'w'})
\end{aligned}
\tag{1.25}$$

Il primo termine a destra,  $F_A = n_a \overline{\bar{C}\bar{w}}$ , è il flusso medio avvertivo ed è governato dal moto verticale medio  $\bar{w}$ . Il secondo termine,  $F_T = n_a \overline{C'w'}$ , è invece il flusso turbolento, governato dalla covarianza tra C e w. Il vento medio w è generalmente inferiore come intensità, rispetto a w', perché la turbolenza atmosferica si applica ugualmente a moti diretti verso l'alto verso il basso. In troposfera quindi  $F_T$  domina rispetto a  $F_A$ .

La distinzione tra flusso avvertivo e flusso turbolento può essere estesa anche ai moti orizzontali. Il vento medio è di circa 1000 volte più intenso ed è meglio "organizzato" in modo che le  $F_A$  solitamente dominano sulle  $F_T$ , in un intervallo di tempo non troppo vasto (qualche giorno). L'utilizzo di misure ad alta frequenza di C e w per ottenere il flusso turbolento verticale viene spesso chiamato eddy-correlation, nel senso che viene operata una correlazione tra le componenti fluttuanti (eddy) di C e w.

### 1.2.5.3. Parametrizzazione della Turbolenza

La descrizione della turbolenza fin'ora è stata fatta in maniera molto empirica poiché di fatto non esiste una teoria della turbolenza descritta secondo la maniera "fondamentale". Tuttavia è necessaria una parametrizzazione efficace per i modelli di dispersione.



**Fig. 1.12** Serie temporale di C e W misurate in un punto fisso della ciminiera e loro valore medio  $\bar{C}$  e  $\bar{w}$  (Jacobs, 1999).

Consideriamo la solita ciminiera, il suo plume istantaneo mostra vistose fluttuazioni, ma se mediato nel tempo la struttura appare più smoothata. (figura xxx) In questa situazione è anche possibile individuare il centro medio della sezione del pennacchio, e un decremento della concentrazione dell'inquinante al suo interno man mano che ci si allontana dal suo centro, descrivendo una specie di gaussiana.

Dalla legge di Fick abbiamo:

$$F = -n_a D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1.26)$$

dove F è il flusso molecolare diffusivo e D è il coefficiente di diffusione molecolare. Definiamo per analogia il coefficiente empirico di diffusione turbolenta  $K_z$

$$\bar{F} = -n_a K_z \frac{\partial \bar{C}}{\partial z} \quad (1.27)$$

dove  $\bar{F}$  è ora il flusso turbolento e  $\bar{C}$  è la concentrazione media. Questa definisce empiricamente la parametrizzazione della diffusione turbolenta.

## 1.3. Dispersione degli effluenti di una ciminiera in atmosfera

### 1.3.1. Ciminiera

Una **ciminiera** è un sistema di evacuazione industriale di fumi, generalmente a valle di un ventilatore.

Essenzialmente si tratta di un elemento cilindrico, di diametro proporzionale alla portata dei fumi da trattare, e di altezza variabile (da poche decine di metri, al centinaio).

Le prime ciminiere industriali risalgono alla fine del XVIII secolo, ed erano inizialmente costruite in mattoni. I mattoni vennero poi abbandonati, e il materiale da costruzione per eccellenza delle ciminiere divenne il calcestruzzo.

I materiali di costruzione delle ciminiere sono vari: a basse temperature e fumi non particolarmente aggressivi chimicamente può essere impiegato l'acciaio dolce. Nel caso in cui si abbia a che fare con temperature elevate e

effluenti acidi (ovvero particolarmente aggressivi dal punto di vista chimico), si vengono impiegati mattoni refrattari per il rivestimento delle pareti interne.

Le ciminiere vengono impiegate essenzialmente per due motivi, uno legato alla sicurezza e uno all'economia del processo. Per quello che riguarda la sicurezza, gli effluenti gassosi (o fumi) che risalgono dalla ciminiera vengono disperdersi ad una certa quota dal terreno, in modo da minimizzare la concentrazione di inquinanti nei pressi dell'impianto, inoltre durante la loro risalita i fumi scambiano parte del loro contenuto termico con le pareti della struttura, raffreddandosi. Il secondo motivo è lo sfruttamento dell'effetto camino, vale a dire quel tiraggio supplementare legato alle differenze di densità tra i gas caldi in emissione e l'aria circostante, che permette di alleggerire il lavoro dei ventilatori o in alcuni casi di sostituirsi ad esso.

In prima approssimazione, assumendo che il peso molecolare dei gas effluenti sia uguale a quello dell'aria, e che le perdite di carico sia trascurabile e le pareti della ciminiera siano adiabatiche, è possibile stimare la portata uscente a causa dell'effetto camino  $Q$  dall'espressione seguente:

$$Q = CA \sqrt{2gH \frac{T_i - T_e}{T_i}} \quad (1.28)$$

in cui:

$Q$ : portata associata all'effetto camino,  $m^3/s$

$A$ : area media della sezione trasversale della ciminiera,  $m^2$

$C$ : coefficiente di scarico (in genere assunto pari a  $0,65 \div 0,70$ )

$g$ : costante di accelerazione gravitazionale (pari a circa  $9.807 m/s^2$ )

$H$ : altezza della ciminiera, [m]

$T_i$ : temperatura media all'interno della ciminiera, K

$T_e$ : temperatura dell'aria esterna, [K]

### 1.3.2. Dispersione gaussiana

L'equazione di base della dispersione si basa sul principio che la distribuzione della concentrazione in un pennacchio o in una nube in fase disperdente sia gaussiana.

L'equazione delle concentrazioni al livello del suolo da una sorgente puntiforme elevata (il tipico camino) è:

$$X_{(x,y,0)} = \frac{Q}{\pi \sigma_y \sigma_z \bar{u}} \exp \left[ \left( \frac{H^2}{2\sigma_z^2} \right) + \left( \frac{y^2}{2\sigma_y^2} \right) \right] \quad (1.32)$$

dove  $\chi$  = concentrazione (g/m<sup>3</sup>);

$Q$  = scarico dell'inquinante (g/s);

$\sigma_y$  e  $\sigma_z$  = deviazioni standard del pennacchio laterale e verticale;

$u$  = velocità del vento medio (m/s) a  $h$ , altezza del camino;

$H$  = altezza effettiva del camino (m)

Dall'equazione 1.32 ne derivano 2 più semplici delle quali una fornisce la concentrazione al suolo direttamente sottovento da una sorgente elevata ( $y=0$ ):

$$X_{(x,0,0)} = \frac{Q}{\pi \sigma_y \sigma_z \bar{u}} \exp \left[ - \left( \frac{H^2}{2\sigma_z^2} \right) \right] \quad (1.33)$$

Se invece la sorgente è a livello del suolo e sottovento si ha ( $h = y = 0$ ):

$$X_{(x,0,0)} = \frac{Q}{\pi \sigma_y \sigma_z \bar{u}} \quad (1.34)$$

I parametri che compaiono nei tre modelli sono: la quantità di inquinanti scaricati nell'unità di tempo ( $Q$ ), l'altezza effettiva del camino ( $H$ ), i coefficienti di dispersione  $\sigma_y$  e  $\sigma_z$  e, infine il vento medio  $u$ . A proposito di vento medio, poiché come noto il vento cambia velocità con la quota, si introduce il vento medio equivalente ( $W$ ) che è dato dall'equazione

$$W = \gamma (0.62 \sigma_z)^q \quad (1.35)$$

Dove l'esponente  $q$  varia fra 0.15 e 0.5

### 1.3.3. Dispersione da ciminiera

I parametri che condizionano e influenzano la dinamica e il comportamento degli effluenti provenienti da sorgenti continue (camini) sono di tre tipi:

1. relativi alla sorgente,
2. relativi alla meteorologia ambientale,
3. determinati dall'aspetto fisico ambientale.

Una distinzione più efficace ai nostri fini riguardo la sorgente tuttavia si riferisce ai parametri geometrici (o del camino) e parametri di esercizio. I primi sono:

1. altezza geometrica del camino
2. diametro del camino
3. configurazione della bocca di uscita.

I secondi invece sono:

1. velocità di uscita degli effluenti,
2. temperatura degli effluenti all'uscita,
3. densità dell'effluente.

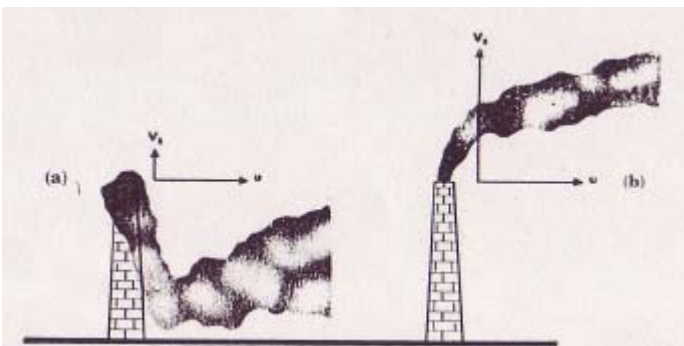
Per quanto riguarda i parametri meteorologici ambientali sono:

1. il gradiente termico verticale, ovvero le condizioni di stabilità dell'atmosfera,
2. l'intensità e la direzione del vento,
3. la struttura del vento,
4. lo shear del vento.

Altri parametri possono essere determinati dalla morfologia del territorio in cui si trova la ciminiera o dalla presenza di eventuali ostacoli. In generale ogni pennacchio può essere caratterizzato da parametri ben diversi che appare utile classificare in modo da avere un'analisi qualitativa e orientativa sul tipo forma che esso può assumere, sulla spinta verticale ecc.

#### 1.3.3.1. Parametri relativi alla sorgente

I parametri relativi alla sorgente, elencati prima, hanno la caratteristica di rimanere costanti nel tempo, occorre quindi conoscere le caratteristiche quali: altezza del camino, diametro della bocca interna al camino, configurazione (presenza di scudi per il downwash).



**Fig. 1.13** Esempio di comportamento dell'effluente nel caso che la velocità di uscita dei fumi sia: a) inferiore alla velocità del vento, b) superiore alla velocità del vento (Santomauro 1975)



Tra i parametri di esercizio, che variano notevolmente nel tempo, il primo è la velocità di uscita degli effluenti. Quando viene installata una ciminiera, parte dello studio ambientale da svolgere riguarda la conoscenza anemologica della zona. Essa consente di capire qual è il vento prevalente e a stimare la velocità di uscita dal camino necessaria a evitare fenomeni di downwash. Secondo l'esperienza acquisita sui modelli in galleria aerodinamica si è trovato che il rapporto  $V_s/u=1$  è critico per il downwash del camino, dove  $V_s$  è la velocità di uscita dell'effluente, e  $u$  è la velocità del vento.

Il secondo parametro di cui tenere conto è la temperatura degli effluenti all'uscita del camino. Solitamente sono molto più caldi dell'aria circostante alla bocca del camino; la differenza di temperatura che si ha va a vantaggio dell'effluente che, oltre alla sua quantità di moto dovuta all'uscita dal camino, riceve una ulteriore spinta verso l'alto, portando l'effluente ad altezze anche superiori a 1000m. Questo effetto si manifesta maggiormente, tanto inferiore è la temperatura esterna al camino. Salendo, il pennacchio diminuisce la sua temperatura interna a causa dell'immissione dall'esterno di aria più fredda a causa dei vortici turbolenti. La spinta dovuta alla temperatura e densità dell'effluente cessa nel momento in cui si raggiunge l'equilibrio termico tra l'effluente stesso e l'aria circostante. Un altro fattore che ne ostacola la risalita è il fatto che solitamente la densità dell'effluente è maggiore di quella dell'aria e pertanto il pennacchio avrebbe una componente nella sua quantità di moto verso il basso. In altre circostanze invece la spinta è così robusta, che gli effluenti possono forare gli strati di inversione e distendersi sopra di essi.

### **1.3.3.2. Parametri meteorologici e ambientali**

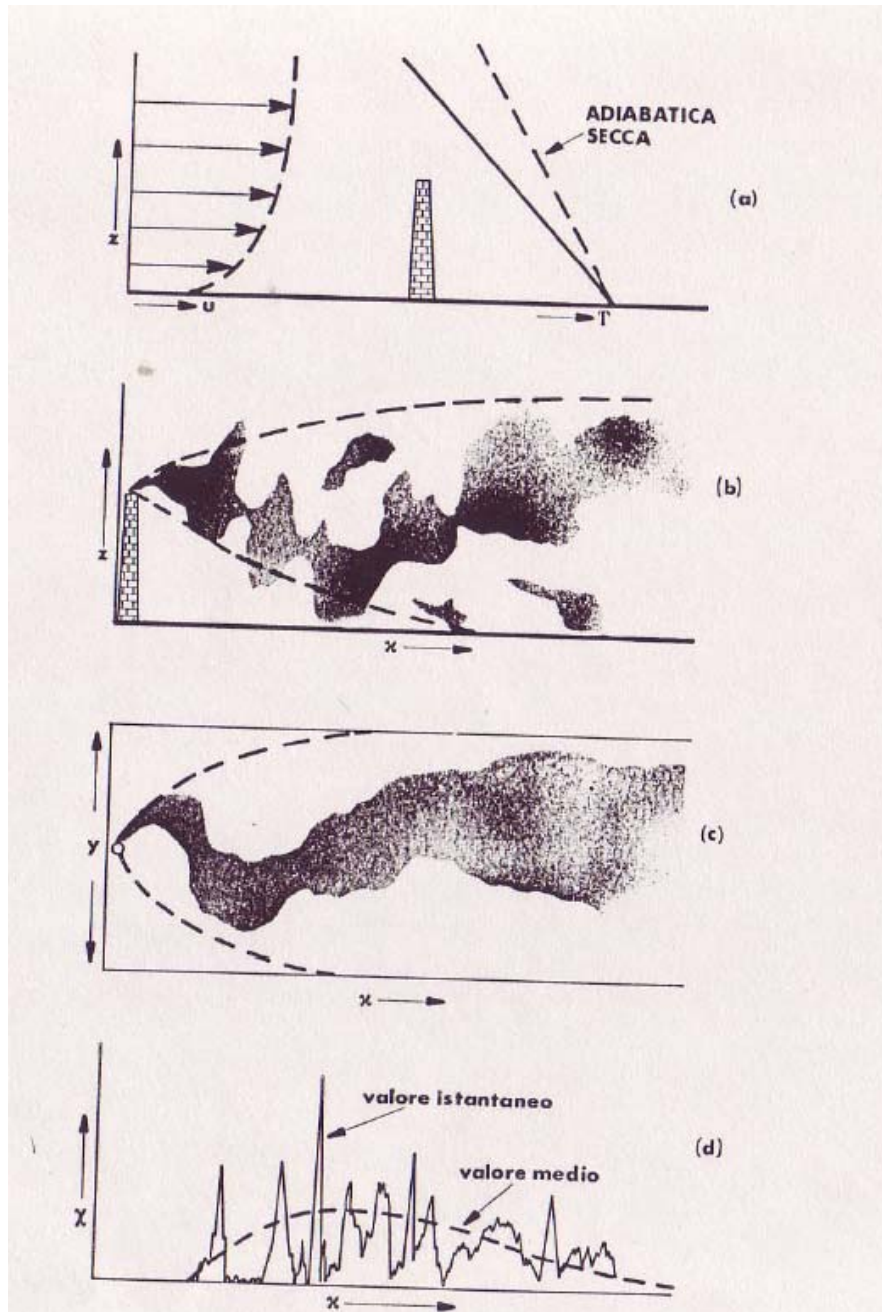
I parametri meteorologici che influenzano il comportamento del pennacchio in atmosfera sono, in ordine di importanza: l'intensità del vento, lo "shear", la turbolenza e il grado di stabilità atmosferica. Le condizioni di equilibrio (stabile, indifferente o instabile) in cui si trova la massa d'aria entro cui si sviluppa l'effluente, sono determinanti per studiare il comportamento atmosferico del pennacchio in funzione del gradiente termico. Inoltre l'effluente avrà un comportamento diverso in presenza di inversioni, sia che si trovino al di sotto

della bocca del camino, sia che si trovino al di sopra. Infine lo shear del vento ne determina lo sbandieramento.

Vedremo ora alcuni esempi di situazioni tipo.

### 1.3.3.3. Effluente in atmosfera notevolmente instabile

Noto con il nome anglo-americano di "looping", si ha quando il gradiente termico verticale è superadiabatico.



**Fig. 1.14** Comportamento di un effluente emesso in aria in equilibrio notevolmente instabile. Nello schema è riportato a) il profilo di temperatura e del vento, b) l'andamento del pennacchio, c) la proiezione orizzontale e d) l'andamento della concentrazione al suolo in funzione della distanza sottovento (Santomauro 2005) .

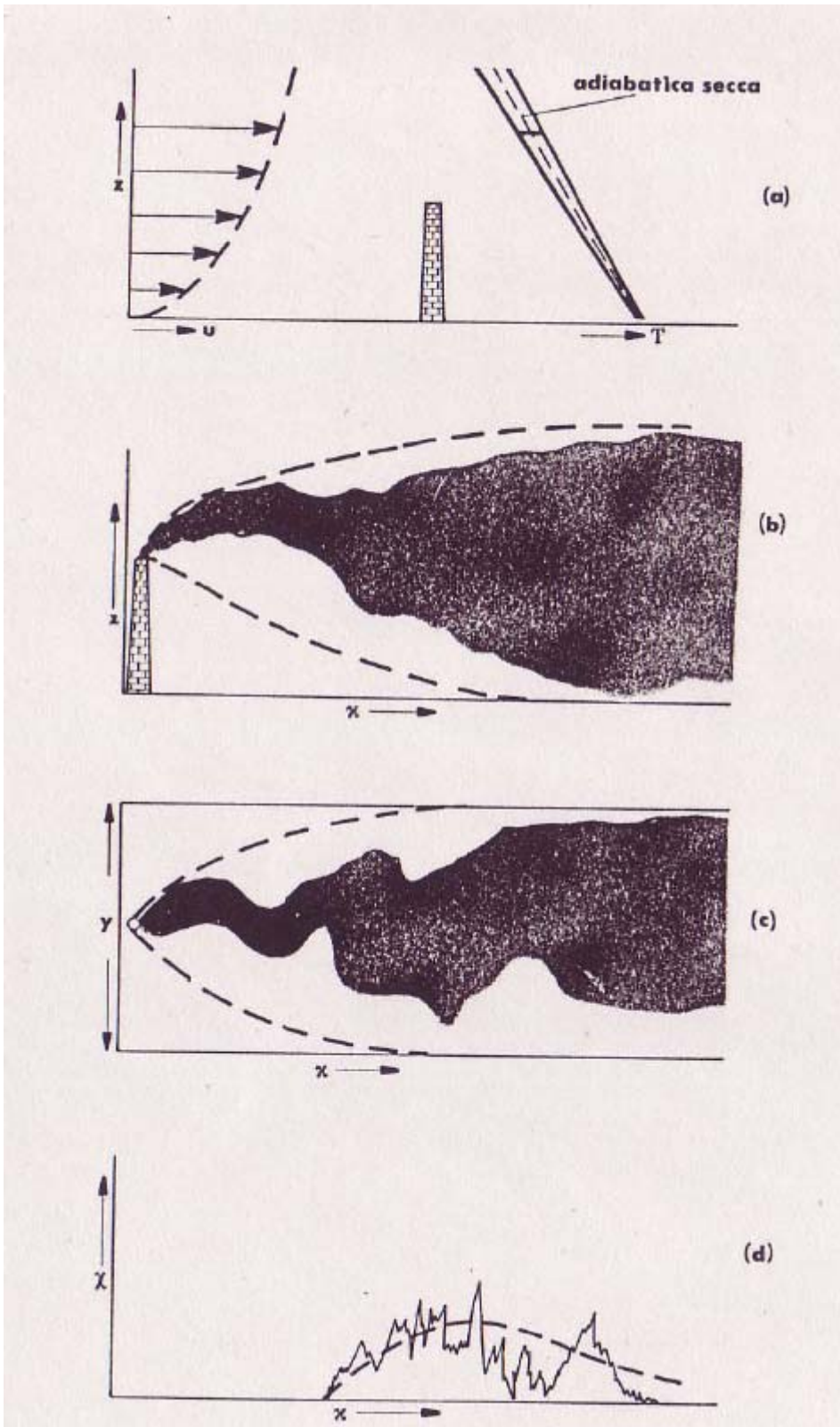
Tale situazione rappresenta una forte instabilità atmosferica. La velocità del vento, rappresentata in figura a, è crescente con la quota. Questo stato sviluppa moti turbolenti in senso sia verticale che orizzontale, tanto che l'effluente viene disperso in modo caotico e abbattuto al suolo anche a distanza ravvicinata al camino. La turbolenza orizzontale determina anche lo sbandieramento del pennacchio. Questo tipo di effluente si verifica alle nostre latitudini, nella tarda primavera, in estate e nella prima metà dell'autunno, durante le ore più calde della giornata e con cielo sereno.

#### **1.3.3.4. Effluente in atmosfera quasi neutrale**

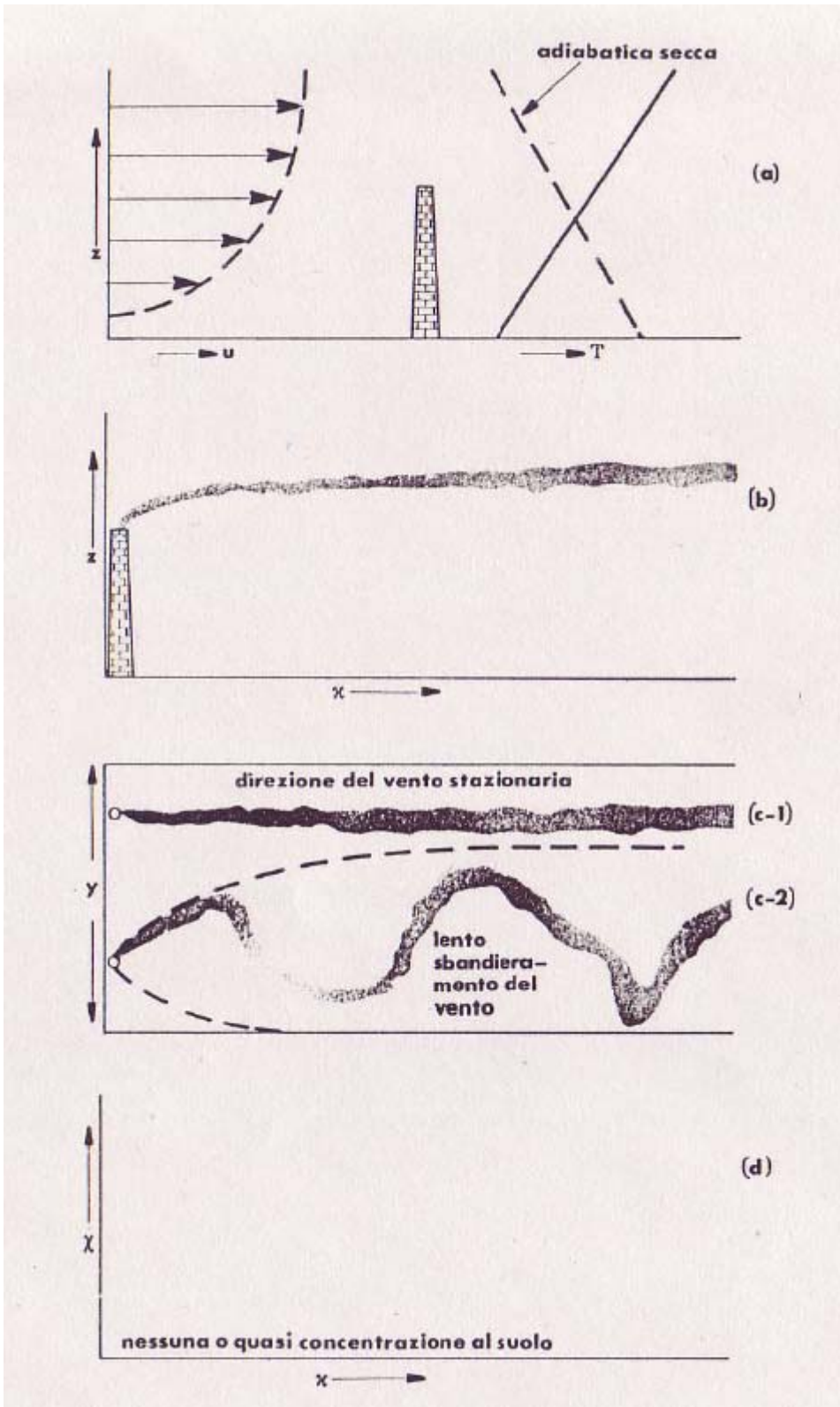
Questo tipo di comportamento è conosciuto con il nome di "coning" ed è caratterizzato dalla forma conica. Si verifica quando il gradiente termico verticale è pressoché quello adiabatico, che conferisce all'atmosfera un equilibrio neutrale. Il profilo del vento inoltre ha un andamento che cresce di intensità con la quota, partendo da 0 m/s al suolo. Questa situazione determina movimenti organizzati e regolari del pennacchio, mantenendolo molto compatto e facendolo abbattere al suolo ad una distanza maggiore rispetto al caso precedente. Questa situazione si verifica in presenza di cielo coperto o nuvoloso, in presenza di moderate velocità del vento e prevalentemente in zone umide.

#### **1.3.3.5. Effluente in atmosfera stabile**

Il termine con cui si indica questo tipo di pennacchio è "fannig" e si ha quando il gradiente termico verticale è subadiabatico. L'atmosfera in questo caso è in equilibrio stabile, e il profilo verticale della velocità del vento comincia ad acquistare una propria configurazione ad una certa altezza dal suolo. Poiché in linea di massima la componente verticale del vento è molto piccola lo spessore dell'effluente rimane molto limitato anche su lunghe distanze. La dispersione orizzontale, in questi casi, può variare di molto a seconda che ci si trovi in una situazione stazionaria o variabile. Questo tipo di effluente si verifica con cielo coperto da uno strato di nubi sottili alte o medie oppure nelle giornate nebbiose tipiche della Valpadana durante il semestre freddo.



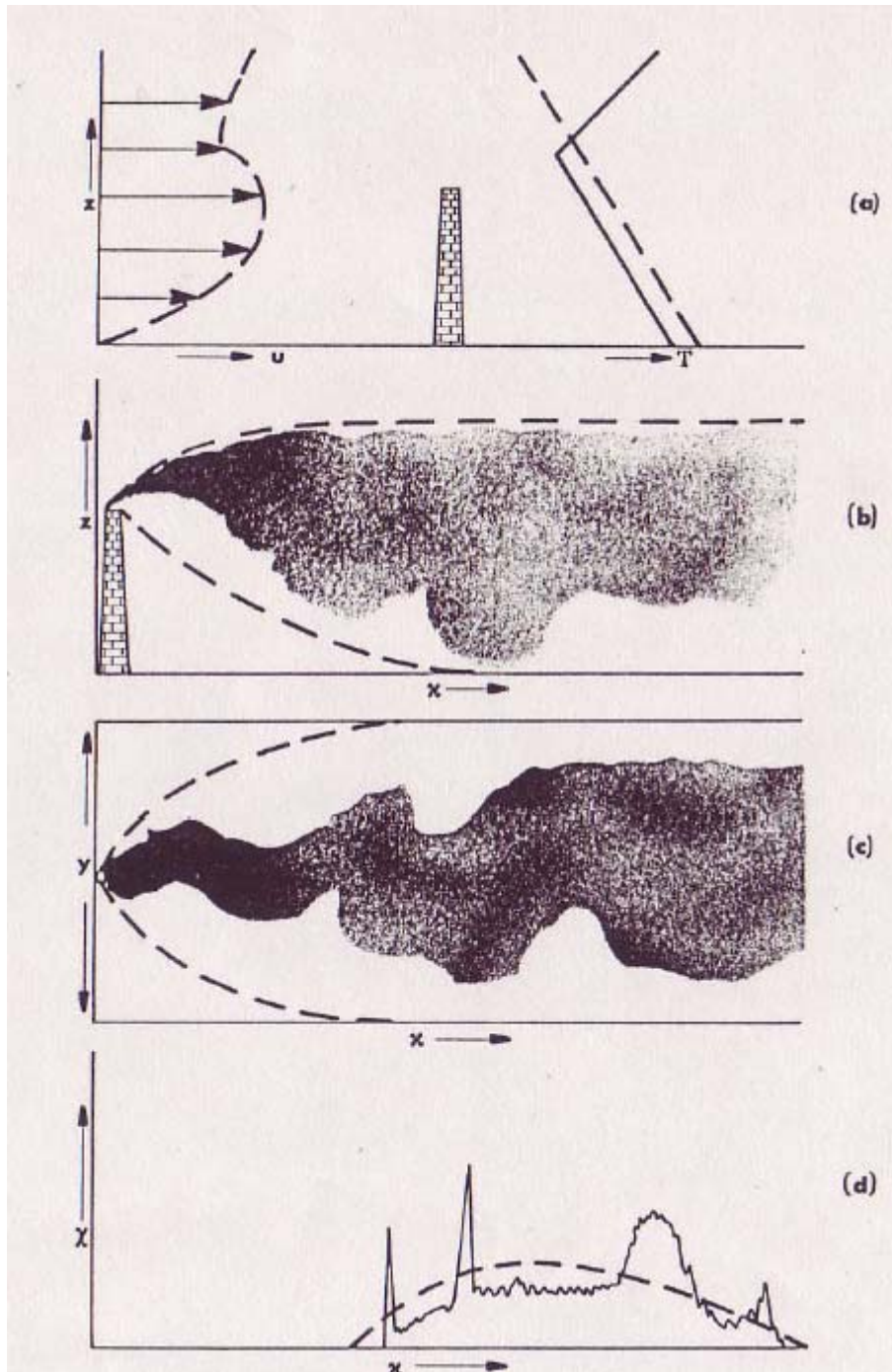
**Fig. 1.15** Comportamento di un effluente emesso in aria in equilibrio quasi neutro (Santomauro 1975).



**Fig. 1.16** *Comportamento di un effluente emesso in aria in equilibrio stabile (Santomauro 1975).*

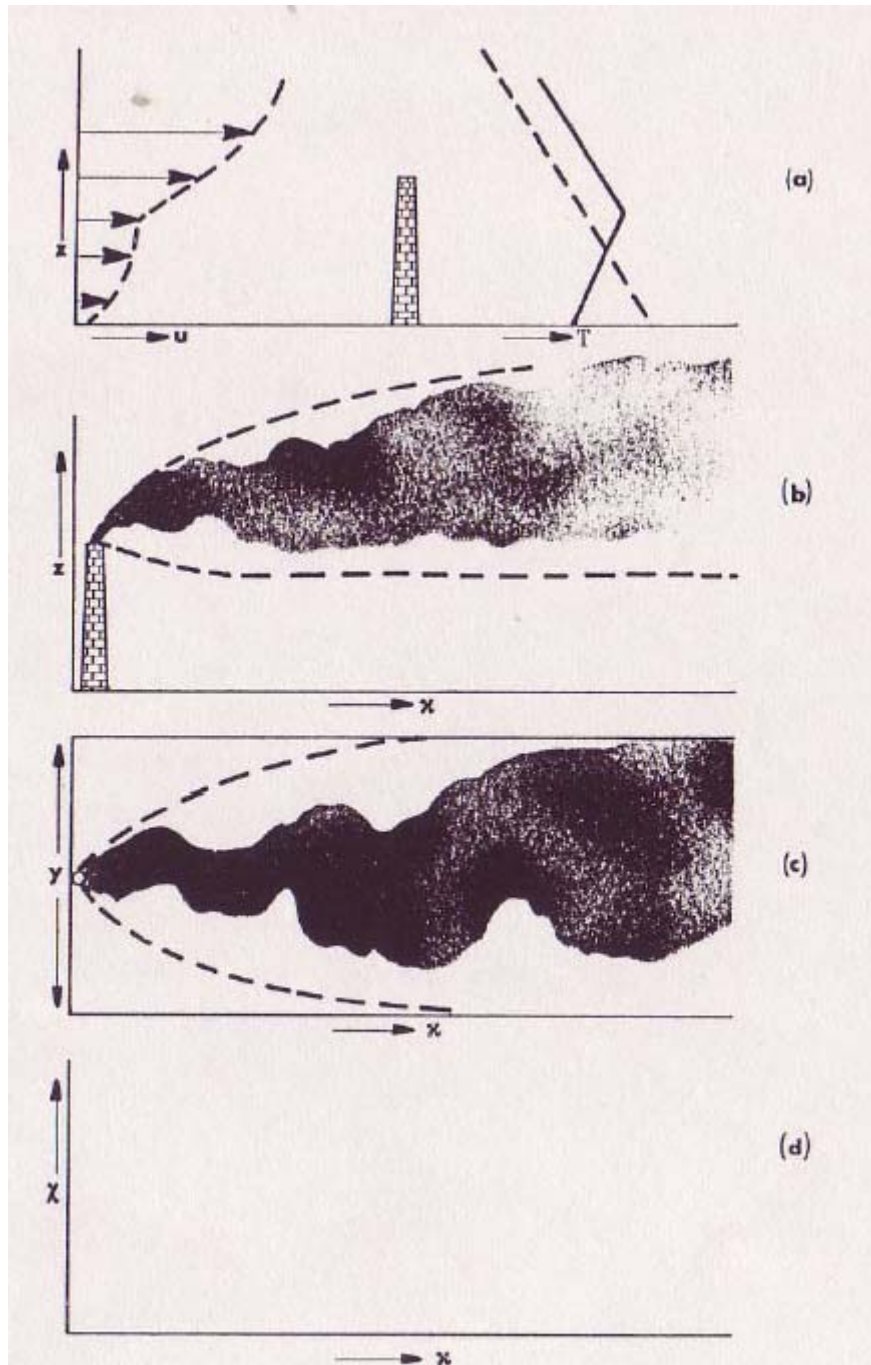
### 1.3.3.6. Strato di inversione sopra la sorgente

Questo tipo di comportamento è noto con il nome di "fumigation" e si ha quando il gradiente termico verticale si mantiene pressoché adiabatico fino ad una certa quota al di sopra della bocca del camino, e poi diventa subadiabatico; si ha quindi un'inversione termica ad una quota superiore all'altezza del camino.



**Fig. 1.17** *Comportamento di un effluente in presenza di uno strato di inversione sopra la sorgente (Santomauro 1975).*

In questo caso l'intensità del vento aumenta progressivamente dal suolo con l'altezza fino in prossimità dell'inversione, dove si registra una diminuzione con successivamente un ulteriore aumento in funzione della quota. Questo tipo di equilibrio determina moti organizzati su piccoli vortici nella porzione dell'atmosfera al di sotto dell'inversione e moti quasi laminari nella parte superiore. Il fumo incontra quindi uno strato a forte stabilità e quindi rimane intrappolato espandendosi verso il suolo.



**Fig. 1.18** *Comportamento di un effluente in presenza di uno strato di inversione sotto la sorgente.*

Questo tipo di effluente si verifica qualche ora dopo il sorgere del sole, cioè a dire quando l'inversione da radiazione esistente comincia a dissiparsi ed è lentamente rimpiazzata da uno strato neutrale o instabile. Inoltre, queste situazioni sono favorite dalla brezza di mare.

#### **1.3.3.7. Strato di inversione sotto la sorgente**

Questo tipo di comportamento è noto con il nome di "lofting" e si verifica quando il gradiente termico verticale è subadiabatico fino ad una certa quota, comunque inferiore all'altezza della ciminiera, per poi divenire adiabatico e il profilo verticale del vento è abbastanza irregolare.

L'effluente in questo caso scorre lungo la base superiore dello strato di inversione, senza però abbattersi al suolo appunto perché incontra uno strato d'aria fortemente stabile che fa da scudo al suolo sottostante. Le condizioni di lofting si verificano soprattutto nelle ore prossime al tramonto e la durata dipende dall'intensità dello strato di inversione e dall'altezza del camino.

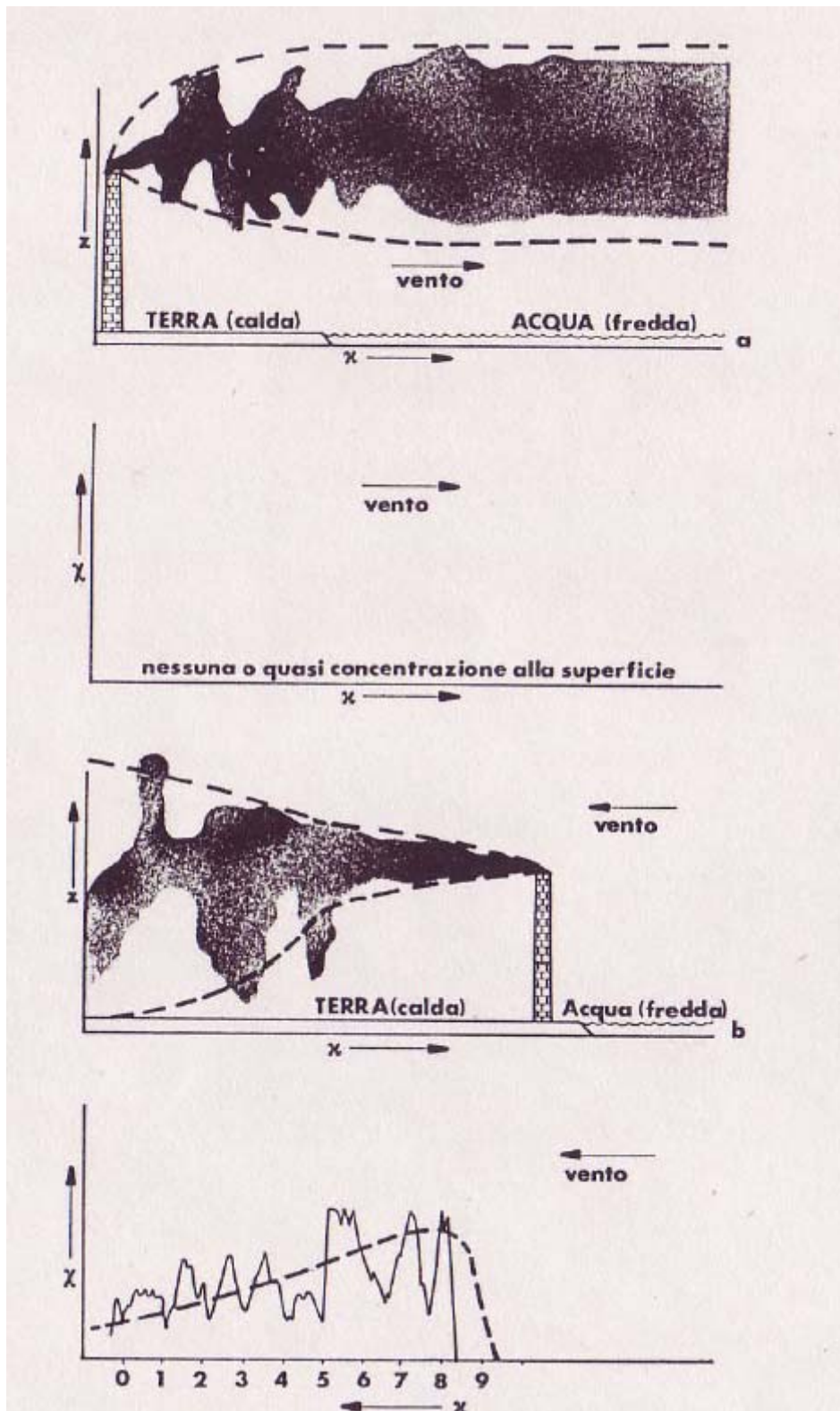
#### **1.3.3.8. Shear del vento**

Per "shear" del vento si intende una variazione repentina della velocità o della direzione del vento o entrambe. In questa situazione il pennacchio si distribuisce lungo le traiettorie determinate dal vento e si disperde lungo queste direzioni. Si ha una diluizione del pennacchio che riduce la sua concentrazione.

#### **1.3.3.9. Influenza dell'orografia e dell'aspetto fisico del terreno**

È difficilissimo trattare l'argomento delle influenze orografiche sulla configurazione geometrica del pennacchio, in modo particolare perché non esiste una situazione tipo che sia onnicomprensiva dei diversi effetti che si possono osservare. Infatti la presenza sulla superficie di alcuni ostacoli cambia la direzione del pennacchio in maniera imprevedibile: possono infatti determinare variazioni di temperatura o pressione nell'atmosfera che dipendono da diversi fattori che non sono isolabili e classificabili. Anche nel caso più semplice in cui non vi siano ostacoli come una spiaggia o la superficie del mare il comportamento del pennacchio tende a diversificarsi.





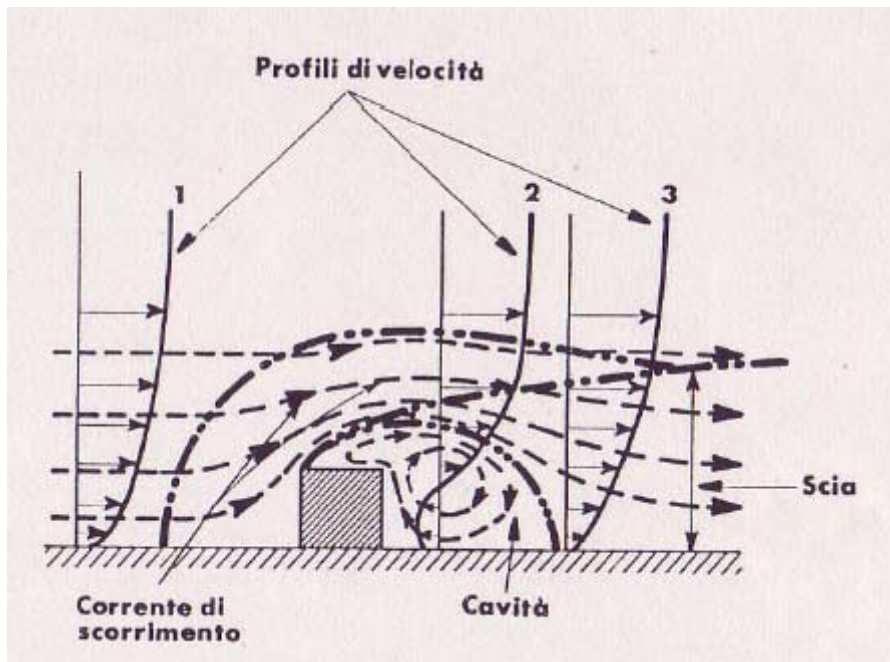
**Fig. 1.19** Dispersion di un effluente da una sorgente situata sulla linea di costa a) nel caso che il vento soffi da terra, b) o dalla superficie liquida.

Gli esempi riportati in figura 1.19 aiutano a capire quali sono gli aspetti importanti da considerare nel precedente caso. Prendiamo infatti il primo in cui il

vento proviene da terra ed è diretto verso il mare. Passando da una regione instabile ad una stabile ed essendo nell'esempio l'acqua più fredda rispetto alla terra si ha una diminuzione della turbolenza associata ad una diminuzione del flusso di calore proveniente dal basso. Nel caso contrario, invece, il vento proviene dalla direzione opposta e quindi si dirige in zone meno stabili, come nel caso di una brezza di mare, in cui il l'aria, a causa dei moti convettivi che avvengono nella superficie riscaldata della terra, comincia ad essere instabile. Il pennacchio quindi tenderà a salire fintanto che è contenuto nello strato di inversione che separa la brezza dalla controbrezza. Veniamo ora al caso in cui ci si trovi in una vallata con vento trasversale. In questo caso le linee di corrente seguono il profilo della vallata e il pennacchio tenderà a disperdersi in largo su tutta la vallata. Vi sono altre influenze che possono determinare in modo quasi prevedibile la dispersione del pennacchio di un camino: effetti topografici, la presenza di aree urbane, ecc. Tali situazioni non riguardano nello specifico l'argomento di questa tesi, che verranno trattati in seguito. Tali situazioni diventano fondamentali quando si vuole quantificare il contenuto di gas nel pennacchio di ciminiere ferme, vicino a zone come quelle appena elencate, oppure in movimento, magari sull'acqua come grandi navi da crociera. In quest'ambito abbiamo diverse situazioni mescolate: la presenza di superfici lisce e fredde come il mare della laguna, urbanizzate come le zone a ridosso del mare.

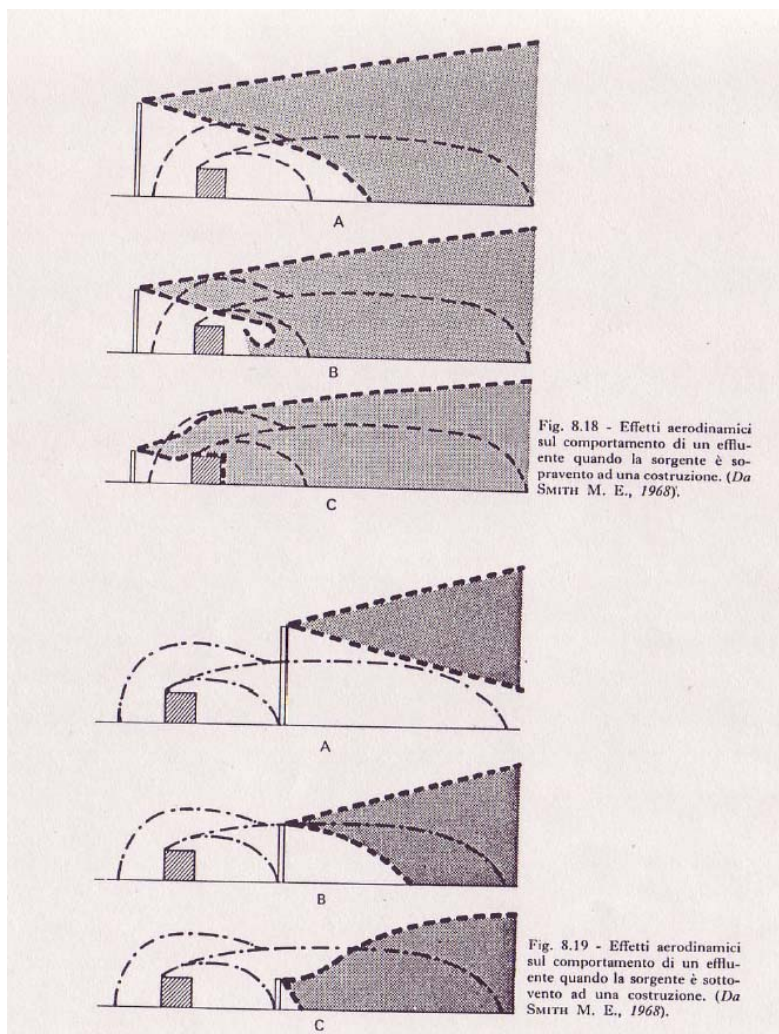
Oltre all'orografia e all'aspetto fisico del terreno si possono anche considerare gli effetti dovuti alla topografia e alla presenza di aree urbane.

Per trattare il primo caso, premettendo che la complessità e diversità di tutte le situazioni possibili non può essere trattata in maniera generale, si considerano le zone caratteristiche del flusso d'aria intorno ad una costruzione cubica, orientata con una parete normale alla direzione del vento.



**Fig. 1.20** *Flusso medio intorno ad un edificio di forma cubica.*

In figura 1.20 possiamo vedere quali sono in base ai profili di velocità da 1 a 3. Nel centro della figura la costruzione determina una perturbazione nel flusso, la cui caratteristica principale è la scia notevolmente turbolenta. Nella parte sopravento della scia, adiacente al suolo e alle pareti sottovento e il tetto della costruzione, esiste una regione di forma più o meno ellittica chiamata cavità, il cui flusso medio assume la forma toroidale e il suo asse passa laddove il profilo di velocità inverte la sua direzione; questa corrente ellittica si sposta nella direzione di quella generale di fondo nella parte superiore al proprio asse e opposta alla corrente di fondo nella parte inferiore. La direzione del vento, in questo caso ortogonale alla superficie sopravento, può assumere direzioni diverse, colpendo pertanto la costruzione ad angoli diversi rispetto al precedente caso. In generale le dimensioni della cavità aumentano proporzionalmente all'area frontale della costruzione presentata al vento. Inoltre si osserva che per le costruzioni tondeggianti o comunque prive di spigoli vivi l'ampiezza della zona di scorrimento e della scia è inferiore a quella di una costruzione a spigoli acuti. Un effluente rilasciato oltre la zona della corrente di scorrimento e della scia, non sarà influenzato dalla presenza della costruzione; non è lo stesso invece, se viene emesso nella zona di scorrimento e della scia.



**Fig. 1.21** Effetti aerodinamici sul comportamento di un effluente quando la sorgente è sopravento (sopra) o sottovento (sotto).

In figura 1.21 si possono osservare due situazioni con la ciminiera rispettivamente sopravento e sottovento. Nel primo caso, in presenza di un alto camino l'effluente emesso, nella sua parte superiore, sorpassa la zona di scorrimento; la sua parte inferiore, invece, per fenomeni di turbolenza presenti può superare o meno la zona di scia e se la supera la diffusione sottovento diventa più rapida nella parte inferiore. Nel secondo caso invece, emetterà il suo effluente nella zona di scia, al di fuori della cavità, ma si avranno ugualmente forti concentrazioni al suolo. Se il camino si trova al di sopra della costruzione sarà più efficace nel superare la cavità e la scia tanto più sarà in alto la bocca del camino.

Infine veniamo al caso di ciminiere che rilasciano il loro effluente laddove vi è un agglomerato urbano. Questa situazione riguarda sia le navi che rilasciano i loro

fumi negli ambienti portuali o lagunari (come a Venezia) in vicinanza di abitazioni, sia i camini di tutte le abitazioni di una città. La più vistosa influenza sull'effluente che interessa l'abitato stesso cittadino è quella dovuta all "isola di calore" urbana. Essa è prodotta dal volume di emissioni di calore determinate dal consumo di combustibili e dal calore immagazzinato dalle costruzioni e nelle strade che riscalda l'area urbana più della campagna circostante. Questo effetto lo si vede più facilmente di notte quando le osservazioni indicano che l'inversione al suolo nelle grandi aree metropolitane è piuttosto rara. L'effetto sull'effluente proveniente da un camino situato nell'area urbana è quello di aumentare la dispersione verticale. Un effluente che, invece, entra nell'area urbana da un camino situato nelle adiacenze extraurbane sembra che si mescoli rapidamente nella verticale. In generale quindi l'effetto è lo stesso, solamente che nel caso del camino in area urbana le concentrazioni al suolo sono molto più elevate a causa di una maggiore diffusione.

#### **1.3.4. Condensa e fumigazione**

In condizioni di tempo umido e basse temperature l'umidità presente nei fumi sotto forma di vapore condensa immediatamente all'uscita del camino, formando un pennacchio bianco visibile da lontano. Al fine di evitare la formazione della nuvola bianca nell'impianto di condensazione viene miscelata con i fumi una parte della quantità di aria calda prodotta nel processo di condensazione stesso, abbassandone l'umidità relativa e rendendo così i fumi secchi. Fino a temperature esterne di meno 10 gradi Celsius è possibile eliminare completamente il pennacchio di vapore.

I fumi che fuoriescono dal camino vengono controllati continuamente e i relativi parametri vengono registrati e messi a disposizione delle autorità per la tutela ambientale. La condensa del pennacchio è importante sotto diversi aspetti: da un punto di vista chimico, poiché alcune reazioni all'interno del pennacchio portano alla formazione di acidi che successivamente ricadono al suolo; fisico, poiché anche le proprietà dinamiche subiscono delle variazioni in base alla fase in cui si trovano le particelle al suo interno. Infine da un punto di vista sanitario, poiché gli inquinanti emessi influiscono sulla salute delle persone circostanti.

### 1.3.5. Modelli di dispersione per la descrizione di un pennacchio

Prima di passare alla presentazione dei principali modelli di dispersione dei pennacchi è utile definire alcune grandezze : si definisce infatti innalzamento del pennacchio che si indica con  $\Delta h$ , sommato all'altezza di costruzione sul suolo della sorgente,  $h$ , fornisce quella che comunemente si definisce come altezza effettiva della sorgente  $H$ .

$$H = h + \Delta h \quad (1.36)$$

I modelli matematici, anche se sarebbe meglio dire previsionistici, si dividono in due grandi categorie: dinamici e statistici. Appartengono al primo tipo quei modelli che permettono il calcolo per uno o più punti, in un determinato istante, della concentrazione dell'effluente a partire da una o più sorgenti, sempre che siano note la potenzialità della sorgente e i parametri della dispersione. Del secondo tipo invece fanno parte quei modelli in cui le caratteristiche statistiche della concentrazione si riconoscono dall'emissione permanente di prodotti inquinanti derivanti da una o più sorgenti. Pertanto un modello matematico non è altro che un'equazione o una espressione matematica che esprime una relazione tra la concentrazione e la dose (cioè la concentrazione integrata nel tempo) in uno o più posti, e l'intensità e le condizioni di emissione della sorgente (o delle sorgenti) di inquinamento, nonché i fattori chimici e fisici che influenzano su questa concentrazione durante il trasporto degli effluenti.

In molti testi che trattano l'argomento (Fuquay J. J., 1957), vengono distinte tre fasi nel processo di trasporto e diffusioni degli effluenti.

Fase aerodinamica, nella quale si hanno moti turbolenti, meccanici e termici, dovuti all'effetto del terreno, delle costruzioni che sono alla base del camino e del camino stesso; i parametri più importanti sono la geometria delle strutture, la direzione e la velocità del vento.

Fase degli effetti di spinta e del getto, nella quale giocano un ruolo di capitale importanza i parametri del camino (velocità e densità e volume di emissione degli effluenti) e i parametri meteorologici (velocità del vento, profilo verticale della densità dell'aria, turbolenza atmosferica e la variazione della direzione del vento con l'altezza o shear del vento).

Fase della dispersione o diluizione meteorologica, cioè diffusione degli inquinanti per mezzo della turbolenza naturale dell'atmosfera dipendente dalla velocità e dallo shear del vento, dal profilo verticale della densità e della turbolenza atmosferica; questi fattori a loro volta dipendono notevolmente dal bilancio termico ed energetico dei bassi strati atmosferici.

Nonostante questa suddivisione sia abbastanza completa ai fini pratici questa trattazione è molto complessa. Di conseguenza, l'approssimazione matematica della dispersione dell'effluente (perché di approssimazione si tratta) si serve di due semplificazioni. Il primo è che si può artificialmente dividere il processo di dispersione in sezioni nelle quali dominano certi fattori; il secondo è che entro queste sezioni si devono assumere certe variabili come costanti o insignificanti per eseguire un trattamento matematico.

Il primo aspetto che interessa la trattazione dei modelli è sicuramente la risalita dell'effluente. Tali modelli possono essere classificati come segue:

modelli empirici, quando sono dedotti sperimentalmente dalla osservazione diretta del comportamento degli effluenti o da quelle simulate di emissioni in gallerie aerodinamiche;

modelli semiempirici, cioè impostati teoricamente ma con calcolo sperimentale dei coefficienti; in altri termini, quando il modello fisico preso a base della trattazione analitica è così semplificato che la formulazione a cui si perviene deve essere corretta con coefficienti sperimentali elaborati con il metodo dei minimi quadrati;

modelli teorici, quando il modello fisico preso a base del calcolo è abbastanza aderente alla realtà; questi modelli hanno nella pratica un campo di applicazione limitato che deve essere quindi indicato insieme alla formula finale.

Le equazioni che forniscono  $\Delta h$  sono abbastanza numerose e tuttavia sono valide in alcune limitate situazioni tipo. Si presentano ora alcuni di questi modelli trattando più approfonditamente quelli più utilizzati.

Modello di Bosanquet, Carey e Halton (1950)

Esso si basa su uno sviluppo teorico, facendo uso di costanti ricavate sperimentalmente. Le quantità di moto relative alla salita dell'effluente ( $\Delta h_v$ ) ed alla spinta ( $\Delta h_b$ ) sono calcolate separatamente, in funzione della distanza

sottovento della sorgente, ed addizionate tra loro per ottenere la salita totale dell'effluente:

$$\Delta h = \Delta h_v + \Delta h_b \quad (1.37)$$

Tuttavia questa relazione non è rigorosamente valida, in quanto le equazioni non sono lineari. Comunque, per una atmosfera in equilibrio neutrale e per  $x > 2 \Delta h_{v \text{ MAX}}$  :

$$\Delta h_v = \Delta h_{v \text{ MAX}} \left( 1 - 0.8 \frac{\Delta h_{v \text{ MAX}}}{x} \right) \quad (1.38)$$

dove:

$$\Delta h_{v \text{ MAX}} = \frac{4.77}{1 + 0.43 \frac{u}{v_s}} \frac{\sqrt{Q_1 v_s}}{u}, \quad \Delta h_b = \frac{6.37g Q_{v1} \Delta T_1 Z}{u^3 T_1}, \quad X = \frac{ux}{3.57 \sqrt{Q_{v1} v_s}} \quad (1.39)$$

quando  $u^2 > \left( \frac{\Delta T_1 g}{T_1} \right) \left( \frac{Q_{v1}}{v_s} \right)$  e X e Z sono correlate come nel grafico sottostante

dove:

Tale modello può essere inoltre utilizzato per altri casi di stabilità per brevi distanze sottovento così come nei calcoli delle polveri.

$$\Delta h_{v \text{ MAX}} = \frac{4.77}{1 + 0.43 \frac{u}{v_s}} \frac{\sqrt{Q_1 v_s}}{u} + \frac{6.37g Q_{v1} \Delta T_1}{u^3 T_1} \left( \log_e Y^2 + \frac{2}{Y} - 2 \right) \quad (1.40)$$

dove:

$$Y = \frac{u^2}{\sqrt{\sqrt{Q_{v1} v_s}}} \left( 0.43 \sqrt{\frac{T_1}{g(d\theta/dz)}} - 0.28 \frac{v_s}{g} \frac{T_1}{\Delta T_1} \right) + 1 \quad (1.41)$$

### Modello di Holland-Stumke II (1953-63)

È un modello di impostazione empirica dedotto da osservazioni condotte su grandi sorgenti (diametro dei camini da 1.7 a 4.3 m e temperatura degli effluenti all'uscita del camino da 82° a 104°C) Esso è di forma analitica e fornisce l'altezza dell'asse centrale dell'effluente, in atmosfera in equilibrio neutro, quando il pennacchio sia orizzontale:

$$\Delta h = \frac{v_s d}{u} \left( 1.5 + 2.68 \times 10^{-3} p \frac{T_s - T_a}{T_s} d \right) \quad (1.42)$$



Nel caso in cui al posto di  $(T_s - T_a/T_s)$  si voglia usare la quantità di calore emesso si ha:

$$\Delta h = \frac{v_s d}{u} (1.5 + 4 \times 10^{-5} Q_h) \quad (1.43)$$

Per atmosfere instabili:  $\Delta h_{(i)} = 1.15 \Delta h$ .

Per atmosfere stabili:  $\Delta h_{(s)} = 0.85 \Delta h$ .

Il modello non viene applicato entro le prime centinaia di metri, tuttavia risulta essere uno dei modelli di maggiore successo.

Modello di Davidson-Bryant

Questo è un modello di impostazione semiempirica formulato analiticamente. Fornisce dell'asse centrale dell'effluente per un'atmosfera in equilibrio neutro, allorché l'asse centrale del pennacchio abbia una pendenza inferiore al 10%:

$$\Delta h = \left( \frac{v_s}{u} \right)^{1.4} d \left( 1 + \frac{\Delta T}{T_s} \right) \quad (1.44)$$

Questo modello si applica a camini la cui altezza di costruzione sia moderata o grande. Trova vasta applicazione nei calcoli preventivi per i camini delle centrali nucleari.

Modello di Bosanquet (1957)

Anche questo modello è di derivazione semiempirica e formulato analiticamente. Fornisce sia l'altezza massima, per condizioni ambientali neutre, sia l'altezza dell'altezza dell'effluente in funzione della distanza sottovento al camino per condizioni stabili. Per altezza massima in questo caso si intendono i punti dove l'emissione non ha più effetto. Si distinguono 2 casi:

l'effluente proveniente dal camino ha, al punto di emissione la stessa densità dell'aria ambiente (fumi freddi). In questo caso se il rapporto tra la velocità di uscita dei gas e la velocità del vento è maggiore di 0.48, si ha:

$$\Delta h = 3.14 d \frac{v_s}{u} \left\{ 1.31 - \frac{0.615}{\left[ \left( \frac{v_s}{u} \right)^2 + 0.57 \right]^{1/2}} \right\} \quad (1.45)$$

se invece il rapporto tra la velocità di uscita dei gas e la velocità del vento è minore di 0.48 si ha

$$\Delta h = 2.83d \left( \frac{v_s}{u} \right)^{1.5} \quad (1.46)$$

l'effluente proveniente dal camino ha, al punto di emissione, una densità inferiore a quella dell'aria ambiente (fumi caldi); in questo caso si ha:

$$\Delta h = Au \left\{ f_I(X) + f_{II}(X_0) - \frac{0.615x_0^{1/2}}{\left[ \left( \frac{v_s}{u} \right)^2 + 0.57 \right]^{1/2}} \right\} \quad (1.47)$$

dove i valori di  $f_I$  e  $f_{II}$  si ricavano da alcune tabelle. I valori di  $A$ ,  $X$  e  $X_0$  sono dati dalle seguenti espressioni.

$$A = \frac{1}{2\pi n^2} \frac{gQT}{T_a u^4} \quad (1.48)$$

$$X = (t + t_0)/A \quad (1.49)$$

$$X_0 = t_0/A \quad (1.50)$$

$$t_0 = \frac{4 v_s T_a}{3 g \Delta \Delta} \quad (1.51)$$

Per condizioni stabili di equilibrio atmosferico, la massima risalita dell'effluente viene determinata assegnando a  $t + t_0$  il valore fornito dalla relazione

$$t + t_0 = 1.527 \left( \frac{2T_a}{g \left( \frac{\partial \rho}{\partial z} \right)} \right)^{1/2} \quad (1.52)$$

#### Modello Concave

Questo modello è particolarmente adatto per delle raffinerie e pertanto non verrà trattato.

#### Modello ASME

È il modello dell'American Society of Mechanical Engineers, e considera due tipi di sorgenti: quelle a piccolo volume, i cui effluenti hanno una notevole velocità di uscita e temperature di poco superiore all'aria circostante, e quelle a grande volume, con temperatura notevolmente superiore a quella dell'aria ambiente.

velocità di uscita degli effluenti  $> 10\text{m/s}$ ; differenza tra la temperatura degli effluenti e quella dell'aria circostante  $> 50^\circ$ ; si ha

$$\Delta h = d \left( \frac{v_s}{u} \right)^{1/4} \quad (1.53)$$

Si può osservare che questa relazione è uguale alla prima parte della formula di Bryant-Davidson.

Differenza tra la temperatura degli effluenti e quella dell'aria ambiente  $\geq 50^\circ\text{C}$ ; volume dei gas emessi  $\geq 50 \text{ m}^3/\text{s}$ ; la salita dell'effluente è associata a condizioni di stabilità, non soltanto a causa della tendenza dell'atmosfera ad opporsi o ad aumentare la forza di spinta, ma a causa della notevole variazione nella turbolenza ambientale e nella struttura del vento che accompagnano le variazioni nella stabilità; per condizioni di stabilità si ha:

$$\Delta h = 2 \left( \frac{F}{u_s} \right)^{0.33} \quad (1.54)$$

per condizioni neutre o di instabilità si ha

$$\Delta h = 150 \left( \frac{F}{u^3} \right) \quad (1.55)$$

Tale modello in generale non è applicabile per velocità del vento tendenti a zero ed è affetto da errori per venti  $\leq 7 \text{ m/s}$ .

Modello di Moses e Carson (1969)

È una derivazione sperimentale del modello originario di Holland:

$$\Delta h = 1.5d \left( \frac{v_s}{u} \right) + 0.04 \left( \frac{Q_h}{u} \right) \quad (1.56)$$

Questo modello è basato sulle correlazioni basilari fra la salita del pennacchio e alcuni fattori quali la quantità di moto dell'effluente, la spinta e i parametri meteorologici. Mediante l'applicazione delle equazioni di regressione si è giunti alla seguente espressione:

$$\Delta h = A \left[ -0.029 \left( \frac{v_s}{u} \right) d + 5.35 \left( \frac{\sqrt{Q_h}}{u} \right) \right] \quad (1.57)$$

dove A assume i valori per i tre tipi di equilibrio:

instabile	A=2.65
neutro	A=1.08
stabile	A=0.68

Modello di Briggs (1969)

Nel modello di Briggs entra per la prima volta l'altezza di costruzione del camino. Un importante risultato è che la spinta dei pennacchi seguono la legge dei 2/3 ad una notevole distanza sottovento senza alcun riguardo alla stratificazione dell'atmosfera.

$$\Delta h = 1.6F^{1/3}u^{-1}x^{2/3} \text{ dove } F = gQ_H / \rho c_p T = 3.7 \times 10^{-5} Q_H \quad (1.58)$$

ed è il parametro di spinta dell'effluente, dove

$g$  è l'accelerazione di gravità;

$Q_H$  è l'emissione di calore dell'effluente;

$c_p$  è il calore specifico dell'aria a pressione costante;

$T$  è la temperatura assoluta dell'aria ambiente.

L'equazione --- risulta essere valida fino a distanze  $x/x^* = 1$

Dove  $x^*$  è la distanza alla quale la turbolenza atmosferica comincia a influenzare l'effluente. Questa distanza è calcolabile con:

$$x^* = 2.16 [s/m]^{6/5} F^{2/5} h^{3/5} \quad (1.59)$$

Se  $x/x^* > 1$  la linea centrale del pennacchio è più accuratamente descritta da

$$\Delta h = 1.6^{1/3} u^{-1} x^{*2/3} \left[ \frac{2}{5} + \frac{16}{25} \frac{x}{x^*} + \frac{11}{5} \left( \frac{x}{x^*} \right)^2 \right] \left( 1 + \frac{4}{5} \frac{x}{x^*} \right)^{-2} \quad (1.60)$$

Quest'ultima si applica per valori di  $x/x^* > 5$ . Deviazioni oltre il 10% non si osservano per terreni piatti. In caso di terreno circostante non piatto (vallate ecc.) le deviazioni possono raggiungere anche il 40% del valore calcolato.

Per impianti condotti a combustibili fossili con una potenza di emissione di 20MW o più una buona approssimazione si ha con:

$$\Delta h = 1.6F^{1/3}u^{-1}x^{2/3} \quad (x < 10h) \quad (1.61)$$

$$\Delta h = 1.6F^{1/3}u^{-1}(10h)^{2/3} \quad (x > 10h) \quad (1.62)$$

## 1.4. Ciminiere e processi di combustione

### 1.4.1. Chimica dei processi di combustione

Sebbene i processi di combustione siano un argomento molto vasto, complesso e in continua evoluzione, è opportuno comunque fornire un quadro generale circa i meccanismi principali di formazione di un inquinante.

#### 1.4.1.1. Combustione di idrocarburi

Una completa ossidazione degli idrocarburi fossili dovrebbe dare come prodotti di combustione  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Per una certa quantità di combustibile è richiesta una precisa quantità di ossigeno secondo la reazione



Prendiamo ad esempio la combustione di un n-ettano ( $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ) e di un isoottano ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) e in base alla reazione di cui sopra otteniamo i seguenti coefficienti stechiometrici, di tabella 1, sapendo che in atmosfera il rapporto molare è di 3.76 ( $\text{N}_2$ ) a 1 ( $\text{O}_2$ )

**Tab. 1.1** Coefficienti stechiometrici per la reazione (Jacobs, 1999).

	$\text{O}_2$ (moli)	$\text{N}_2$ (moli)	$\text{O}_2$ (massa)	$\text{N}_2$ (massa)
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	11	41.36	352	1159.2
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	12.5	47	400	1316

Il rapporto aria-carburante è definito quindi come la massa d'aria per massa di carburante. Sapendo che i carburanti hanno peso molecolare 100 e 114 rispettivamente, è possibile calcolare il rapporto aria combustibile per entrambe:

$$\text{C}_7\text{H}_{16}: = (352+1159.2)/100 = 15.11$$

$$\text{C}_8\text{H}_{18}: = (400 +1316)/114 = 15.05$$

Il valore di *air-fuel* ratio di una benzina comune è circa 14.6. Se la soluzione, inoltre, contiene meno aria di quella che prevista dai coefficienti stechiometrici, si dirà *ricca*, in caso contrario si dirà *povera*.

Un parametro molto importante per giudicare la qualità di un processo di combustione è la concentrazione degli idrocarburi incombusti. Esso si può calcolare considerando una frazione del combustibile che non viene bruciata. Nel caso di una completa combustione si ha che 1 mole di  $\text{C}_x\text{H}_y$  produce x moli di  $\text{CO}_2$  e  $y/2$  moli di  $\text{H}_2\text{O}$  aggiungendo  $(x + \frac{1}{4} y)3.76$  moli di  $\text{N}_2$ . Perciò una

combustione completata di una mole di carburante con  $F = 4.76 (x + \frac{1}{4} y)$  moli d'aria darà  $M = x + \frac{1}{2} y + 3.76 (x + \frac{1}{4} y)$  moli di prodotto. Se quindi  $f$  è la frazione di carburante non combusto, allora la concentrazione del carburante non bruciato sarà:

$$C = \frac{f}{[M + f(1 + F - M)]} \quad (1.30)$$

Il secondo maggiore inquinante prodotto nelle reazioni di combustione degli idrocarburi è il CO. Per calcolare la quantità massima di CO che può essere emesso durante un processo di combustione bisogna considerare la frazione molare del CO all'equilibrio in un sistema composto da CO, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. L'equilibrio è il risultato della reazione diretta e inversa :



La costante di equilibrio della reazione a 1 Atm è

$$K = 3 \times 10^4 \exp(-67000/RT) = [\text{CO}][\text{O}_2]^{1/2} / [\text{CO}_2] \quad (1.32)$$

La frazione molare di equilibrio per il CO cresce con la temperatura e decresce all'aumentare del rapporto tra O/C. Perciò ci aspettiamo che la formazione di CO sia favorita da combustibili ricchi e elevate temperature.

#### 1.4.1.2. Formazione di NO<sub>x</sub>

Ci sono 2 principali sorgenti di ossidi di azoto, NO e NO<sub>2</sub>, nella combustione di carburante convenzionale:

- la prima è l'ossidazione della molecola atmosferica N<sub>2</sub> a elevate temperature di combustione e è detto *thermal* NO<sub>x</sub>;
- la seconda riguarda l'ossidazione dei componenti contenenti azoto direttamente nel carburante, e viene detto *fuel* NO<sub>x</sub>.

Per quanto riguarda il primo caso, il più studiato e meglio conosciuto, bisogna precisare che non è realmente il processo di combustione a determinare la formazione di NO<sub>x</sub>; l'alta temperatura e l'alto contenuto di ossigeno sono le condizioni più favorevoli alla formazione di NO, ma anche dei parametri su cui agire per le tecnologie di controllo e riduzione delle emissioni.

Thermal il  $\text{NO}_x$  si forma a partire dall'azoto presente in atmosfera in presenza di elevate temperature e di una grossa quantità di ossigeno, specialmente nei motori a combustione interna. Va precisato che, in caso di combustione ideale, i prodotti della stessa non prevedono la presenza di ossidi di azoto, visto che quest'ultimo, come noto, è inerte a temperature contenute. E', pertanto, proprio a causa delle elevate temperature raggiunte durante le fasi intermedie della combustione che le molecole di azoto ( $\text{N}_2$ ) si dissociano in azoto atomico che risulta invece estremamente reattivo a contatto con ossigeno (a sua volta atomicamente dissociato) portando alla formazione di NO. Il successivo drastico abbassamento di temperatura, riscontrabile nella fase terminale della combustione nei motori alternativi, o lontano dalla fiamma nei bruciatori di caldaie, congela la reazione sopra descritta impedendo la riassociazione dell'azoto e dell'ossigeno, scaricando quindi a valle il sottoprodotto NO.

Il secondo caso non è ben conosciuto, tuttavia è indipendente dalla temperatura ed è legato alla combustione degli idrocarburi, coinvolgendo anche alcuni cianidi. Inoltre rappresenta la maggior parte di  $\text{NO}_x$  emessi. Combustibili solidi (carbone) possono avere una percentuale di azoto che varia 0,5-2%.

Infine va notato che la maggior parte degli  $\text{NO}_x$  viene emessa sotto forma di NO, che successivamente determina la formazione di  $\text{NO}_2$  o altri inquinanti. Pertanto all'uscita della ciminiera abbiamo che circa il 5% degli  $\text{NO}_x$  è stato già convertito in  $\text{NO}_2$ , il resto, lo sarà successivamente durante il tragitto del pennacchio in atmosfera.

#### **1.4.1.3. Combustione del carbone**

I processi di combustione dei carburanti fossili aprono molti problemi in termini di controllo delle emissioni. La prima grande ragione di queste problematiche è la diversità dei combustibili, anche tra combustibili dello stesso tipo ( basti pensare a quanti tipi di carbone esistono). Per descrivere il processo prendiamo in considerazione una particella di carbone. Nelle attuali fornaci, le particelle di carbone di 80mm di diametro sono mescolate con una frazione dell'aria di

combustione (aria primaria) e introdotte nella fornace attraverso un iniettore. La quantità d'aria viene determinata in base alla quantità richiesta dai coefficienti stechiometrici della reazione. (10-30%). Man mano che la particella si riscalda per conduzione e radiazione, la parte più volatile inizia ad evolvere, reagendo con l'aria circostante e liberando l'ossigeno necessario. Al continuo aumentare della temperatura anche la catena di carbonio comincia a frammentarsi e a reagire con l'ossigeno. In questa fase si ha produzione di fuel  $\text{NO}_x$ . Altre reazioni successive ricombinano gli  $\text{NO}_x$  con altri elementi per riprodurre  $\text{N}_2$  disponibile per la formazione di NO. In caso di combustione povera, l' $\text{N}_2$  molecolare si converte per buona parte in NO (quasi il 95%). In situazioni più ricche, aumenta la produzione di  $\text{N}_2$  fino al valore ottimale stabilito dalla formula stechiometrica. Successivamente l'azoto rimanente (sottoforma di sottoprodotti di combustione) viene inviato in un secondo bruciatore più povero. Durante la prima fase, vengono rilasciate anche sostanze inorganiche e organiche contenenti zolfo. Tali specie vengono convertite principalmente in  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ , che servono sia per altre reazioni (come quella per la conversione dei prodotti di combustione contenenti azoto in NO). In fine una porzione del materiale è vaporizzato, condensando e diventando una particella submicronica. A questo punto interviene la bruciatura vera e propria. Anche in questo caso si avranno delle emissioni dovute alla quantità di materiale ancora intrappolato nel carbone stesso, in particolare NO,  $\text{N}_2$  e  $\text{SO}_2$ .



## 2. Metodologia DOAS

### 2.1. Introduzione Metodologia DOAS

Alla base di tutte le prime misure spettroscopiche, e di molti metodi analitici per quantificare il contenuto di gas in traccia in atmosfera, c'è la legge di Lambert Beer, spesso detta anche legge di Bougher-Lambert. Bougher (1729) per primo espresse la dipendenza esponenziale tra la radiazione assorbita e la lunghezza del mezzo entro il quale venne assorbita. Gli altri autori Johann Heinrich Lambert (1760) e August Beer (1852) contribuirono in vari modi alla sua forma attuale.

Quasi tutte le tecniche spettroscopiche fanno uso dell'interazione tra radiazione e materia. Tale interazione viene descritta dalla legge di Lambert Beer che scritta in forma utile all'analisi dei composti gassosi (o liquidi), appare così:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\sigma(\lambda)cL} \quad (2.1)$$

dove  $I_0(\lambda)$ , indica l'intensità iniziale di un fascio di luce collimato emesso da una opportuna sorgente,  $I(\lambda)$  indica l'intensità del fascio di luce dopo aver attraversato uno strato di spessore  $L$ , e dove un assorbitore è presente con concentrazione uniforme  $c$ . Il termine  $\sigma(\lambda)$  indica la sezione d'urto in funzione di della lunghezza d'onda  $\lambda$ , ed è diversa per ogni specie gassosa. In questo modo, conoscendo tutte queste quantità è possibile ricavare la concentrazione del gas assorbente semplicemente invertendo la formula 2.1 in questo modo:

$$c = \frac{\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)}{\sigma(\lambda)L} = \frac{D}{\sigma(\lambda)L} \quad (2.2)$$



**Fig. 2.1:** Rappresentazione schematica della DOAS applicata alle misure orizzontali. La sorgente artificiale e il ricevitore sono posti ai due estremi della traiettoria ottica di misura, che può andare da qualche centinaio di metri fino a 10 km.

L'espressione

$$D = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) \quad (2.3)$$

è chiamato optical density (OD) dell'assorbitore nello strato considerato.

Sebbene l'equazione 2.1 sia usata in molte applicazioni spettroscopiche di laboratorio, dove le intensità  $I(\lambda)$  e  $I_0(\lambda)$  sono determinate da misure con e senza assorbitore nel fascio di radiazione, in atmosfera rappresenta una vera sfida, in quanto occorrerebbe conoscere  $I_0(\lambda)$  rimuovendo tutti gli assorbitori presenti in atmosfera. Per ovviare a questa difficoltà si è introdotto il cosiddetto approccio differenziale, ovvero un approccio che utilizza la differenza di assorbimento che si ha a due diverse lunghezze d'onda. Questo approccio fu introdotto per la prima volta da Dobson (1930) per la misura della colonna totale dell'ozono atmosferico attraverso l'omonimo spettrometro Dobson. Esso consisteva in un apparato sperimentale il quale confrontava l'intensità della radiazione solare diretta a due lunghezze d'onda  $\lambda_1$   $\lambda_2$  con 2 diversi valori della sezione d'urto dell'ozono:  $\sigma_1 = \sigma(\lambda_1)$ ,  $\sigma_2 = \sigma(\lambda_2)$  (Dobson and Harrison, 1926).

Se consideriamo la legge di Lambert Beer di equazione 2.1 (Platt et al., 1979) abbiamo una dipendenza molto stretta tra lo spettro misurato e lo spettro di riferimento ( $I_0$ ). Inoltre sono ovvie le difficoltà che si avrebbero nella misura di

quest'ultimo dal momento che l'attenuazione della radiazione dipende solo in parte dai gas inquinanti che vogliamo misurare. La principale fonte di attenuazione della radiazione ricevuta da uno spettrometro che lavora nelle regioni dell'UV-visibile, è dovuta ad assorbimenti di molecole d'acqua, aria, aerosol e altro che variando in quantità di giorno in giorno rendono impossibile determinare uno spettro di riferimento valido per ogni misura. Tuttavia, come descritto nel paragrafo precedente, vi è un tipo di assorbimento che è presente solo a determinate lunghezze d'onda e pertanto si distingue da quello per così dire a banda larga che attenua la radiazione in maniera più o meno uniforme. Si identificano principalmente due cause di attenuazione di I diverse dall'assorbimento selettivo operato dai gas inquinanti:

- 1) Rayleigh scattering (molecole d'aria)
- 2) Mie scattering (aerosol)

Si introducono pertanto le sezioni d'urto:

$$\sigma_R(\lambda) = \sigma_{RO} * \lambda^{-4} \quad (2.4)$$

con

$$\sigma_{RO}(\lambda) \approx 4.4 \times 10^{-16} \frac{cm^2}{nm^4} \quad (2.5)$$

per l'aria

e, per una trattazione più accurata, il coefficiente di scattering  $\epsilon_R(\lambda)$

$$\epsilon_R(\lambda) = \sigma_R(\lambda) * c_{Air} \quad (2.6)$$

dove  $c_{Air}$  è la concentrazione di molecole d'aria  $2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  a TPS per Mie (allo stesso modo)

$$\epsilon_M(\lambda) = \epsilon_{MO}(\lambda) * \lambda^{-n} \quad (2.7)$$

Valutando quindi l'assorbimento totale si ha

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{[-L(\sigma(\lambda)c + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda))]} \quad (2.8)$$

e considerando l'assorbimento ad opera di altre molecole.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{[-L(\sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda)c_i) + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda)]} \quad (2.9)$$

dove la sommatoria si riferisce all'assorbimento dell'i-esima specie molecolare.

L'intensità  $I_0(\lambda)$ , ovvero l'intensità di radiazione che raggiunge il rivelatore se non ci fosse assorbimento atmosferico, è difficile da misurare in quanto

implicherebbe la rimozione dell'aria nel percorso di misura. Si usa la spettrometria differenziale per ovviare alla difficoltà nel misurare lo spettro di riferimento  $I_0(\lambda)$ .

L'assorbimento differenziale può essere definito come la parte dell'assorbimento totale di una molecola che varia rapidamente con la lunghezza d'onda (Platt U. 1994). La sezione d'urto  $\sigma_i(\lambda)$  per assorbimento infatti si può dividere in due parti: una che varia lentamente e una che varia rapidamente in funzione della lunghezza d'onda  $\lambda$ .

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_{i0}(\lambda) + \sigma'_i(\lambda) \quad (2.10)$$

dove  $\sigma_{i0}(\lambda)$  è la parte della sezione d'urto che varia lentamente con  $\lambda$ , descrivendo una sorta di andamento che può essere identificato con lo scattering di Mie e Rayleigh; mentre  $\sigma'_i(\lambda)$  mostra variazioni rapide con la lunghezza d'onda. La legge di Lambert-Beer può essere scritta in forma completa così:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-L \sum (\sigma'_i(\lambda) c_i)} e^{-L (\sum (\sigma_{i0}(\lambda) c_i) + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda))} * T(\lambda), \quad (2.11)$$

dove la prima esponenziale si riferisce alle alte frequenze, cioè descrive l'effetto della struttura dell'assorbimento differenziale del gas in traccia, la seconda invece costituisce la variazione lenta dovuta all'influenza dello scattering di Mie e di Rayleigh, mentre il termine  $T(\lambda)$  rappresenta la funzione di trasferimento dello strumento (sistema, apparato ottico). Se introduciamo la quantità

$$I'_0(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-L (\sum (\sigma_{i0}(\lambda) c_i) + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda))} * T(\lambda) \quad (2.12)$$

definita come l'intensità in assenza di assorbimento differenziale e sostituiamo nella 2.4 otteniamo l'equazione 2.5:

$$D' = \ln \left( \frac{I'_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = L \sum_i \sigma'_i(\lambda) c_i \quad (2.13)$$

molto simile all'equazione 2.2 ma ora utilizzabile per ricavare la concentrazione dei gas in atmosfera, dove le quantità  $D$ ,  $I_0(\lambda)$  e  $\sigma_i(\lambda)$  sono sostituite da quelle differenziali  $D'$ ,  $I'_0(\lambda)$  e  $\sigma'_i(\lambda)$ . La separazione tra l'assorbimento di un gas piuttosto che un altro è possibile poiché le strutture di assorbimento di ciascun gas sono uniche, come un'impronta. È ovvio che per l'applicazione del principio occorre misurare le intensità della radiazione a più lunghezze d'onda.

La DOAS ha numerosi vantaggi determinati dal suo utilizzo degli spettri in forma differenziale: non necessita di calibrazione nelle parti ottiche dal momento che esse mostrano caratteristiche spettrali a banda larga, e questo rende inoltre gli strumenti molto economici; può misurare diversi gas contemporaneamente, dal momento che le strutture di assorbimento sono diverse per ogni gas; può misurare assorbimenti molto deboli fino a  $10^{-4}$ , quindi misurare gas in traccia o con assorbimento molto debole. Inoltre la sensibilità della strumentazione può essere notevolmente aumentata utilizzando dei percorsi di misura molto lunghi: in molte applicazioni attive si usano percorsi anche di 20 km, in quelle passive si possono raggiungere anche i 1000km.

## **2.2. Principali utilizzi della DOAS**

In figura 2.2.1 si possono osservare numerose applicazioni in cui viene utilizzata la metodologia DOAS per l'analisi dei composti gassosi in traccia. Tra tutte queste modalità tuttavia è possibile distinguere due principali categorie in base al tipo di radiazione utilizzata: le misure in configurazione attiva, dove una lampada inserita in un apposito proiettore è utilizzata come sorgente di radiazione artificiale; le misure in configurazione passiva, dove la radiazione analizzata proviene dal sole, dalla luna o da altre sorgenti naturali. Prima di passare in rassegna i metodi più usati è bene introdurre il concetto di Air Mass Factor, indispensabile per la trattazione della DOAS passiva.

### **2.2.1. Air Mass Factor**

Nella spettroscopia ad assorbimento, l'idea di base è che la radiazione attraversa un percorso in cui viene assorbita nel quale le condizioni siano costanti lungo tutto il percorso. Nel caso di misure di radiazione solare diffusa o diretta, questo non è più vero, e bisogna quindi introdurre un nuovo concetto per la comprensione del percorso in cui viene assorbita la radiazione.

#### **2.2.1.1. Air Mass Factor per luce diretta**

Storicamente, uno dei primi obiettivi fu quello di ricavare la Vertical Column Density (VCD) ovvero la densità colonnare verticale, l'integrale della concentrazione lungo la verticale espresso in eq. 2.14

$$V = \int_0^{\infty} c(z) dz, \quad (2.14)$$

successivamente ci si è interessati anche alle colonne parziali, variando i limiti dell'integrale:

$$V(z_1, z_2) = \int_{z_1}^{z_2} c(z) dz \quad (2.15)$$

Le prime applicazioni nella spettrometria ad assorbimento furono rivolte alla misura della radiazione diretta proveniente dalla luna e dal sole. A causa del movimento di questi 2 astri, anche il percorso compiuto dalla radiazione in atmosfera cambia, e lo si riferisce usualmente all'angolo tra lo Zenith e la posizione dell'astro e all'Azimuth. Si parlerà quindi di Solar Zenith Angle SZA o Lunar Zenith Angle LZA riferendoci alla posizione verticale dell'astro, e di Solar Azimuth Angle SAZ o Lunar Azimuth Angle LAZ per definirne la posizione orizzontale. Se si esclude la sensibilità alla polarizzazione che alcuni sistemi hanno, l'Azimuth del Sole, non ha un ruolo importante nell'interpretazione delle misure.

Per descrivere e interpretare meglio le misure di assorbimento, si è introdotto il concetto di Slant Column Density (SCD) ovvero la densità colonnare obliqua, definita nell'equazione 2.16 come la concentrazione integrata su tutto il percorso in atmosfera

$$S = \int_0^{\infty} c(s) ds \quad (2.16)$$

In contrasto con la VCD, l'elemento ds di percorso non è necessariamente verticale, ma può essere facilmente ricavabile con considerazioni geometriche dalla figura 2.1, dove appunto per piccoli SZA, ds

$$ds = \left( \frac{1}{\cos\theta} \right) dz \quad (2.17)$$

Questo concetto, seppur intuitivo per le misure dirette, appare insufficiente nell'interpretazione della radiazione diffusa, dal momento che la colonna misurata è una colonna 'apparente', ovvero ottenuta come media pesata sulle intensità di tutti gli infiniti percorsi che la radiazione affronta in atmosfera. Per una definizione più generale la SCD può essere vista semplicemente come il rapporto tra l'assorbimento ottico differenziale  $D'$  (equazione 2.13) e la sezione d'urto differenziale del gas (equazione 2.18).

$$S=D'/\sigma' \quad (2.18)$$

Si introduce quindi il concetto di Air Mass Factor ovvero il rapporto tra la SDC misurata e VDC, nel seguente modo:

$$A=S/V \quad (2.19)$$

Secondo questa definizione l'AMF non è altro che il coefficiente di proporzionalità che lega la densità colonnare osservata con quella 'reale' e di maggiore interesse verticale (Noxon 1979). Se consideriamo un'atmosfera in cui gli effetti di rifrazione e curvatura siano ignorati, l'AMF per misure dirette con SZA < 75° si può calcolare semplicemente usando l'equazione 2.20.

$$A_D = \frac{\text{lunghezza percorso obliquo}}{\text{lunghezza percorso verticale}} \approx \frac{1}{\cos\theta} \quad (2.20)$$

### 2.2.1.2. Air Mass Factor per luce diffusa allo zenith

Rispetto al caso precedente ora si aggiunge la direzione di vista dello strumento ovvero l'angolo verso cui è rivolta l'ottica di ingresso. Tale angolo è detto anche elevazione e ormalmente è indicato con  $\alpha$ . Nel caso della ZSL-DOAS (vedere paragrafi successivi) l'elevazione assume il valore di  $\alpha= 90^\circ$ . Spesso in questa tipologia di misure entrano anche le misure satellitari rivolte verso il suolo (Nadir), quindi con elevazione  $\alpha= -90^\circ$ . Storicamente è stato uno dei maggiori successi dell'applicazione della DOAS passiva, arrivando anche a chiarire alcuni aspetti legati alla chimica stratosferica e al buco dell'ozono.

Nella ZSL-DOAS lo strumento è rivolto verso l'alto e riceve la radiazione solare scatterata lungo la direzione di vista dello strumento. In fig ... è rappresentata schematicamente la tipologia di misura. In questo caso ci sono diversi aspetti da considerare: 1) l'efficienza con cui la luce solare viene diffusa nello spettrometro; 2) la diversa estinzione e il diverso assorbimento operato da gas ed aerosol incontrati nei diversi percorsi che la radiazione fa.

Il processo più importante che interviene nella deviazione della traiettoria che la radiazione percorre è determinato dallo scattering di Rayleigh allo zenith. Esso è legato direttamente alla densità dell'aria, pertanto è tanto più efficiente quanto più vicini al suolo si è, l'efficienza decresce poi esponenzialmente con la quota.

Secondo Solomon et al (1987) in uno strato posto alla quota  $z'$ , l'intensità della luce scatterata nella direzione dello strumento dipende da: l'intensità che

raggiunge il punto di scattering  $I_z$ , la sezione d'urto per lo scattering di Rayleigh  $\sigma_R$  e la densità dell'aria  $\rho(z)$ .

$$I_S(\lambda, z') = I_0(\lambda, z') \sigma_R(\lambda) \rho(z') dz' \quad (2.21)$$

L'estinzione dipende dalla lunghezza di ogni percorso effettuato dalla radiazione in atmosfera, dalla concentrazione delle molecole d'aria e, in caso di forti assorbitori, del gas da analizzare.

$$I_S(\lambda, z) = I_0(\lambda, z) \times \exp\left(-\sigma_R(\lambda) \int_z^\infty \rho(z') A(z', \theta) dz'\right) \quad (2.22)$$

dove  $A(z)$  è l'AMF di luce diretta prima dello scattering all'altezza  $z'$ . La dipendenza dello scattering di Rayleigh dalla densità dell'aria determina che l'intensità  $I(z)$  è minore se lo scattering avviene vicino al suolo. Combinando i due effetti opposti come presentato in figura 3 si ottiene:

$$I_S(\lambda, z) = \sigma_R(\lambda) \rho(z) I_0(\lambda) \times \exp\left(-\sigma_R(\lambda) \int_z^\infty \rho(z') A(z', \theta) dz'\right) \times \exp\left(-\sigma_R(\lambda) \int_h^z \rho(z') dz'\right). \quad (2.23)$$

il cui massimo rappresenta anche la quota in cui lo scattering verso il basso ha maggiore probabilità di avvenire. L'ultimo termine di equazione 2.23 rappresenta l'estinzione di Rayleigh dall'altezza di scattering ( $h$ ) fino allo spettrometro.

In presenza di un assorbitore, la 2.23 viene espansa includendo la sezione d'urto del gas da analizzare e la sua concentrazione ad ogni quota.

$$I_S^A(\lambda, z) = I_S(\lambda, z) \times \exp\left(-\sigma(\lambda) \int_z^\infty C(z') A(z', \theta) dz'\right) \times \exp\left(-\sigma(\lambda) \int_h^z C(z') dz'\right). \quad (2.24)$$

La radiazione entrante lo strumento è quindi una media di molti raggi che attraversano l'atmosfera ciascuno con un percorso in qualche modo differente dall'altro, lo spettrometro misura la media pesata sull'intensità dell'assorbimento lungo le diverse traiettorie che la radiazione percorre prima di giungere al telescopio ricevitore. Anche questa colonna "apparente" viene chiamata SCD. Una formulazione comoda per il suo calcolo è:

$$S(\theta) = \frac{1}{\sigma(\lambda)} \ln \left[ \frac{\int_h^\infty I_S^A(\lambda, z) dz}{\int_h^\infty I_S(\lambda, z) dz} \right] \quad (2.25)$$



Attraverso questa equazione 2.25 è possibile utilizzando la 2.19 calcolarsi l'AMF. Come atteso, l'AMF cresce al crescere del SZA come mostrato in fig 3 per l'NO<sub>2</sub> a 436 nm.

### 2.2.1.3. Air Mass Factor per luce diffusa a qualsiasi angolo

Negli ultimi 15 anni l'attenzione è stata rivolta anche a geometrie diverse da quelle fin'ora viste, andando ad esplorare altre direzioni di vista. Il principale motivo per affrontare questo tipo di misure sono gli elevati AMF per gas prettamente troposferici. La luce che raggiunge lo spettrometro proviene da processi di scattering che sono avvenuti lungo la direzione di vista dello strumento. Diversamente dalla ZSL gli angoli di vista  $\alpha$  sono prossimi all'orizzontale, pertanto la luce, attraversando gli strati più densi dell'atmosfera, ha in questi strati una maggiore probabilità di essere scatterata che negli strati superiori. Di conseguenza minore è l'angolo di elevazione dello strumento, più bassa è anche la quota a cui avviene lo scattering più probabile. In ogni caso tale quota si trova in troposfera. Possiamo quindi riscrivere la 2.23 e la 2.24 espandendole e evidenziando un AMF  $A_T$  tra l'evento di scattering e lo spettrometro.

$$\begin{aligned}
 I_S(\lambda, z, \alpha) &= \sigma_R(\lambda) \rho(z) A(z', \alpha) I_0(\lambda) \\
 &\exp\left(-\sigma_R(\lambda) \int_z^\infty \rho(z') A_S(z', \theta) dz'\right) \\
 &\exp\left(-\sigma_R(\lambda) \int_h^z \rho(z') A_T(z', \alpha) dz'\right)
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

e allo stesso modo, tenendo conto dei gas presenti

$$\begin{aligned}
 I_S^A(\lambda, z, \alpha) &= I_S(\lambda) \exp\left(-\sigma_R(\lambda) \int_z^\infty C(z') A_S(z', \theta) dz'\right) \\
 &\exp\left(-\sigma_R(\lambda) \int_h^z C(z') A_T(z', \alpha) dz'\right)
 \end{aligned} \tag{2.27}$$

Si può notare che in questo modello semplificato gli angoli bassi di misura non cambiano il primo integrale che descrive il percorso della radiazione in stratosfera. Infatti esso non dipende dai gas in traccia presenti in stratosfera. È possibile ora usare nuovamente la 2.25 per calcolarsi la SCD. Da quanto visto in figura 4 si può vedere come sia  $A_T(z, \alpha)$  che  $A_S(z, \theta)$  non dipendono dalla quota  $z$ , pertanto possono essere approssimati con  $1/\cos(\alpha)$  e  $1/\cos(\theta)$ . Concentrandoci ora sul più probabile percorso della radiazione, che elimina l'integrale della 2.25,

si possono separare due componenti che chiameremo  $VCD_T$  e  $VCD_S$  ovvero la densità colonnare verticale troposferica e stratosferica. In questo modo:

$$S(a, \theta) = V_T A_T(a) + V_S A_S(\theta) = \frac{V_T}{\cos a} + \frac{V_S}{\cos \theta} \quad (2.28)$$

Questo approccio, viene detto anche approccio geometrico, in quanto le quantità derivano da relazioni geometriche fra i diversi parametri. In realtà il calcolo del corretto AMF va affrontato con un opportuno modello di trasferimento radiativo che tenga conto di rifrazione, geometria tridimensionale e sfericità della terra, profilo stagionale dell'atmosfera, SZA e altre cose. Tali modelli simulano il processo di scattering attraverso metodi Montecarlo per ricavare la massima probabilità di scattering, la quota di scattering, il percorso più probabile. Chiaramente essendo un modello i cui parametri di output sono anche parametri di input, le soluzioni non sono esatte e uniche. I moderni algoritmi prevedono l'integrazione e il continuo passaggio di parametri tra il modello di trasferimento radiativo e algoritmi di minimizzazione dello scarto quadratico medio tra le diverse soluzioni prospettate. Per questi aspetti si rimanda ai prossimi paragrafi.

#### 2.2.1.4. Intensity weighted optical path IWOP, semplici applicazioni

Il calcolo dell'AMF in alcune circostanze può essere semplificato: partendo dalla definizione di Slant Column Density,

$$SCD = \frac{\ln \left[ \frac{I(\lambda, 0)}{I(\lambda, \sigma)} \right]}{\sigma} \quad (2.28)$$

si può applicare la cosiddetta *Intensity weighted optical path* e consiste nel considerare l'insieme di percorsi ottici effettuati dalla radiazione come un unico percorso medio pesato sull'intensità della radiazione assorbita nei diversi strati atmosferici che attraversa.

Secondo questa definizione quindi possiamo sostituire la sommatoria al posto dell'integrale

$$I(\lambda, \sigma) = \sum_z I_z(\lambda, 0) e^{-k_s(z)}, \text{ con} \quad (2.29)$$

$$I(\lambda, 0) = \sum_z I_z(\lambda, 0) \quad (2.30)$$

L'equazione per il calcolo dell'AMF diventa quindi

$$A = \frac{1}{\sigma V} \left\{ -\ln \left( \frac{\sum_z I_z(\lambda, 0) e^{-k_s(z)}}{\sum_z I_z(\lambda, 0)} \right) \right\} \quad (2.31)$$

Ora, se consideriamo  $k_s(z) \ll 1$ ,  $e^{-k_s(z)} \approx 1 - k_s(z)$ , e quindi

$$A = \frac{1}{\sigma V} \left\{ -\ln \left( \frac{\sum_z I_z(\lambda, 0) (1 - k_s(z))}{\sum_z I_z(\lambda, 0)} \right) \right\} = A = \frac{1}{\sigma V} \left\{ -\ln \left( 1 - \frac{\sum_z I_z(\lambda, 0) k_s(z)}{\sum_z I_z(\lambda, 0)} \right) \right\} \quad (2.32)$$

A questo punto se  $k_s(z) \ll 1$ , allora anche  $\frac{\sum_z I_z(\lambda, 0) k_s(z)}{\sum_z I_z(\lambda, 0)} \ll 1$

Quindi infine

$$A \approx \frac{1}{\sigma V} \left\{ -\ln \left( \frac{\sum_z I_z(\lambda, 0) k_s(z)}{\sum_z I_z(\lambda, 0)} \right) \right\} \approx \frac{1}{\sigma V} \left\{ -\ln \left( \frac{\sum_z I_z(\lambda, \sigma) k_s(z)}{\sum_z I_z(\lambda, \sigma)} \right) \right\} \quad (2.33)$$

L'utilizzo di questa approssimazione è utile nello snellire i tempi di calcolo, soprattutto quando si ha a che fare con un elevata quantità di dati.

### 2.2.2. DOAS Attiva

Le applicazioni cosiddette attive hanno in comune l'utilizzo di una sorgente di radiazione artificiale, come un proiettore, e un apparato ricevitore per l'analisi dello spettro, uno spettrometro. In generale, la DOAS attiva è molto simile alla spettroscopia di laboratorio, con la differenza che solitamente richiede percorsi molto lunghi a causa del debole assorbimento operato dalle specie gassose ricercate. Queste applicazioni solitamente servono per lo studio di inquinanti troposferici in vaste aree, spesso con percorsi paralleli al terreno, fornendo così la concentrazione media dell'inquinante lungo tutto il percorso di misura. Attualmente vengono usate lampade ad arco di Xenon come sorgenti per la misura di  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  e  $\text{SO}_2$  in due principali configurazioni: monostatica e bistatica. La monostatica prevede che proiettore e ricevitore siano un unico elemento (con un particolare disegno e gioco di specchi è possibile utilizzare 2 telescopi inseriti uno nell'altro per proiettare e ricevere il segnale contemporaneamente), che invia la luce ad una parete riempita di specchi retroriflettenti, e la riceve indietro

da essi per poi convogliarla nello spettrometro. La configurazione bistatica, invece prevede che il proiettore e il ricevitore siano due unità separate, poste alle estremità del percorso di misura. Risulta evidente come nel primo caso il percorso di misura sia la doppia distanza tra la parete "retro-riflettente" e il proiettore/ricevitore, mentre nel secondo caso il percorso di misura è solamente la distanza tra il ricevitore e il proiettore.

Storicamente viene chiamata anche LP-DOAS o Long path DOAS e viene anche utilizzata per ricavare la concentrazione orizzontale di alcuni gas in traccia presenti in atmosfera, per fare profili di concentrazione in aree urbane, ponendo diversi retro-riflettori a diverse quote, ed infine per applicazioni tomografiche, nel quale diversi proiettori/ricevitori e diversi retro-riflettori intercettano attraverso le misure combinate, una nube di gas e ne mappano la concentrazione in 2 o 3 dimensioni.

### **2.2.3. DOAS Passiva**

La DOAS passiva utilizza la radiazione proveniente da sorgenti naturali, tipicamente Sole e Luna. Anche se esistono applicazioni dove la radiazione utilizzata proveniva da sorgenti stellari, il sole (e di riflesso la luna) rimane la sorgente più utilizzata. Si distinguono due utilizzi: uno diretto, in cui il sole è puntato direttamente dal telescopio ricevitore; uno diffuso, in cui la radiazione entra nel campo di vista dello spettrometro dopo essere stata scatterata dall'atmosfera.

Le misure di radiazione diretta dal sole o dalla luna, condividono tutti i vantaggi elencati precedentemente quando si parlava di misure attive, ovvero l'applicazione della legge di Lambert-Beer. Tuttavia, dal momento che il percorso compiuto dalla radiazione è l'intera atmosfera non è possibile (a causa soprattutto delle disomogeneità nel profilo verticale di concentrazione) parlare di concentrazione del gas; si introduce pertanto la densità colonnare, intesa come la concentrazione integrata su tutto il percorso atmosferico che la luce compie. Solamente dopo aver calcolato con opportuni modelli geometrici o di trasferimento radiativo è possibile convertire il valore misurato (densità colonnare) in quantità colonnari verticali o addirittura profili di concentrazione.

L'esempio più comune di applicazione è la colonna totale di Ozono misurata in Dobson units da misure di radiazione solare diretta.

Altri esempi sono ad esempio misure dirette effettuate da strumentazione montata su palloni radio-sonda, che eseguono profili di concentrazione sfruttando le diverse quote che raggiunge il pallone. Recentemente anche da misure satellitari è possibile eseguire misure dirette di luce solare.

La maggior parte delle applicazioni passive della DOAS ricade comunque nelle misure di radiazione solare diffusa, spesso per ragioni di semplicità sperimentale, contro le complicazioni di una più difficile parametrizzazione dell'assorbimento in atmosfera, necessaria per interpretare i risultati delle elaborazioni.

Le prime misure diffuse risalgono agli anni 70 nella configurazione detta Zenith DOAS. Da allora il suo contributo è stato fondamentale nell'analisi delle specie gassose in atmosfera, aiutando a capire meglio alcuni aspetti della chimica stratosferica, fino ad essere utilizzata per monitorare nel tempo alcune specie gassose, utilizzate per studi climatici. La semplicità dell'apparato strumentale in questo caso risiedono nel fatto che non occorre nessun proiettore, e che il telescopio ricevitore è puntato verso lo Zenith raccogliendo la luce che scatterà lungo la verticale dello strumento. Inevitabilmente, dopo alcuni anni, l'attenzione per la Zenith DOAS fu riposta verso geometrie di vista multiple: la multi axis DOAS (MAX-DOAS) infatti si avvale di misure di radiazione solare diffusa misurate a diversi angoli zenith e azimuth, utili per indagare anche gli strati più bassi in troposfera. Si possono quindi ottenere profili verticali al suolo o in quota, se la strumentazione viene montata su aerei. Un'ulteriore sviluppo della MAX-DOAS, l'Imaging DOAS, consente attraverso una notevole quantità di misure, di visualizzare il pennacchio fuoriuscente da una sorgente in termini dei suoi costituenti gassosi.

La DOAS passiva ha largo impiego anche nella misura satellitare, in cui la radiazione riflessa dalla superficie terrestre viene elaborata ed analizzata. Questa configurazione, detta Nadir, ha consentito di ottenere mappe globali circa la distribuzione di inquinanti in traccia come NO<sub>2</sub>, HCHO, O<sub>3</sub> ecc. su tutto il globo.

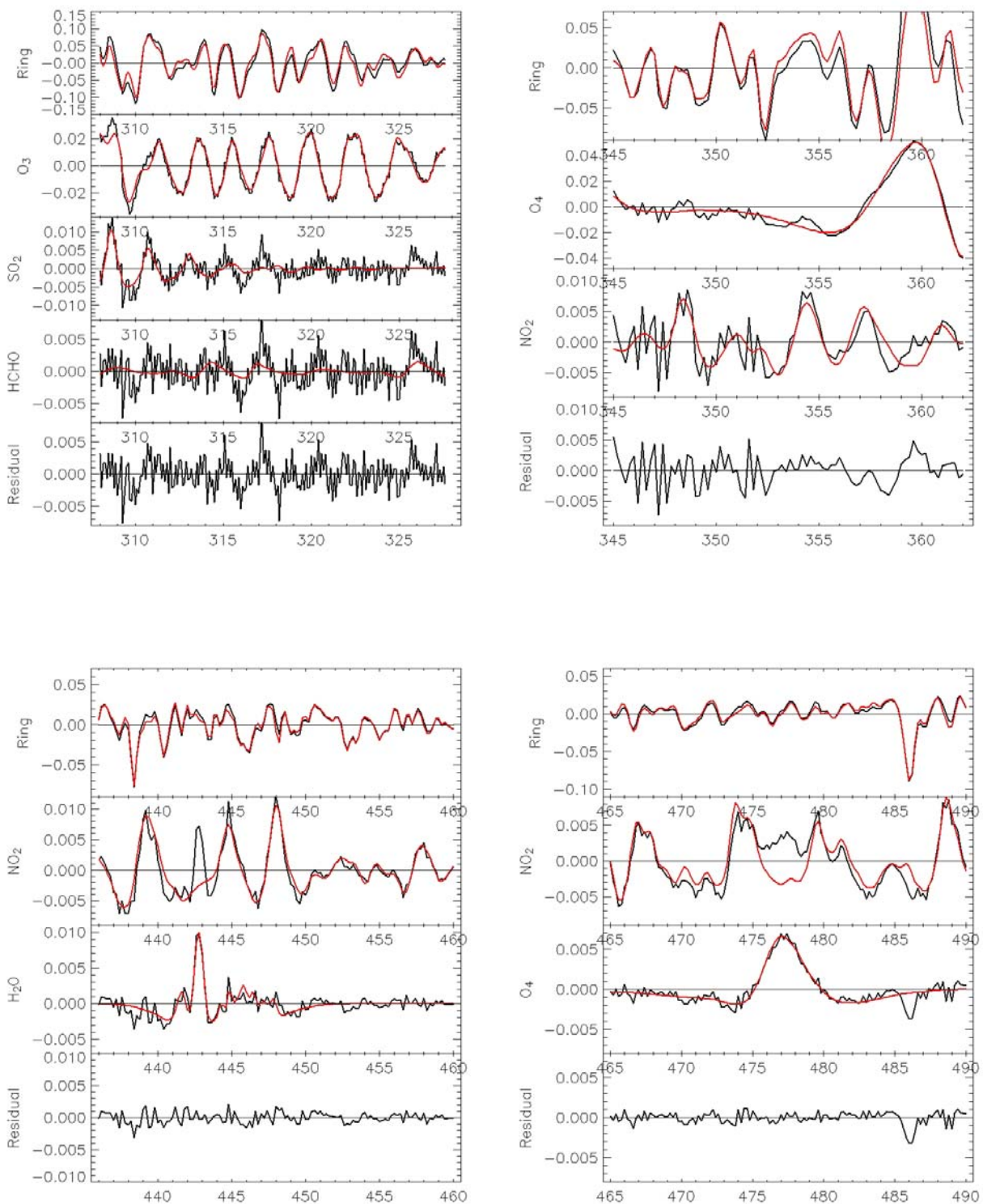
Un'ultima configurazione, usata anch'essa quasi esclusivamente da satelliti, è quella limb, in cui si osserva la radiazione diffusa a diversi angoli prossimi a quello di tangenza con la terra, con il quale è possibile ottenere dei profili su tutta la colonna atmosferica.

In relazione ai vantaggi evidenziati prima nell'utilizzo della DOAS passiva occorre precisare ora i maggiori svantaggi esistenti: il primo è determinato dalla presenza nello spettro solare delle righe di Fraunhofer, ovvero strutture molto forti che vanno misurate e rimosse durante l'analisi dei gas in traccia. Una seconda complessità è invece rappresentata dalla difficoltà nel calcolare il percorso effettuato dalla radiazione prima di raggiungere lo spettrometro. L'interpretazione di queste misure pertanto deve essere basata su accurati calcoli di trasferimento radiativo.

### **2.3. Gas misurabili attraverso la metodologia DOAS**

La separazione tra strutture a banda larga e strutture a banda stretta nel spettro analizzato limita il numero di gas rilevabili con questa metodologia a soltanto quelli che presentano una sezione d'urto fortemente variabile (10nm) con la lunghezza d'onda. Inoltre tra questi sono rilevabili soltanto quelli che hanno un prodotto tra concentrazione, percorso di misura e cross section pari al minimo assorbimento rilevabile  $D'=10^{-4}$ . Quest'ultima caratteristica limita fortemente il numero di gas rilevabili, tuttavia non è escluso che tale numero aumenti in futuro grazie ai miglioramenti tecnologici sempre in arrivo.

In fig. 2.2 sono riportati i maggiori gas rilevabili con la metodologia DOAS e la loro sezione d'urto.



**Fig. 2.2:** Rappresentazione degli spettri utilizzati per elaborare i gas (nero) e le relative cross section (rosso) sovrapposte all'assorbimento operato dai gas vari gas. La tecnica delle sottrazioni successive consente di valutare i gas anche quando hanno diverse intensità di assorbimento.

## 2.4. Tecniche di utilizzo della DOAS

Riprendendo la terminologia usata all'inizio del capitolo parlando di DOAS attiva e passiva, veniamo ora alla breve presentazione delle tecniche più famose per l'impiego della metodologia, dando anche importanza al tipo di strumentazione necessaria per tali misure.

### 2.4.1. LP-DOAS

È una tecnica che vanta ormai 40 anni di misure e pertanto, come è logico aspettarsi, nel tempo ha subito una sua evoluzione con alcune varianti. La DOAS attiva come è stato precedentemente detto impiega una sorgente propria di radiazione, pertanto deve disporre di ottiche atte alla trasmissione della radiazione attraverso l'atmosfera, fino ad entrare nello spettrometro. Il sistema base è costituito quindi da una sorgente di radiazione, un telescopio ricevitore collegato ad uno spettrometro per l'analisi dello spettro. Tra gli svantaggi che questa tecnica comporta c'è il problema dell'allineamento delle ottiche di proiezione e ricezione della radiazione, che devono essere perfettamente allineate e il loro allineamento tenuto sotto controllo a causa del fenomeno del 'El Mirage' ovvero quando la luce varia la sua intensità a causa di cambiamenti nel gradiente di temperatura.

Recentemente è stata introdotta una nuova variazione alla configurazione base per la DOAS attiva: l'utilizzo di una serie di specchi retroriflettenti ad un'estremità del percorso, e dall'altra un opportuno proiettore di radiazione che consenta allo stesso tempo di riceverla. L'aggiunta di specchi retroriflettenti ha notevolmente migliorato il problema della turbolenza atmosferica e dell'allineamento con la sorgente dal momento che lo specchio retroriflettente ha la prerogativa di restituire il raggio di luce incidente nella stessa direzione. Il design dell'apparato proiettore/ricevitore fu proposto per la prima volta da Axelsson et al., 1990. La prerogativa è che un unico telescopio è utilizzato sia come ricevitore della radiazione sia come proiettore. Tra gli altri vantaggi bisogna considerare che il percorso di misura risulta essere doppio, in quanto la distanza tra il proiettore/ricevitore e la serie di specchi retro-riflettenti viene percorsa due volte.



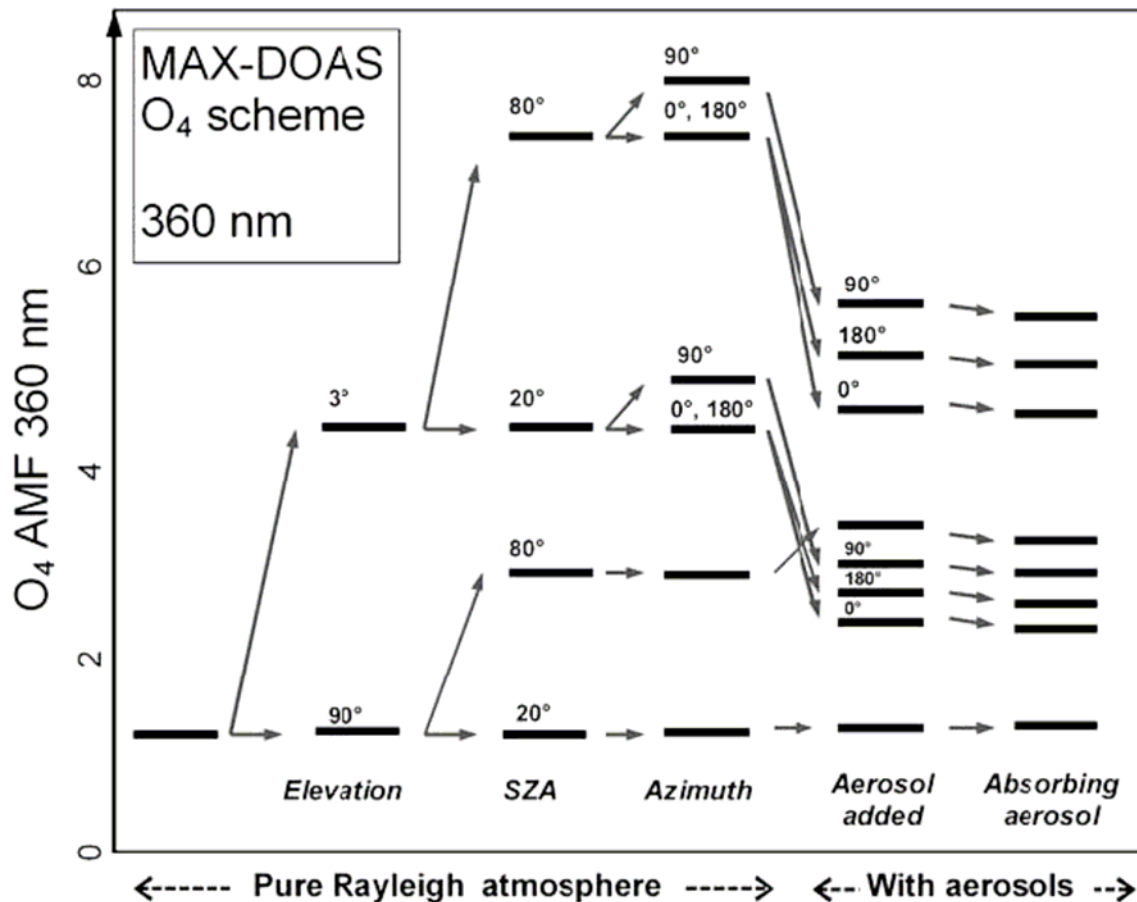
### **2.4.2. ZSL-DOAS**

La Zenith Scattered Light DOAS viene implementata con uno spettrometro che guarda allo zenith, osservando la densità ottica del gas in traccia considerato. La radiazione solare attraversando tutti gli strati atmosferici giunge allo spettrometro dopo aver scatterato ad una certa quota nella direzione di vista dello strumento. Diversi autori si sono cimentati nella realizzazione di spettrometri e stazioni remote dove utilizzare questa tecnica che tra le altre cose consente di monitorare quotidianamente il contenuto stratosferico di gas. Con questa tecnica vengono calcolate le colonne totali verticali (VCD) utili oltre che per il monitoraggio, anche per la validazione della misura satellitare al suolo. Un ulteriore vantaggio nell'utilizzo di questa tecnica consiste nel fatto che non è necessario alcun tipo di allineamento ottico (il sole infatti non viene puntato o inseguito) poiché l'ottica ricevente è puntata verso lo Zenith. Un modello di trasferimento radiativo si occupa di valutare il percorso effettuato dalla radiazione in funzione dell'angolo solare zenitale e azimuthale. Alcuni studi riportano di una sensibilità alla polarizzazione della radiazione solare diffusa nel campo di vista dello spettrometro, tale problema è stato risolto convogliando la radiazione in una fibra di quarzo (che distrugge la polarizzazione) posta tra il ricevitore e lo spettrometro.

### **2.4.3. MAX-DOAS**

Cambiando direzione di vista, e muovendo il telescopio ricevitore verso angoli diversi dallo zenith, ci si è accorti che gli spessori ottici dei gas esaminati aumentavano considerevolmente. Sanders et al., (1993) riuscì a misurare OClO durante il tramonto puntando l'ottica di ingresso a bassi angoli di elevazione. In particolare, fin dalle prime osservazioni ci si rese conto che si poteva avere una maggiore sensibilità nel rilevare gas presenti in troposfera. Mentre quindi, per la stratosfera la sensibilità risultava pressoché la stessa, in troposfera si era aperto un nuovo fronte di indagine: la possibilità di ottenere informazioni circa il contenuto troposferico del gas e la possibilità di ricostruirne il profilo verticale nei primi chilometri. Allo stesso modo, tuttavia, la complessità delle geometrie di vista utilizzate richiesero maggiori prestazioni anche da parte dei modelli di trasferimento radiativo, utili per il calcolo degli AMF e nel caso di

profili, boxAMF. In figura 2.4 si possono osservare le caratteristiche e le principali differenze che ci sono tra la ZSL DOAS e la MAX DOAS. Il percorso compiuto dalla radiazione solare segue due percorsi distinti, prima attraversa la stratosfera, e vediamo che il percorso all'interno di essa è pressoché uguale per ogni angolo di vista, a parità di SZA. Successivamente attraversa la troposfera, e vediamo che il percorso in questo strato si allunga man mano che l'angolo di vista si abbassa. Il modo in cui questo avviene è tutt'altro che lineare, cioè non esiste una corrispondenza biunivoca e lineare tra la variazione del percorso e l'angolo di elevazione. Infatti, come visto per la ZSL- DOAS, il percorso non è ben definito in quanto è l'insieme di tutti i percorsi possibili della radiazione a determinare il percorso di assorbimento utile per il calcolo dell'AMF. Inoltre in questo caso è utile considerare ordini di scattering superiori al primo, che possono determinare sottostime dell'AMF. In figura 2.4 è rappresentato un solo punto di scattering, sopra lo strato superficiale, per semplicità. Se la probabilità di scattering aumenta, come nel caso di misure nell'UV, o come in presenza di alti valori di concentrazione di aerosol, i punti di scattering si avvicinano determinando un percorso medio inferiore rispetto al caso con minore aerosol. Il caso estremo con nebbia o neve, il percorso si accorcia e si uniforma a quello che si ottiene con altri angoli di vista. Data la diversa sensibilità al gas in funzione dell'angolo di elevazione è possibile trarre dalle misure informazioni circa il profilo verticale nei primi chilometri di atmosfera. La risoluzione verticale di tale profilo può essere di circa 3 po 5 livelli per la bassa troposfera, ma per una tale inversione occorre conoscere molto bene il profilo di aerosol. Infatti la misura dell'aerosol è direttamente correlata dalla teoria di Koshmeider (1920) sulla visibilità e determina variazioni del percorso anche di 2 ordini di grandezza. Questo tipo di informazioni, fortunatamente, possono essere ricavate utilizzando le misure di un gas di cui si conosce il profilo, come ad esempio l'O4. Inoltre variando anche l'azimuth di misura si possono ottenere informazioni circa la funzione di fase.



In figura 2.5 si può osservare uno schema che rappresenta la dipendenza dell'AMF dalla misura di O<sub>4</sub>.

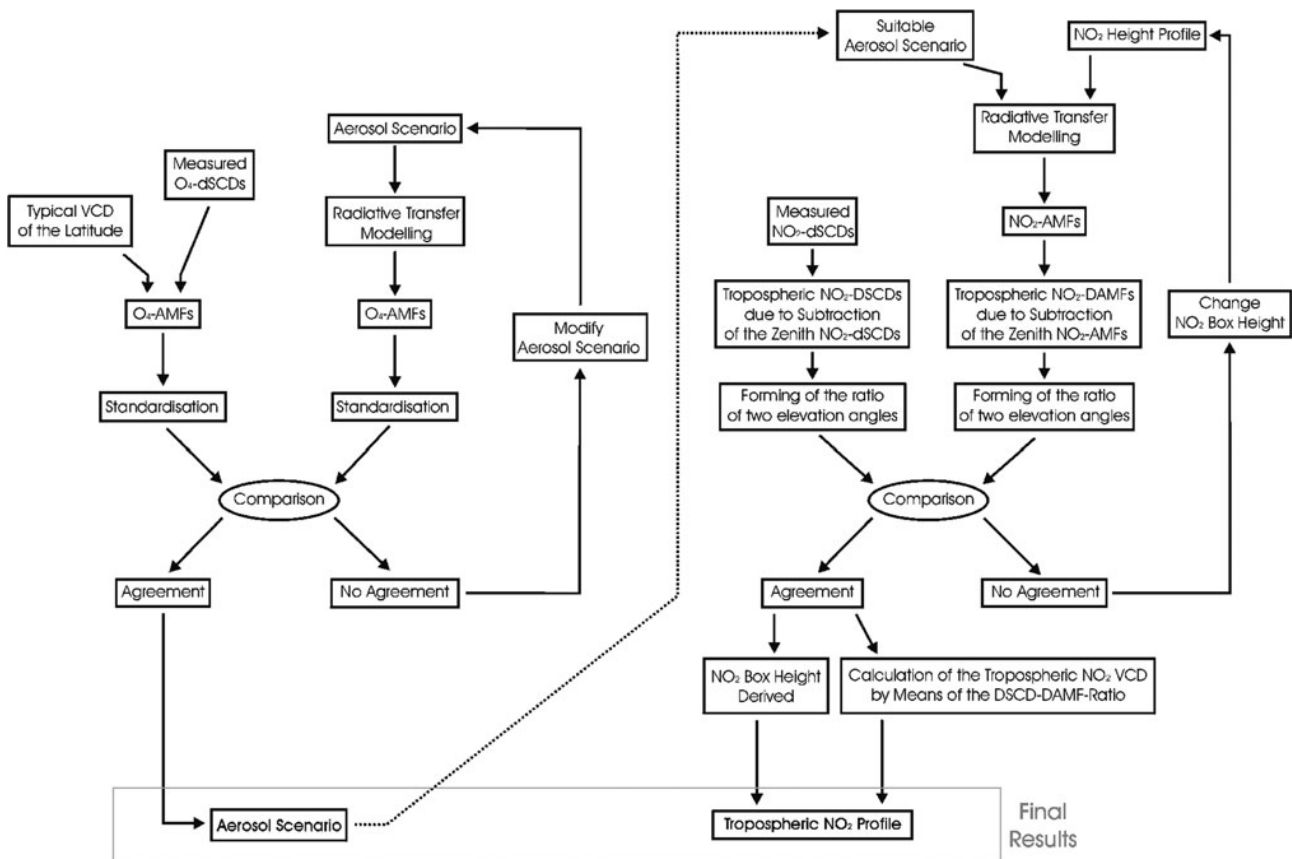
Partendo da sinistra vediamo che dato un valore di AMF di O<sub>4</sub> maggiore di 1, se consideriamo la dipendenza di questo valore dall'angolo di elevazione, vediamo che c'è una relazione inversa, ossia l'AMF aumenta al diminuire dell'angolo di elevazione. Ad un secondo livello si può studiare la dipendenza dal SZA: in questo caso all'aumentare del SZA si ha un aumento dell'AMF. Ad un terzo livello, la dipendenza dall'azimuth completa lo studio nel caso di un'atmosfera di tipo "Pure Rayleigh". L'aggiunta di Aerosol complica notevolmente le cose poiché uniforma ed abbassa maggiormente i valori degli AMF.

Quando si vuole calcolare il profilo di un gas quindi occorre prima conoscere il profilo di aerosol presente in troposfera al momento delle misure. Questo viene solitamente ottenuto attraverso la misura contemporanea dell'O<sub>4</sub> come abbiamo appena visto. Per capire la sensibilità della MAX-DOAS alle misure e ai calcoli di trasferimento radiativo per la distribuzione verticale del gas, occorre introdurre il concetto di box AMF: ovvero il contributo che un gas in traccia situato ad un

certo livello, dà all'intero AMF . Esso è quindi una misura della sensibilità di una particolare direzione di vista verso uno strato di gas ad una particolare quota. La SCD di un gas in traccia, e quindi indirettamente anche l'AMF, ad un dato angolo di elevazione  $a_i$  è legata all'AMF come in equazione 2.5:

$$S(a_i) = \sum_{j=1}^m [(A_{box})_{i,j} \cdot \Delta h_j \cdot c_j] \quad (2.34)$$

dove  $\Delta h_j$  è l'altezza del j-esimo livello,  $c_j$  la concentrazione e  $(A_{box})_{ij}$  è il Box AMF del j-esimo livello, visto all'angolo di elevazione  $a_j$ . In figura 2.222 sono rappresentati i box di AMF per diversi livelli in funzione dell'angolo di vista e della quota di interesse.



In figura 2.223 è invece rappresentato uno schema del tipico algoritmo utilizzato per ricavare i profili in troposfera mediante le misure di  $O_4$

Occorre infine tenere in considerazione che la MAX DOAS, o più in generale la DOAS passiva forniscono una misura integrata nello spazio, ovvero una quantità che è sempre una media pesata su tutte quelle parti di atmosfera che contribuiscono al segnale misurato: discontinuità, aerosol, nubi ecc. Questi

errori risultano difficilmente quantificabili e possono determinare soluzioni molto diverse da quella reale. Tali informazioni possono essere dedotte dallo studio degli averaging kernel (la matrice che definisce la relazione tra le quantità ricavate e quelle reali dell'atmosfera. La non unicità della soluzione quindi, soggetta alla varianza degli errori nella stima delle variabili che influenzano l'algoritmo, portano il nostro sistema a rientrare nella condizione dei sistemi "non ben posti", la cui trattazione è affidata a metodi di inversione ottimali (optimal estimation).

La MAX-DOAS è una metodologia molto vasta e per certi versi ancora in espansione, e quindi una trattazione dettagliata è al di là degli scopi di questo elaborato. L'argomento inoltre è stato molto trattato in letteratura come ad esempio in Wagner et al., 2004, Honninger et al., 2004, ecc.

Qui si sono sottolineate le caratteristiche utili per inquadrare le possibilità che questa tecnica può offrire nel calcolo delle emissioni da ciminiera, e le problematiche che si devono affrontare nel suo utilizzo.

#### **2.4.4. FRE-DOAS**

LA FRE-DOAS può essere considerata una particolare applicazione della MAX-DOAS, nel senso che l'apparato sperimentale che viene utilizzato e il tipo di misura che viene eseguito sono pressoché uguali. Essa infatti si basa sull'analisi delle SCDs di uno specifico gas, ottenute mediante misure di radiazione solare diffusa a diversi angoli di vista. Nel capitolo 3 vedremo nello specifico il tipo di strumentazione necessaria per ottenere questo tipo di misurazioni, per ora ci basti sapere che la radiazione solare entra nello spettrometro tramite una fibra ottica posta sul fuoco di un telescopio con movimenti alt-azimuthali comandati da pc. La procedura consiste quindi nell'eseguire misure a diversi angoli zenitali lungo un piano verticale che tagli (in maniera ortogonale) l'asse del pennacchio appena emesso dalla ciminiera. In linea di principio possono essere ripetute anche per altri piani verticali, ma, dal momento che anche le navi sono in movimento, ogni sezione lungo lo stesso piano, rappresenta l'evoluzione del pennacchio nel tempo. Per le ciminiere fisse, normalmente, è lo strumento che misura su diversi piani consecutivi l'evoluzione della concentrazione del

pennacchio nello spazio e nel tempo. L'impedimento maggiore risulta nella durata totale della scansione di un piano che, se effettuata per vari intervalli spettrali di gas, e per numerosi angoli zenitali, può durare anche delle decine di minuti. Si preferisce pertanto misurare lungo un unico piano, anche se vedremo che la misura su diversi piani consente di applicare un semplice modello tomografico per la ricostruzione del *plume* in 3d. Alle misure ottenute viene applicata la relazione che lega lo spessore ottico del gas in esame con il flusso di emissione della nave, riportata nell'equazione 2.35

$$F_j = \sum_i (CL)_{i,j} \Delta z_i \bar{u}_j \sin \beta_j \cos \theta_i \quad (2.35)$$

$F_j$  è il flow rate del gas lungo la j-esima sezione verticale esaminata;

$(CL)_{i,j}$  è il valore dell'i-esimo spessore ottico del gas sul j-esimo piano;

$\Delta z_i$  è l'incremento verticale tra l'i-esima e l'i-1-esima misura;

$\bar{u}_j$  è il vento effettivo medio per la j-esima sezione (ovvero la composizione vettoriale tra le velocità del vento e della nave);

$\beta_j$  è l'angolo azimutale del j-esimo piano;

$\theta_i$  è l'angolo zenitale tra la j-esima misura e il suolo.

Oltre alle misure DOAS occorre conoscere anche la velocità e la direzione del vento e della nave, dal momento che la loro somma vettoriale produce il vettore vento effettivo.

Ora se prendiamo la sequenza dei flussi di emissione ottenuti in questo modo, tramite una webcam individuiamo la scansione precedente il passaggio di una nave e quelle successive, otteniamo dalla sottrazione dei flussi, la parte emessa dalla nave appena transitata:

$$F = F_1 - F_2$$

Con questo calcolo è ora possibile ottenere tutte le quantità desiderate, come ad esempio la stima del rilascio totale dell'inquinante lungo tutto il tragitto effettuato, la percentuale dovuta alle navi di un determinato tipo ecc. Questa metodologia è spesso usata anche nella vulcanologia, per monitorare l'attività dei vulcani e calcolare il flusso di emissione di  $SO_2$  o BrO dovuto alla loro attività (Galle 2004, Bobrowsky 2006).

### **3. Tecniche di misura per ricavare i flussi di sorgenti ferme o mobili**

#### **3.1. Cenni storici sulla metodologia**

I primi tentativi di utilizzare strumentazione remote sensing per misurare il flusso di emissione di ciminiere risale agli anni 60, dove con il COSPEC era possibile rilevare le sottili strutture dei gas in traccia che assorbono nel UV. Giovanelli et al., (1979) misurò il flussi di emissione dovuti ad una centrale elettrica. Altri autori rivolsero i loro studi soprattutto su vulcani i quali emettevano grosse quantità di SO<sub>2</sub>. La metodologia quindi ha seguito 2 filoni indipendenti. Ora si parla di I-DOAS, ovvero Imaging DOAS, e si intendono una serie di applicazioni che hanno come obiettivo riprendere un oggetto o comunque una regione di spazio e di rappresentarla in falsi colori proporzionali allo spessore ottico di una sostanza di interesse, all'interno della regione rappresentata. La strumentazione atta ad applicare questo tipo di rilevazioni può essere di diverso tipo: ad immagine o a scansione

La prima tipologia comprende tutta una serie di macchine fotografiche che hanno la particolarità di rappresentare lo spazio 2D inquadrato facendo emergere in falsi colori un aspetto del fenomeno ripreso che non appare nell'immagine nel visibile. Questo aspetto può essere ad esempio la temperatura, come nelle macchine termografiche, o un particolare Gas, come le macchine UV. Altri, invece, di tipo a scansione, sono dotati di ottiche mobili che pertanto riprendono l'immagine in seguito ad una scansione. Tali macchine quindi necessitano di software di inseguimento e di ricostruzione dell'immagine.

#### **3.2. Metodo per il calcolo del Flow rate**

La metodologia utilizzata per calcolare il flow rate è ricavabile dalla formula del flusso passante per una superficie, in cui la quantità di materia, che attraversa la superficie definisce la portata della ciminiera. L'equazione 1 infatti riporta le grandezze coinvolte nel calcolo

$$F_j = \sum_i (CL)_{i,j} \Delta z_i \bar{u}_j \sin \beta_j \cos \theta_i \quad (3.1)$$

dove:

$F_j$  è il flow rate del gas lungo la j-esima sezione verticale esaminata;

$(CL)_{i,j}$  è il valore dell'i-esimo spessore ottico del gas sul j-esimo piano;

$\Delta z_i$  è l'incremento verticale tra l'i-esima e l'i-1-esima misura;

$\bar{u}_j$  è il vento medio per la j-esima sezione;

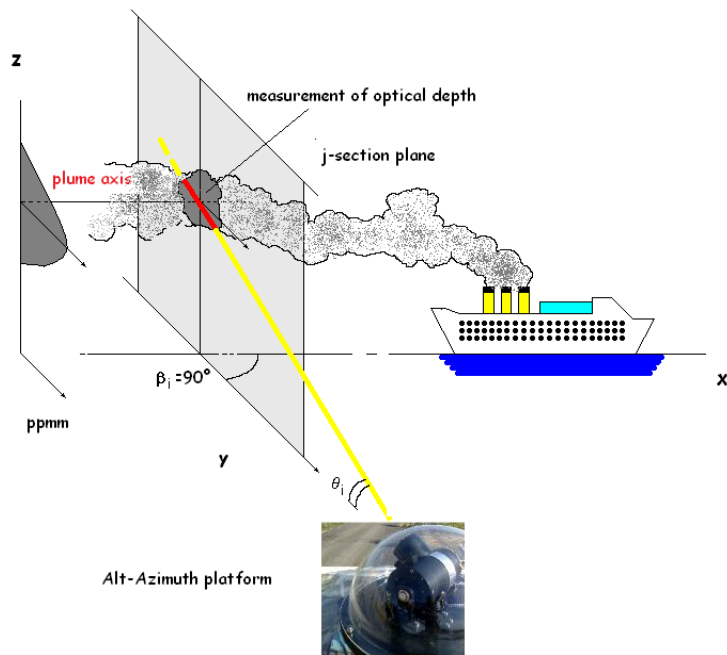
$\beta_j$  è l'angolo azimutale del j-esimo piano;

$\theta_i$  è l'angolo zenitale tra la j-esima misura e il suolo.

L'applicazione della metodologia non richiede eccessive risorse di calcolo, tuttavia è importante selezionare le misure ottenute in seguito al passaggio di una nave. Infatti, per mezzo di una web-cam è possibile identificare il tempo  $\tau_0$  ovvero il momento antecedente il passaggio della nave e i tempi  $\tau_1, \tau_2, \dots$ , successivi al passaggio. Per grandi navi questa operazione è abbastanza semplice e le successive misure aiutano a ricavare il flusso con maggiore precisione. Per le piccole navi il problema è più complicato, specialmente per la grande quantità di navi, che attraversano il canale tra una misura e l'altra. A tal fine si è sviluppata una metodologia, che sfrutta semplici concetti di statistica per attribuire ad ognuna delle piccole navi il proprio quantitativo di emissione.

Le misure effettuate hanno quindi consentito di ricavare i flussi di emissioni in termini di  $SO_2$  e  $NO_2$  delle principali navi da crociera che attraversano il canale. Si è poi stimato il loro impatto sul totale delle emissioni della zona, concentrandoci anche sulla variazione di quest'ultimo nei tre anni in cui sono state eseguite le misure. Infatti si è potuta osservare una diminuzione della quantità di  $SO_2$  emessa dovuta all'applicazione del Venice Blue Flag ovvero un accordo tra il porto e le compagnie crocieristiche sull'utilizzo di carburanti BTZ in laguna.





**Figura 3.1** Rappresentazione grafica della misura del pennacchio di una nave che attraversa il Canale della Giudecca con indicazione delle coordinate spaziali di riferimento.

### 3.2.1. Studio angolare

Nell'identificare le migliori situazioni in cui mettersi per eseguire questa tipologia di misurazioni occorre considerare i termini che compaiono nell'equazione 3.1. In tale formula vediamo la velocità del vento e della nave, l'angolo  $\theta$  e l'angolo  $\beta$  rispettivamente l'elevazione e l'azimuth relativo verso cui è orientata la nostra misura. Il seno di  $\beta$ , per la geometria delle misure scelta, dipende dall'angolo tra la direzione del pennacchio e la direzione azimuthale in cui vengono eseguite le misure. In alcune circostanze, quando il vento e la nave si muovono nella stessa direzione esso è circa uguale a uno e non entra nel calcolo.

### 3.2.2. Setup strumentale

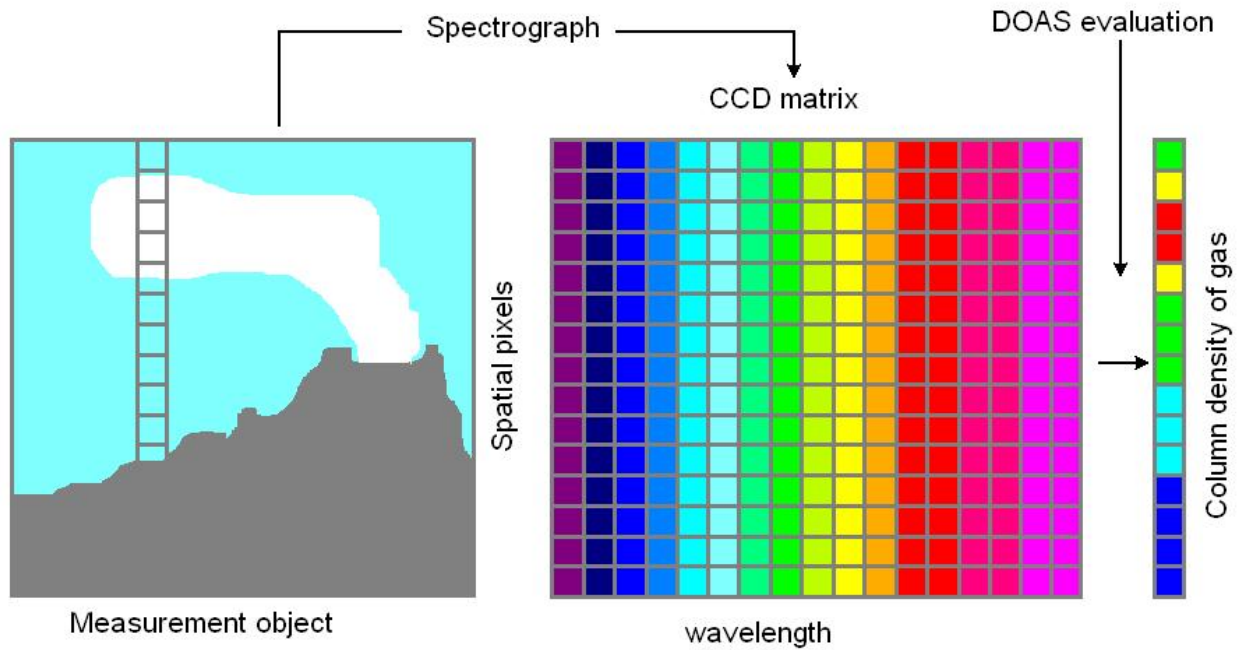
La strumentazione utilizzata per ottenere delle misure di flusso è composta di diverse parti che interagiscono fra loro. Queste sono elencate di seguito:  
 uno spettrometro con ottiche Off-axis, o uno spettrometro ad immagine;  
 una centralina meteo per conoscere il vento al suolo;

un sodar per conoscere il campo del vento in quota;  
una webcam per l'individuazione delle navi e per la stima della loro velocità;  
un UPS per la stabilizzazione della corrente;  
un pc per la gestione della centralina, webcam e UPS;  
un riparo per la strumentazione in caso di pioggia.

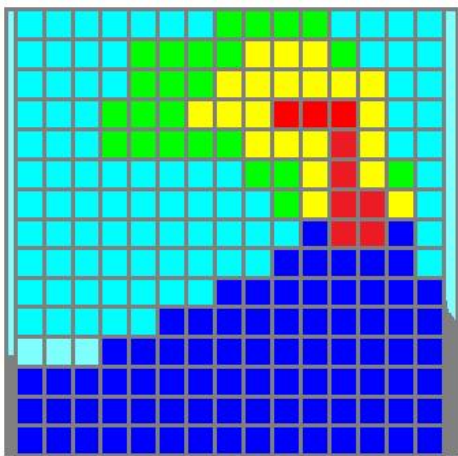
### **3.2.2.1. Spettrometro**

Veniamo ora alla descrizione dettagliata di ogni sua parte, cominciando dalla parte principale: lo spettrometro. Per analizzare spettralmente l'assorbimento di un gas lungo diverse traiettorie occorre un particolare tipo di spettrometri, in grado di fornire con una misura, oppure una sequenza rapida di misure un'immagine mono/bi/tridimensionale del gas presente nel volume inquadrato. Solitamente questo genere di spettrometri si distinguono in: ad immagine o a scansione.

Nel primo tipo, sulla fenditura dello spettrometro ad immagine viene proiettata l'intero campo di vista dell'ottica di ingresso. Solitamente si cerca di inquadrare una zona che contiene una o più sorgenti. La radiazione che attraversa la fenditura, proviene solo dalla colonna centrale del campo di vista, pertanto l'immagine che entra e va sul reticolo è solo una sottile striscia dell'intera immagine che si vuole ottenere. Successivamente l'immagine viene dispersa dal reticolo e proiettata sulla matrice di pixel di cui è composto il sensore. Su tale matrice: nella dimensione Y (256 pixel) del sensore, verranno rilevati i valori di intensità dei fotoni che vengono dall'immagine inquadrata (cioè della sottile striscia che attraversa la fenditura); nella dimensione X (1054 pixel), l'immagine viene dispersa nelle varie lunghezze d'onda. Si hanno, quindi, un totale di 256 spettri con cui si ottengono 256 valori spessori ottici ognuno corrispondente ad un punto dell'immagine inquadrata, lungo la linea centrale del campo di vista dall'ottica di ingresso. Rotando l'intero apparato di un angolo azimuth opportuno (solitamente pari al campo di vista dello spettrometro) si può ottenere l'immagine (in termini di spessori ottici di gas) della successiva colonna inquadrata. Ripetendo la misura per diversi angoli è possibile ricostruire l'immagine bidimensionale (la fotografia) dello spazio scannerizzato.



**Figura 3.4** Schema della misura ottenibile con uno spettrometro ad immagine: a sinistra si vede la zona inquadrata dall'obiettivo e la proiezione sull'immagine della fenditura. In mezzo la dispersione della luce sulla matrice del sensore, a destra, una volta estratto il contenuto colonnare da ogni spettro si ricostruisce la colonna di destra con i colori proporzionali alla quantità di gas

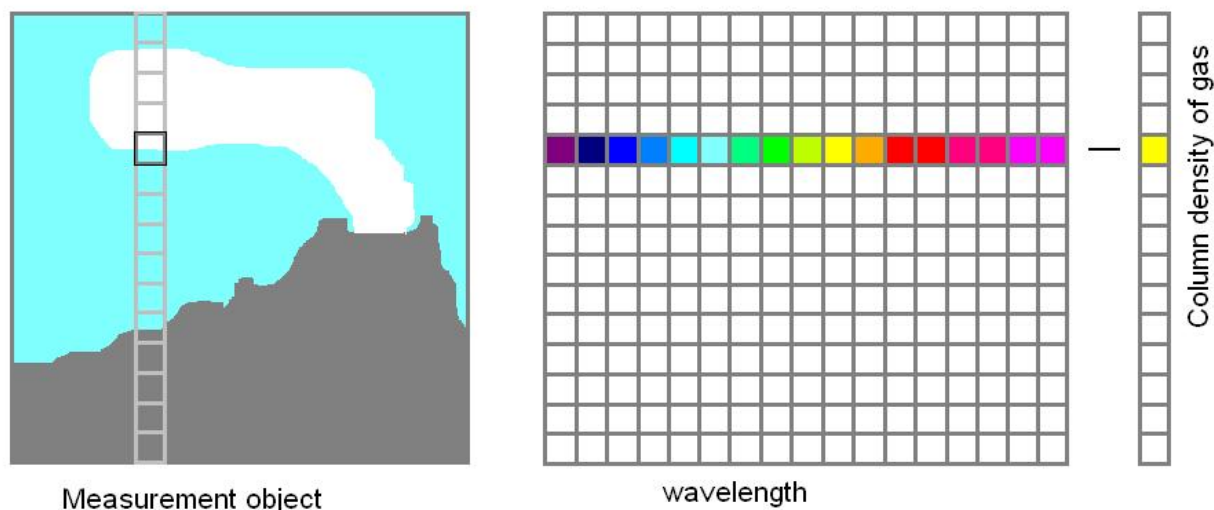


**Figura 3.5** Immagine finale dell'oggetto in termini di  $\text{SO}_2$

In figura 3.4 si vede un esempio della tipologia di misura appena descritta. Con la tipologia di misura appena descritta si è in grado di fornire una ricostruzione bidimensionale di un qualsiasi fenomeno che coinvolga la presenza di Gas, per esempio si può mappare la struttura del plume di un vulcano o di una ciminiera; si può mappare la distribuzione di inquinanti al suolo, se la strumentazione viene montata su aereo; si possono ottenere profili ecc.

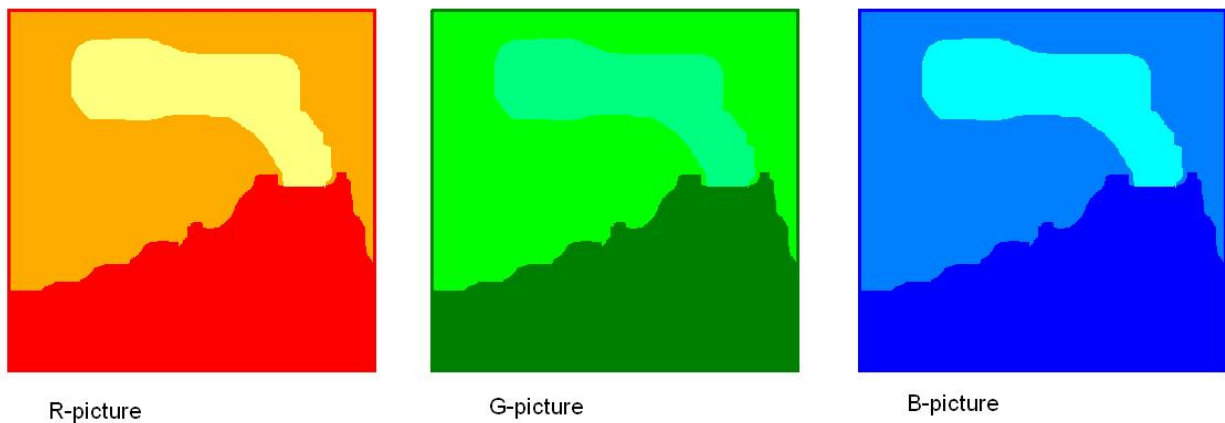
Il vantaggio della strumentazione ad immagine consiste nel fatto che nel tempo di una misura vengono registrati 256 spettri contemporaneamente, aumentando notevolmente la velocità di acquisizione.

La seconda tipologia di strumentazione descritta è costituita dagli spettrometri a scansione, ovvero spettrometriche ricostruiscono l'immagine 2D voluta attraverso una serie di scansioni verticali e orizzontali. Il sistema è molto simile al precedente con la particolarità che l'ottica di ingresso è costituita da un telescopio a campo di vista stretto dotato di movimenti alt-azimuthali. Il campo di vista stretto, in questo caso, limita l'estensione dell'immagine inquadrata, facendo sì che ad ogni misura corrisponda un solo pixel verticale(Y). Lo spostamento del telescopio, tramite un opportuno software di gestione, permette di misurare altri punti dell'immagine, che una volta riuniti ed elaborati con la metodologia DOAS forniscono l'immagine voluta in termini di spessori ottici di gas. Rispetto al sistema precedente, questo risulta molto più lento nella misura; tuttavia la possibilità di muovere verticalmente il telescopio consente di eliminare alcune traiettorie verticali, talvolta inutili, consentendo una maggiore velocità in fase di elaborazione. In figura 3.44 è presentato schematicamente la tipologia di misura appena descritta.



**Figura 3.6** Schema della misura ottenibile con uno spettrometro a scansione: tutti i punti dell'immagine finale vengono inquadrati dall'obiettivo in modo sequenziale. Ogni pixel elaborato con la metodologia DOAS fornisce il suo contenuto di Gas. Al termine della rilevazione di tutti i pixel è possibile ricostruire l'immagine iniziale in termini di spessore ottico di  $\text{SO}_2$ .

Un'ultima categoria di spettrometri che possono essere impiegati per questo tipo di rilevazioni sono i cosiddetti "iperspettrali". Sotto certi aspetti sono molto più potenti (in termini di quantità di dati al secondo) dei primi in quanto ottengono immagini bidimensionali, anche con elevata risoluzione, dell'oggetto inquadrato misurandone la radiazione attraverso una serie di filtri interferenziali. In tal modo si ottengono diverse immagini, una per ogni lunghezza d'onda, dell'oggetto inquadrato, e ogni pixel può essere così analizzato mediante la DOAS. Più che di veri spettrometri sono delle macchine fotografiche selettive a poche particolari lunghezze d'onda che possono essere utilizzate (similmente ai primi spettrometri Dobson) per la rilevazione del gas in esame. Questi sistemi operano soprattutto nella regione dell'ultravioletto e vengono impiegati per ricavare il contenuto di SO<sub>2</sub>.



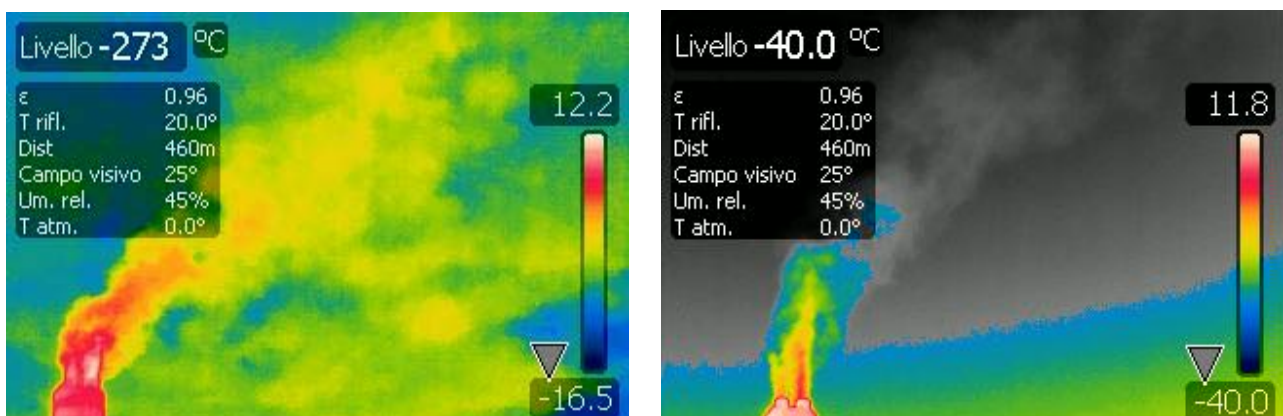
**Figura 3.7** Immagini iperspettrali ottenute da una camera con incorporati 3 filtri (passa R, passa G, passa B)

In figura 3.6 è rappresentata schematicamente la tipologia di misura sopra descritta. Va precisato che per ottenere i flussi non è necessario ricostruire l'intera immagine bidimensionale; infatti è sufficiente un piano verticale per calcolare per sezionare il tubo di flusso di un pennacchio.

Accanto agli spettrometri "DOAS" si possono citare anche altri sistemi ad immagine che danno informazioni circa alcune caratteristiche fisiche dell'immagine inquadrata. Prendiamo ad esempio le termocamere IR le quali sono spesso utilizzate per la visualizzazione del pennacchio (spesso trasparente). Esse forniscono un'immagine 2D relativamente alla temperatura di **brillanza nell'infrarosso ( $\lambda=1024\text{nm}$ )**. In figura 3.4 si possono osservare alcune immagini relative a dei pennacchi ottenute con l'utilizzo di una termocamera. Come si può osservare lo strumento non è di grande aiuto in caso di cielo coperto.



**Figura 3.8** Immagini termografiche della ciminiera di un impianto di incenerimento di rifiuti. I colori, dai più freddi ai più caldi indicano progressivamente la temperatura della zona inquadrata.



**Figura 3.9** Immagini termografiche del pennacchio uscente da una ciminiera di una centrale elettrica. L'immagine a destra è ottenuta in condizioni di cielo sereno, mentre, nell'immagine di sinistra, il cielo era nuvoloso. La temperatura delle nubi in questo caso ostacola la rilevazione del pennacchio.

### 3.2.2.2. Centralina meteo

L'utilizzo di una centralina meteo è sempre consigliabile in quanto consente di monitorare nel tempo della campagna di misura tutti i più importanti parametri meteo: pressione, temperatura, umidità, velocità e direzione del vento. Durante le attività svolte in questo elaborato si disponeva di una centralina Oregon Scientific OR, gestita dal software di acquisizione "Virtual Weather station".

I dati venivano scaricati in un database comune e accessibile anche in modalità remota in real time

### 3.2.2.3. SODAR

Il Sodar Doppler REMTECH PA1 e' un sodar commerciale in grado di misurare, oltre alla retrodiffusione atmosferica del segnale acustico emesso, anche il profilo verticale delle tre componenti della velocità del vento tramite la misura dello spostamento Doppler sulla frequenza del segnale stesso, e ricavare da questi dati varie informazioni sugli strati bassi dell'atmosfera. Nella Fig. 3.10 si riporta una immagine del miniSODAR e dell'alloggiamento del sistema di acquisizione.



**Figura 3.10** MiniSODAR (a sinistra) e alloggiamento del sistema di acquisizione (a destra)

Il miniSODAR si distingue per l'antenna di tipo 'phased array', che consente l'uso di un unico elemento di antenna, invece di tre (una per ciascuna componente della velocità), e per l'utilizzo di diverse frequenze acustiche simultanee invece

che di una sola. Questo consente, tramite un sistema automatico di analisi del segnale retrodiffuso che utilizza validazioni incrociate dei picchi spettrali, di ottenere misure, in condizioni favorevoli, fino ad altezze dell'ordine del chilometro con bassa potenza impiegata (1 watt acustico) e una estrema leggerezza e portabilità dell'antenna.

Per le caratteristiche del 'phased array', e per la acquisizione e gestione automatica dei dati il sistema è particolarmente adatto al monitoraggio continuo di lungo periodo dei profili verticali di vento. Le impostazioni utilizzate nel sito di misura forniscono, con una risoluzione verticale di 50 m, la media ogni 30 minuti dei seguenti parametri: altezza dello strato limite, velocità verticale del vento, velocità orizzontale e direzione del vento.

#### **3.2.2.4. Webcam**

L'utilizzo di una webcam consente di monitorare visivamente la zona in cui vengono effettuate le misure. È sufficiente selezionare nelle impostazioni del software di gestione, in dotazione ad ogni modello, la modalità *lapse rate*. Essa consiste nell'acquisizione automatica di immagini in maniera tale che il tempo di acquisizione, reale, è superiore al tempo di esecuzione. Tale effetto si ottiene con un *frame rate* molto basso come ad esempio 1fr/minuto. Come vedremo in seguito tramite una webcam è possibile trarre informazioni molto utili sulla zona in esame, infatti consente di stimare la velocità di un oggetto che si muove lungo la zona inquadrata.

#### **3.2.2.5. UPS**

Questa tipologia di misure può richiedere che le misure vengano eseguite in zone dove non è possibile avere la corrente elettrica. A tal proposito si è utilizzato un UPS che, collegato ad un set di batterie esterne possiede un'autonomia di alcune ore di rilevazione. In tal modo si possono ottenere anche misure in movimento se la strumentazione è alloggiata all'interno di un mezzo mobile opportunamente attrezzato.

#### **3.2.2.6. Pc**

La gestione della centralina meteo, e del resto della strumentazione compreso un eventuale connessione ad internet spesso è eseguita da un pc di supporto.



Tale pc serve sostanzialmente a gestire la strumentazione, a registrare le immagini della webcam, a fornire un collegamento remoto con la stazione di misura, quando gli operatori sono assenti per il monitoraggio della strumentazione da remoto. È infatti possibile costituire un vero e proprio centro di controllo che gestisce le batterie, la webcam, la centralina meteo, la connessione internet il collegamento con lo spettrometro e il resto della strumentazione.

### **3.2.2.7. Altra strumentazione**

Unitamente alla strumentazione già descritta si è soliti completare il quadro della misura delle emissioni da ciminiera con un LIDAR. Tale strumento, la cui descrizione va al di fuori dell'argomento di questa tesi, consente di misurare il contenuto di particelle nella traiettoria di misura. Esso consente anche di rilevare la distanza a cui le particelle si trovano e quindi fornisce un'informazione circa il profilo della concentrazione di particelle in funzione della distanza. In alcune occasioni, montato su una piattaforma ad azimutale ha consentito di misurare le dimensioni del pennacchio di una ciminiera, applicate poi alle misure DOAS per ricavare la concentrazione di gas all'interno del pennacchio [ ]

### **3.2.3. Calcolo della velocità delle navi**

Il calcolo della velocità delle navi è importante per 2 motivi: 1) perché va sommata settorialmente alla velocità del vento per ricavare il flusso; 2) perché nella stima della quantità di gas rilasciata lungo il tragitto delle navi, occorre sapere in quanto tempo lo percorre.

La velocità può essere stimata conoscendo le dimensioni della nave e analizzando la sequenza di immagini ottenute con una webcam opportunamente puntata. In figura 3.11 possiamo osservare una sequenza di immagini ottenuta con una webcam posizionata davanti al tragitto percorso dalla nave.



**Figura 3.11** Sequenza di immagini del passaggio di una nave da crociera di fronte alla webcam. Il tempo di transito è di 3 minuti e la dimensione della nave è di 234 metri

L'intera sequenza è stata registrata con la tecnica del time lapse: una tecnica cinematografica nella quale la frequenza di cattura di ogni fotogramma è molto inferiore a quella di riproduzione. In questo caso l'intera sequenza è durata 3 minuti, riprendendo una immagine ogni 30 secondi. Conoscendo la dimensione della nave, reperibile presso il sito della compagnia di crociera che può essere identificata guardando sempre le immagini, si può ora calcolarne la velocità media:

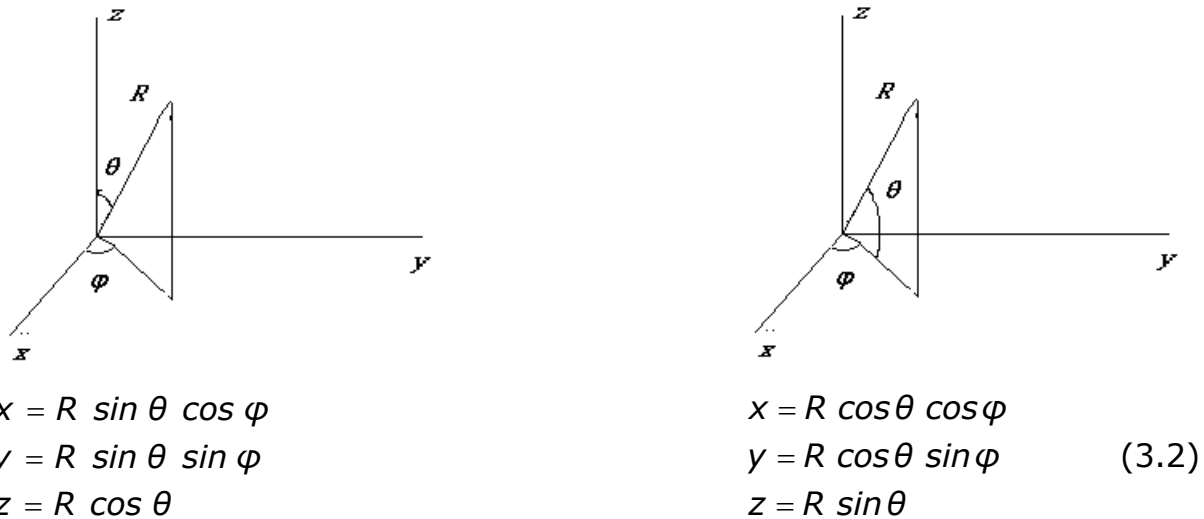
$$v = \frac{\text{dimensione nave}}{\text{tempo ripresa}} = \frac{234m}{180s} = 1.3 \text{ ms}^{-1}$$

Per quanto riguarda la direzione, invece, occorre precisare che dalle immagini risulta difficile stimare con precisione la direzione angolare della nave. Occorre quindi conoscere la direzione prevalente del moto delle imbarcazioni lungo il tratto di mare che si osserva e posizionarsi ortogonalmente a questo. Le immagini riprese in figura 3.11 sono prese lungo il canale della giudecca, in una posizione dove le navi da crociera attraversano il canale in direzione 130°Nord. Pertanto la webcam era orientata a 220°Nord per osservare ortogonalmente il passaggio della nave.

### **3.3. Metodi matematici e geometrici per la ricostruzione di un pennacchio in termini di particelle e gas, rilevati con sistemi a remote sensing**

Per la parametrizzazione geometrica del pennacchio occorre analizzare il problema in coordinate polari, e successivamente ricondurci alle coordinate cartesiane, poiché i movimenti del lidar, (ma anche della piattaforma SODCAL abbinata allo spettrometro) avvengono mediante la rotazione intorno a due assi di una piattaforma alt-azimutale. La trattazione geometrica della ricostruzione del pennacchio è comune nella prima parte per le due tecniche a remote sensing

(LIDAR e DOAS), mentre si differenzia in quella successiva, poiché con il LIDAR si ottiene una ricostruzione tridimensionale del pennacchio, mentre con misure DOAS solo una ricostruzione bidimensionale.



**Figura 3.12.** Rappresentazione schematica delle coordinate polari.

In Fig. 3.12 si riassumono le trasformazioni delle coordinate del sistema di riferimento usate che differiscono a seconda del significato che assume  $\theta$ ; se ci si riferisce all'angolo zenitale (ad esempio quello solare) si utilizzano le prime (a sinistra); se invece ci si riferisce all'angolo di elevazione della strumentazione rispetto all'orizzonte, si utilizzano le seconde (a destra). Per i risultati presentati in questa relazione il simbolo  $\theta$  assume questo secondo significato.

Nella figura 3.13 è rappresentato in forma sintetica la distribuzione tridimensionale di un pennacchio considerando entrambi i sistemi di coordinate.

Va ricordato che:

- l'asse X identifica la direzione del pennacchio cioè quella del vento (intesa per definizione come provenienza) - 180°;
- il piano ZX identifica la sezione verticale centrale del pennacchio;
- la ciminiera è posta al centro del sistema di assi cartesiani (indicato come punto C);
- il punto S (nel piano XY, Z=0) identifica la posizione del mezzo mobile;

- la spezzata  $\overline{CS} = d_0$  è la distanza tra questo punto e la posizione della ciminiera.

Ricordando che l'asse di rotazione è preso nel punto S e gli angoli azimutali sono sempre riferiti al Nord e sempre in senso orario, gli angoli  $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_N$  identificano rispettivamente la posizione delle spezzate SC, SP<sub>1</sub>, SP<sub>2</sub>, ..., SP<sub>i</sub>, ..., SP<sub>N</sub>, e ciascuna spezzata identifica a sua volta un piano verticale passante per il punto S e per uno dei punti C, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, ..., P<sub>i</sub>, ..., P<sub>N</sub>, che taglia il pennacchio a distanze crescenti sottovento alla ciminiera. Di fatto i punti lungo l'asse X partono "sopravento", individuando così altri due piani verticali.

Pertanto si avranno i seguenti set di dati, riferiti rispettivamente ai punti P<sub>i</sub> sull'asse X, alle spezzate  $\overline{SP}_i$  sul piano orizzontale (Z=0) e con vertice comune S, gli angoli azimutali  $\varphi_i$ , set di valori che individuano i piani verticali su cui saranno effettuate le misure oblique:

$$P_{-2}, P_{-1}, C, P_1, P_2, \dots, P_i, \dots, P_N; \\ \overline{SP}_{-2}, \overline{SP}_{-1}, \overline{SP}_1, \overline{SP}_2, \dots, \overline{SP}_i, \dots, \overline{SP}_N \quad (3.3)$$

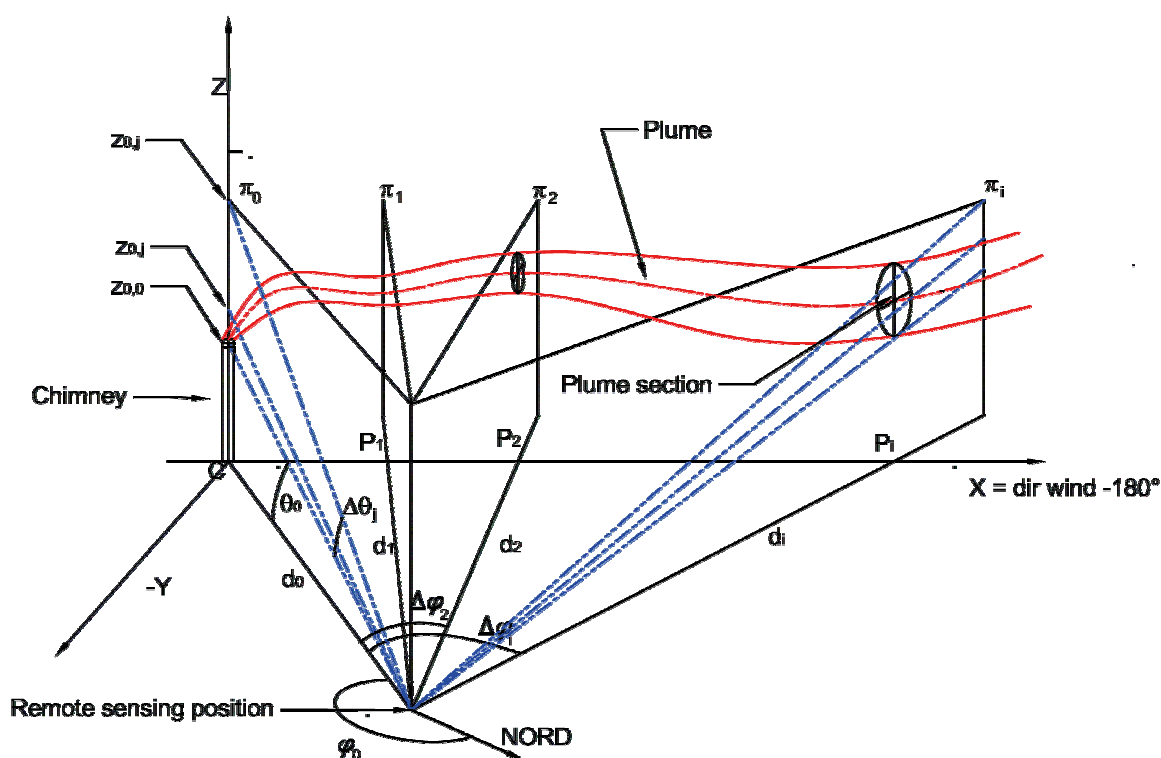
$$\varphi_{-2}, \varphi_{-1}, \varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_N;$$

dove l'indice i-esimo rappresenta uno degli N valori scelti -2, -1, 0, 1, 2, 3, ..., N.

Per comodità al posto dei valori angolari  $\varphi_i$  si possono usare i valori  $\Delta\varphi_i$ , che indicano gli angoli compresi tra la spezzata  $\overline{SC}$  e ciascuna delle spezzate precedenti o successiva:

$$\Delta\varphi_{-2}, \Delta\varphi_{-1}, \Delta\varphi_0, \Delta\varphi_1, \Delta\varphi_2, \dots, \Delta\varphi_i, \dots, \Delta\varphi_N; \quad (3.4)$$

dove per gli indici valgono le notazioni precedenti.



**Figura 3.13** Rappresentazione cartesiana tridimensionale di un pennacchio, dove l'asse  $x$ , per convenzione, assume la direzione del vento (provenienza) -  $180^\circ$ . Su due piani verticali ( $\pi_0, \pi_j$ ) sono indicate alcune delle traiettorie oblique eseguite dai sistemi a remote sensing. E' indicata anche la provenienza del vento rispetto a Nord

Per analogia si indicherà la famiglia di piani verticali con i seguenti simboli:

$$\pi_{-2}, \pi_{-1}, \pi_0, \pi_1, \pi_2, \dots, \pi_i, \dots, \pi_N; \quad (3.5)$$

dove anche in questo caso gli indici mantengono le notazioni precedenti.

Su ciascuno di questi piani verticali si effettueranno in sequenza un set di misure oblique con la strumentazione a remote sensing (LIDAR o DOAS). Ciascuna di queste misure sarà sottesa da un angolo zenitale  $\theta_j$ , che la individua nel piano in esame. Mantenendo la nomenclatura precedente si avrà sull'asse verticale  $Z$ , passante nel punto  $X=0$  e  $Y=0$ , un valore corrispondente al top della ciminiera, indicato con il punto ( $Z_{Top}$ ), la spezzata ( $\overline{CZ}_{Top}=250$  m) e l'angolo zenitale di partenza, che sottende il top della ciminiera partendo dal punto  $S$ , dove è ubicata al suolo la strumentazione a remote sensing. Quindi il set di angoli zenitali  $\theta_j$  saranno:

$\theta_{-2}, \theta_{-1}, \theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_j, \dots, \theta_M;$

dove l'indice j-esimo rappresenta gli M angoli scelti e ciascun angolo zenitale individua una misura obliqua.

La sequenza di misure è ripetuta su ciascuno degli N piani verticali. Così si avrà una matrice di (NxM) misure.

Considerando come riferimento l'angolo zenitale  $\theta_0$ , per analogia con quanto è stato proposto per gli angoli azimutali al posto dei valori angolari  $\theta_j$  si possono usare i valori  $\Delta\theta_j$ , che indicano gli angoli compresi tra la spezzata obliqua  $z_{TopC}$  e le spezzate oblique successive.

$\Delta\theta_{-2}, \Delta\theta_{-1}, \Delta\theta_0, \Delta\theta_1, \Delta\theta_2, \dots, \Delta\theta_j, \dots, \Delta\theta_M;$  (3.6)

dove per gli indici valgono le notazioni precedenti.

Tuttavia va ricordato che nel caso degli angoli zenitali durante i calcoli saranno sempre richiesti i valori interi  $\theta_j = \theta_0 + \Delta\theta_j$  e non le differenze, che si usano per comodità durante le misure.

Pertanto, su ciascun piano le misure sono individuate da una coppia di angoli in cui il valore azimutale ( $\Delta\phi_i$ ) identifica il piano e il valore zenitale ( $\theta_j$ ) identifica la singola misura: l'insieme complessivo di misure può essere quindi definito dalla seguente espressione:

$I(M_{i,j}(\Delta\phi_i, \theta_j),$  (3.7)

dove:

- l'indice  $i = -2, -1, 0, 1, 2, \dots, N$  identifica l'i-esimo piano verticale di misura a partire da due posizioni sopravento alla ciminiera e con N il numero massimo dei piani che tagliano il pennacchio sottovento;

- l'indice j assume i valori  $-2, -1, 0, 1, 2, \dots, M$  e identifica la traiettoria zenitale di misura a partire da quella orizzontale fino ad un valore M, che corrisponde ad una quota  $z_M$  largamente superiore all'altezza della ciminiera ( $z_{Top}=250$  m); la matrice complessiva di questo insieme I è composta da (NxM) misure .

Nel caso di vento molto debole il pennacchio tenderà ad assumere uno sviluppo quasi verticale (o completamente verticale con calma di vento). Con vento molto debole è preferibile operare una ricostruzione del pennacchio partendo da serie di misure realizzate su piani o inclinati (è l'asse X che ruota nel punto S verso

l'alto), dove per ciascun piano resta costante il valore dell'angolo zenitale e varia il valore dell'angolo azimutale.

Per analogia con i simboli fino ad ora proposti si indicherà la famiglia di piani inclinati (rispetto al piano orizzontale, con i seguenti simboli:

$$\Psi_{-2}, \Psi_{-1}, \Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_j, \dots, \Psi_M, \quad (3.8)$$

Individuati dall'angolo zenitale  $\vartheta_j$  selezionato dal set di valori:

$$\theta_{-2}, \theta_{-1}, \theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_j, \dots, \theta_M; \quad (3.9)$$

dove l'indice j-esimo rappresenta gli M angoli scelti e ciascun angolo zenitale individua il piano di misura inclinato. Gli indici -2 e -1 individuano due angoli e due piani posti a quote inferiori al top della ciminiera, seguendo lo schema precedente.

In ciascuno di questi piani inclinati sull'orizzonte si effettua una serie di misure per diversi angoli azimutali. Anche per questa configurazione su ciascun piano le misure sono individuate da una coppia di angoli in cui il valore zenitale ( $\theta_j$ ) identifica il piano e il valore azimutale ( $\Delta\varphi_i$ ) identifica la singola misura. Il set complessivo di misure può essere quindi definito dalla espressione  $(M_{i,j}(\Delta\varphi_i, \theta_j))$ , già introdotta nel caso precedente (6)

dove ora :

- l'indice  $j = -2, -1, 0, 1, 2, \dots, M$  identifica il piano inclinato di misura a partire da due posizioni zenitali sotto il top della ciminiera e con M il numero massimo dei piani che tagliano il pennacchio ad una quota largamente superiore a quella della ciminiera;

- l'indice  $i$  assume i valori azimutali  $-N, -(N-1), \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, N$  e identifica le traiettorie oblique simmetricamente disposte rispetto al centro ( $i=0$ ) dove è la posizione della ciminiera.

Tutta questa nomenclatura è necessaria per semplificare la comprensione dell'evoluzione del pennacchio durante il periodo delle misure sui diversi piani, considerando costante la direzione del vento, al fine di identificare il suo centro in ogni istante dell'arco temporale dell'intero set di misure.

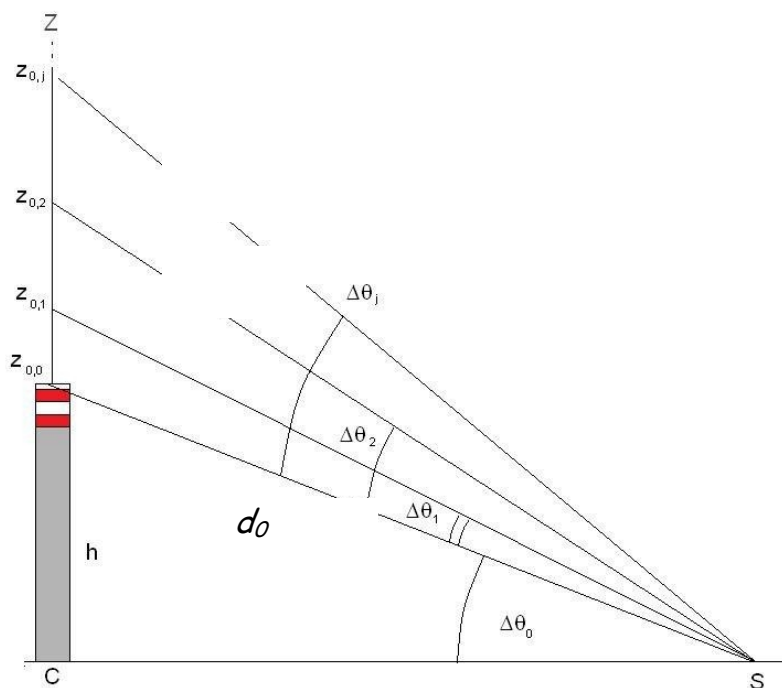
Si consideri il piano verticale  $\pi_0$ , cioè quello che, passando, come tutti gli altri, per il punto S, dove è posizionata la piattaforma mobile strumentata (PMS), interseca il centro della ciminiera C (veder figura 3.13).

Per calcolare i diversi valori zenitali su cui operare la misure si possono utilizzare semplici calcoli trigonometrici, come è riportato in figura 3.14, che della precedente figura è rappresentata solo la parte relativa al piano verticale  $\pi_0$ . In questa figura sono rappresentati i punti di intersezione delle misure oblique lungo l'asse:  $(Z, x=0, y=0)$  e i relativi angoli zenitali:

- valore angolare zenitale sotteso dal top della ciminiera  $z_{\text{TopC}}$  visto dal punto S.

$$\theta_0 = \arctan \frac{z_{0,0}}{\overline{CS}} = \sim 23^\circ \quad (3.10)$$

dove  $z_{0,0} = z_{\text{TopC}} = 250 \text{ m}$  e  $\overline{CS} = d_0 = 565 \text{ m}$ .



**Figura 3.14.** Rappresentazione del piano verticale  $\pi_0$ , della precedente figura, passante per il centro C delle coordinate cartesiane (posizione della ciminiera) e per il punto S, con indicate alcune delle traiettorie oblique. eseguite sul piano dai sistemi a remote sensing.

- i valori delle spezzate  $\overline{CZ_{0,1}}$  e  $\overline{SZ_{0,1}}$  saranno:



$$\overline{CZ}_{0,1} = d_0 \cdot \tan(\theta_0 + \Delta\theta_1), \quad \overline{SZ}_{0,1} = d_0 / \cos(\theta_0 + \Delta\theta_1) ;$$

- i valori delle spezzate  $\overline{CZ}_{0,2}$  e  $\overline{SZ}_{0,2}$  saranno:

$$\overline{CZ}_{0,2} = d_0 \cdot \tan(\theta_0 + \Delta\theta_2), \quad \overline{SZ}_{0,2} = d_0 / \cos(\theta_0 + \Delta\theta_2) ;$$

- i valori delle spezzate j-esime  $\overline{CZ}_{0,j}$  e  $\overline{SZ}_{0,j}$  saranno:

$$\overline{CZ}_{0,j} = d_0 \cdot \tan(\theta_0 + \Delta\theta_j), \quad \overline{SZ}_{0,j} = d_0 / \cos(\theta_0 + \Delta\theta_j) .$$

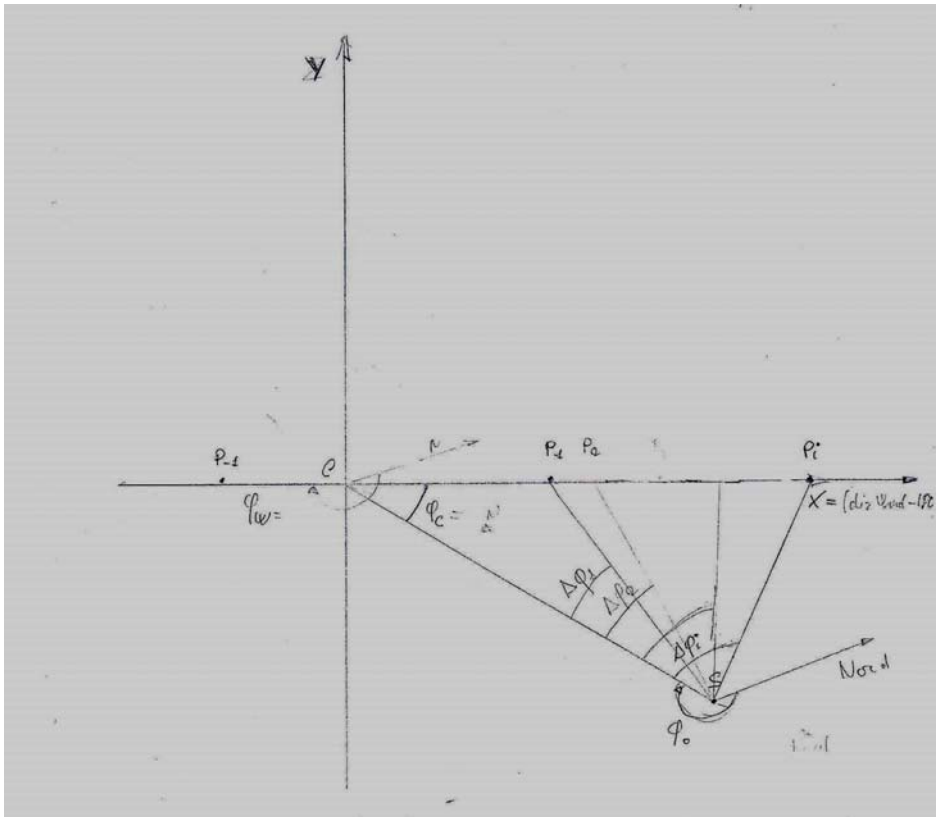
Quando ci si sposta nei successivi piani verticali si dovrà ripetere il calcolo considerando al posto di  $\overline{SC}$  le spezzate corrispondenti (ad esempio nel piano i-esimo  $\pi_i$  si considererà la spezzata  $\overline{SP}_i$ , che si indicherà, per analogia a  $\overline{SC} = d_0$ , con  $\overline{SP}_i = d_i$ .

Prima di calcolare i successivi set di spezzate  $\overline{P}_i\overline{Z}_{i,j}$  e  $\overline{SZ}_{i,j}$  nei diversi piani si procede a calcolare tutti i valori  $d_i$ , per  $i=1,2,\dots, N$ . Si dovrà considerare il triangolo  $SCP_i$  sul piano orizzontale ( $XY, z=0$ ) e, ricordando che gli angoli azimutali sono calcolati a partire da Nord in senso orario e la direzione del pennacchio è quella del vento  $-180^\circ$ , l'angolo  $\varphi_c$  si ricaverà da:

$$\varphi_c = \varphi_0 - \varphi_w - \pi, \quad (3.11)$$

dove:

- l'angolo  $\varphi_w$  rappresenta la direzione del vento rispetto a Nord e si è scelto una direzione (provenienza) di circa  $200^\circ$  rispetto al Nord come è riportato in figura 3.15;
- l'angolo  $\varphi_0$ , che individua la spezzata  $\overline{SC} = d_0$  assume il valore di  $225^\circ N$ .



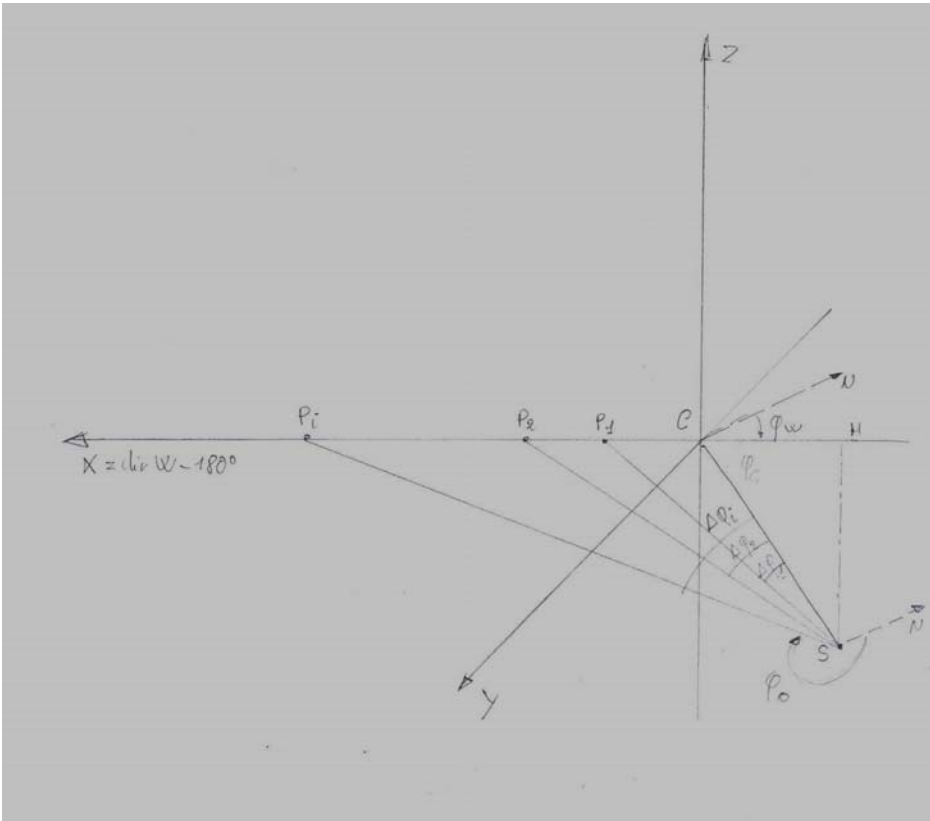
**Figura 3.15.** Rappresentazione del piano orizzontale per  $z=0$  della figura 3.14, dove sono tracciate le proiezioni al suolo di alcune delle misure oblique, nell'ipotesi che il vento provenga da circa  $180^\circ$ -  $220^\circ$ , cioè comunque all'interno del secondo e terzo quadrante ( $90^\circ$ - $270^\circ$ )

Quando si considerano questi valori angolari azimutali, si dovrà inoltre tenere conto della possibile direzione del vento. Ricordando divisione della rosa dei venti in quattro quadranti, si possono raccogliere tutte le direzioni del vento, viste dalla posizione della ciminiera, in due grandi settori: uno che comprende il secondo e terzo quadrante della classificazione indicata nel paragrafo 1.2 e in questo caso si applica l'equazione (10), cioè per un vento che dovrebbe trasportare il pennacchio nella direzione dell'area di Tarquinia, cioè circa a  $20^\circ$  N, come è rappresentata nella figura 3.16.

Quando invece il pennacchio della centrale "va verso" il centro della città di Civitavecchia, cioè ha un valore angolare azimutale di  $142^\circ$ , la direzione del vento  $\varphi_w$  che potrebbe spingere un pennacchio verso questa città ha un valore di  $322^\circ$ , cioè proveniente dal quarto quadrante. In questo caso per la

ricostruzione del pennacchio da misure con sistemi a remote sensing si dovrà considerare la figura 3.16 al posto della precedente e l'angolo  $\varphi_c$  sarà calcolato con la seguente formula:

$$\varphi_c = 2\pi - \varphi_0 + \varphi_w, \quad (3.12)$$



**Figura 3.16.** Rappresentazione del piano orizzontale per  $z=0$  della figura 3.2, dove sono tracciate le proiezioni al suolo di alcune delle misure oblique nell'ipotesi che il vento provenga da circa

Quindi riassumendo:

1. se il vento proviene dal secondo e terzo quadrante per il calcolo di  $\varphi_c$  si applica la formula (3.11) (come si può dedurre dalla figura 3.15) e la coppia di spezzate  $\overline{SP_i} = d_i$  e  $\overline{CP_i}$ , questa ultima sull'asse X, si ricavano con le seguenti formule:

$$d_i = \frac{d_0 \sin(\varphi_0 - \varphi_w - \pi)}{\sin(2\pi + \varphi_w - \varphi_0 - \Delta\varphi_i)}, \quad (3.13)$$

$$\overline{CP}_i = \frac{d_0 \sin \Delta \varphi_i}{\sin(2\pi + \varphi_w - \varphi_0 - \Delta \varphi_i)} \quad (3.14)$$

dove l'indice i-esimo può assumere solo quei valori del set 1,2,...,N sull'asse X (vedere figura 3.15);

2. se il vento proviene dal quarto e primo quadrante per il calcolo di  $\varphi_c$  si applica la formula (3.12) (come si può dedurre dalla figura 3.16) e, in questo caso, la coppia di spezzate  $\overline{SP}_i = d_i$  e  $\overline{CP}_i$ , questa ultima sull'asse X, si ricavano con le seguenti formule:

$$d_i = \frac{d_0 \sin(2\pi - \varphi_0 - \varphi_w)}{\sin(\varphi_0 - \Delta \varphi_i - \pi - \varphi_w)}, \quad (3.15)$$

$$\overline{CP}_i = \frac{d_0 \sin \Delta \varphi_i}{\sin(\varphi_0 - \Delta \varphi_i - \pi - \varphi_w)}, \quad (3.16)$$

dove l'indice i-esimo può assumere tutti i valori del set 1,2, ,N.

Avendo dunque calcolato i due set di valori  $d_i$  e  $\overline{CP}_i$ , che definiscono la posizione dei diversi piani verticali  $\pi_i$ , si può ora riprendere il calcolo dei successivi set di spezzate  $\overline{P}_i \overline{Z}_{i,j}$  e  $\overline{S} \overline{Z}_{i,j}$  in tutti i piani. Riprendendo la nomenclatura impostata all'inizio di questo paragrafo si avrà:

- per i valori delle spezzate  $\overline{P}_i \overline{Z}_{i,j}$  e  $\overline{S} \overline{Z}_{i,j}$

$$\overline{P}_i \overline{Z}_{i,j} = d_i \cdot \tan(\theta_0 + \Delta \theta_j), \quad (3.17)$$

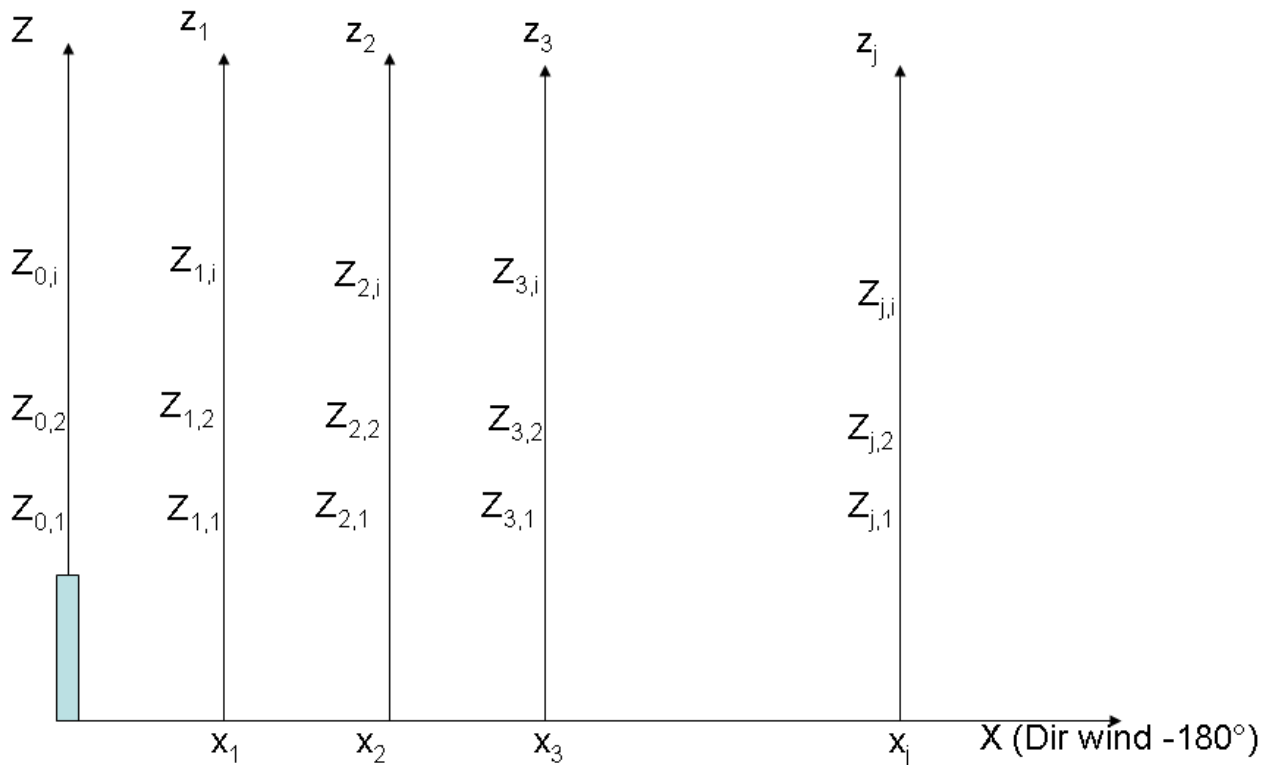
$$\overline{S} \overline{Z}_{i,j} = d_i / \cos(\theta_0 + \Delta \theta_j), \quad (3.18)$$

dove gli indici assumono i valori già noti.

Pertanto, si otterranno due matrici di (NxM) valori: nella figura 3.17 sono riportati quelli di  $\overline{P}_i \overline{Z}_{i,j}$ , che rappresenta il luogo dei punti nel piano ZX, utilizzati

per ricostruire il pennacchio in termini di segnali retro-diffusi proporzionali alle polveri, o agli spessori ottici dei gas, presenti nel pennacchio in esame.

La matrice dei valori  $\overline{SZ}_{i,j}$  rappresenta le spezzate che congiungono il punto S con i corrispondenti punti della matrice precedente, disposti sul piano verticale ZX.



**Figura 3.17.** Piano della ricostruzione del pennacchio. Ogni misura è univocamente determinata da una coppia di punti che indicano rispettivamente i valori di zenit e di azimut.

## 2.2 Normalizzazione delle misure a remote sensing

Come è già stato introdotto alla fine del precedente paragrafo, il set complessivo di misure può essere quindi definito dall'insieme  $I(M_{i,j}(\Delta\phi_i, \theta_j))$ , dove ciascuna misura  $M_{i,j}(\Delta\phi_i, \theta_j)$ , è individuata da una coppia di angoli.

Su ciascun piano  $\pi_i$ , o  $\psi_i$  nel caso di vento debole e di pennacchi a sviluppo quasi verticale, le misure DOAS forniscono un set di valori scalari  $(OD)_{i,j}$  (Optical

Density), aventi una direzione individuata dalla coppia di angoli  $(\Delta\varphi_i, \theta_j)$ , mentre le misure LIDAR forniscono un set di funzioni scalari  $(BS(\Delta t))_{i,j}$  (dove con BS si intende il valore di *Backscatter Signal*), aventi anch'essi una direzione individuata dalla stessa coppia di angoli. Inoltre, tale espressione è funzione dell'intensità del segnale luminoso retro-diffuso nel tempo  $(\Delta t)_{i,j}$  richiesto per attraversare il pennacchio alla velocità della luce.

Da ciò si evince che la ricostruzione del pennacchio in termini di spessori ottici ottenuti con misure DOAS, sarà bidimensionale; quella in termini di segnale di backscatter, ottenuta con le misure LIDAR sarà tridimensionale.

Una volta calcolati l'insieme di valori si dovrà operare ad una "normalizzazione" dei dati al fine di avere la proiezione dei misure, sia DOAS che LIDAR, sul piano ortogonale alla direzione del pennacchio.

Va ricordato che la procedura di normalizzazione deve tener conto della provenienza del vento e applicare le stesse considerazioni fatte precedentemente per calcolare la coppia di spezzate  $\overline{SP}_i = d_i$  e  $\overline{CP}_i$ , quindi, riprendendo quanto detto precedentemente, si avrà:

1. se il vento proviene dal secondo e terzo quadrante, come ricostruzione del pennacchio si fa riferimento alla figura 3.15 e per il calcolo di  $\varphi_C$  si applica la formula 3.11 e per la normalizzazione dei dati valgono le seguenti considerazioni:

1.1 per le misure DOAS il segnale "normalizzato"  $(OD_{i,j})_{\perp}$  sarà dato dalla seguente espressione:

$$(OD_{i,j})_{\perp,1} = OD_{i,j} \sin(2\pi + \varphi_w - \varphi_0 - \Delta\varphi_i) \cdot \cos\theta_j, \quad (3.19)$$

dove: - il pedice  $(\perp,1)$  indica la procedura di normalizzazione per un vento proveniente dal secondo o terzo quadrante,

- per gli indici i e j e per gli altri simboli valgono le notazioni precedenti;

1.2 per le misure LIDAR si avrà la seguente espressione:

$$(BS_{i,j}(\Delta t))_{\perp,1} = BS_{i,j}(\Delta t) \sin(2\pi + \varphi_w - \varphi_0 - \Delta\varphi_i) \cdot \cos\theta_j, \quad (3.20)$$

dove valgono le notazioni già esposte;

2. se il vento proviene dal quarto e primo quadrante, si fa riferimento alla figura 3.16 e per il calcolo di  $\varphi_C$  si applica la formula (3.12), e, come nel caso precedente, per la normalizzazione dei dati valgono le seguenti considerazioni:

2.1 per le misure DOAS il segnale "normalizzato"  $(OD_{i,j})_{\perp}$  sarà dato dalla seguente espressione:

$$(OD_{i,j})_{\perp,2} = OD_{i,j} \sin(\varphi_0 - \varphi_w - \Delta\varphi_i - \pi) \cdot \cos\theta_j, \quad (3.12)$$

2.2 per le misure LIDAR si avrà la seguente espressione:

$$(BS_{i,j}(\Delta t))_{\perp,2} = BS_{i,j}(\Delta t) \sin(\varphi_0 - \varphi_w - \Delta\varphi_i - \pi) \cdot \cos\theta_j, \quad (3.13)$$

dove per entrambe valgono le notazioni già esposte.

Si deve anche ricordare che il segnale lidar di backscatter ha anche una informazione spaziale, indicata con il simbolo  $\Delta t$  nelle formule 19 e 21, da cui poi si ricava una ricostruzione tridimensionale del pennacchio in termini di segnale luminoso retrodiffuso, che dipende anche dalle particelle scatterate nel pennacchio.

Va infine ricordato che si può ricostruire la distribuzione spaziale della funzione di depolarizzazione all'interno del pennacchio. La funzione di depolarizzazione sarà illustrata nel capitolo riguardante le misure lidar (Cap. IV). Infatti, tutte queste equazioni valgono sia per set di misure ricavate con lo spettrometro TropoGAS abbinato alla piattaforma SODCAL, come pure dal MiniLIDAR3 $\lambda$  montato sulla sua piattaforma alt-azimutale.

Nei prossimi due capitoli si presentano le applicazioni di quanto è stato spiegato per ricavare le strutture dei pennacchi in termini di spessori ottici di gas o di segnali retrodiffuso dovuto anche alle particelle presenti nel pennacchio medesimo.

Va infine ricordato che per entrambe le ricostruzioni sarà richiesta una operazione detta di sottrazione del fondo presente nell'atmosfera circostante al pennacchio stesso.





## **4. Risultati della metodologia**

### **4.1. Caratterizzazione meteorologica della Laguna di Venezia e setup strumentale**

#### **4.1.1. La laguna di Venezia**

La superficie della laguna è di circa 550 km<sup>2</sup>, di cui l'8% sono occupati da terra (Venezia stessa e le molte isole minori). Circa l'11% è permanentemente composto d'acqua, o canali dragati, mentre circa l'80% sono pianure di marea fangose, paludi d'acqua salata o le artificiali casse di colmata.

È collegata al Mar Adriatico da tre bocche di porto. Nell'ordine, da nord:

- Lido-San Nicolò,
- Malamocco,
- Chioggia.

Essendo situata all'estremità di un mare chiuso, la laguna è soggetta a grandi escursioni del livello delle acque, le più vistose delle quali (soprattutto nei periodi autunnali e primaverili) provocano fenomeni come l'acqua alta, che allaga periodicamente le isole più basse, o l'acqua bassa, che rende talvolta impraticabili i canali meno profondi. Per agevolare la navigazione, i canali lagunari sono segnalati attraverso file di pali: le bricole. L'accesso al mare in futuro dovrebbe essere regolato dalle colossali opere del progetto MoSE.



**Figura 4.1** Laguna di Venezia

Il clima di Venezia è quello tipico della Pianura Padana, mitigato per la vicinanza al mare nelle temperature minime invernali (3 °C in media) e nelle massime estive (24 °C in media). Si può considerare un clima di transizione tra il continentale e il mediterraneo. La piovosità raggiunge i suoi picchi in primavera e in autunno e sono frequenti i temporali estivi. In inverno non sono infrequenti le nevicate (ma normalmente la neve tende a sciogliersi rapidamente), tuttavia la notte gela spesso, cosa che coinvolge anche le acque lagunari delle zone più interne. L'elevata umidità può provocare nebbie nei mesi freddi ed afa in quelli caldi.

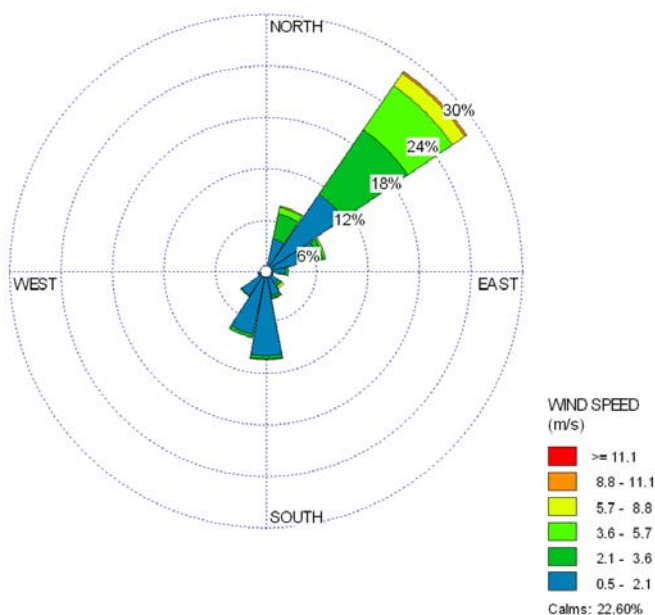
I venti principali sono la Bora (NE) dominante nei mesi invernali e primaverili, lo Scirocco (SE) in estate e, meno frequente, Libeccio (SW, detto localmente Garbìn)[18].

Dal punto di vista legislativo, il comune di Venezia ricade nella "Fascia climatica E" con 2.345 gradi giorno [19], dunque il limite massimo consentito per l'accensione dei riscaldamenti è di 14 ore giornaliere dal 15 ottobre al 15 aprile.

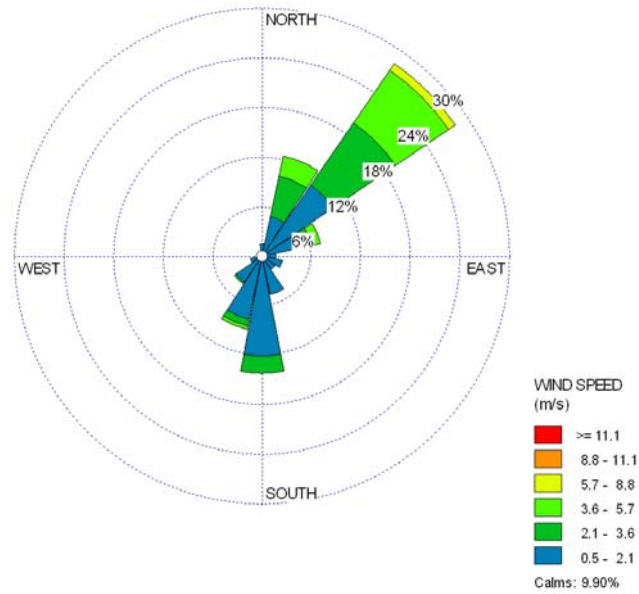
**Tabella 4.1** Riassunto climatologico dei principali parametri meteo (<http://www.forumlagunavenezia.org/italian/clima-laguna.html>)

VENEZIA LIDO	Mesi												Stagioni				Anno
	Gen	Feb	Mar	Apr	Mag	Giu	Lug	Ago	Set	Ott	Nov	Dic	Inv	Pri	Est	Aut	
T. max. media (°C)	6,4	8,5	12,1	16,2	20,6	24,7	27,8	27,5	23,8	18,3	11,7	7,2	7,4	16,3	26,7	17,9	17,1
T. min. media (°C)	1,1	2,4	5,9	9,7	13,9	17,8	20,3	20,1	16,5	11,3	6,2	1,9	1,8	9,8	19,4	11,3	10,6
Precipitazioni (mm)	59	46	61	64	73	70	53	76	62	67	79	61	166	198	199	208	771
Giorni di pioggia	7	6	7	8	9	7	5	6	6	6	8	7	20	24	18	20	82
Vento (direzione-m/s)	N 2,6	N 2,5	E 2,6	E 2,8	E 2,8	S 2,7	SE 2,5	SE 2,5	S 2,5	N 2,5	N 2,6	N 2,6	2,6	2,7	2,6	2,5	2,6

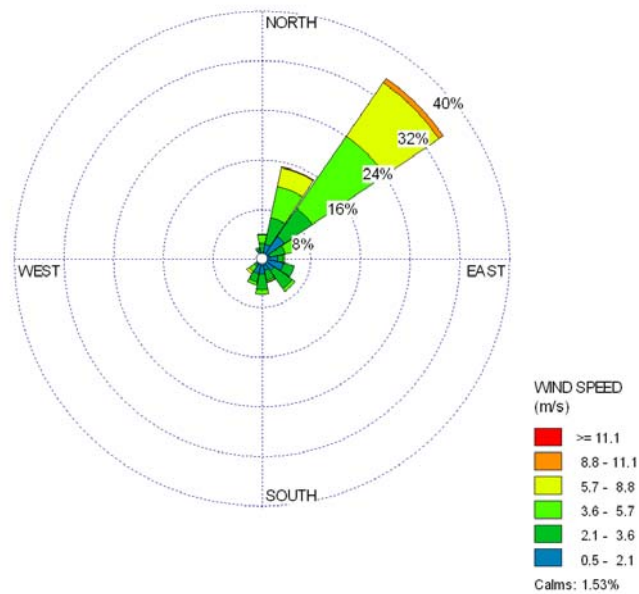
La circolazione dei venti essendo un luogo lagunare risente in maniera determinante del fenomeno della brezza di mare e di terra. Dai dati delle varie stazioni meteo si può ricostruire la variazione della direzione e velocità del vento nell'arco della giornata. In figura 4.2 è presentata la rosa dei venti estiva misurata durante l'anno 2009 per mezzo di un sodar.



**Figura 4.2** Rosa dei venti estiva misurata durante i mesi di Luglio 2009 per mezzo di un sodar.



**Figura 4.3** Rosa dei venti estiva misurata durante i mesi di Agosto 2009 per mezzo di un sodar.



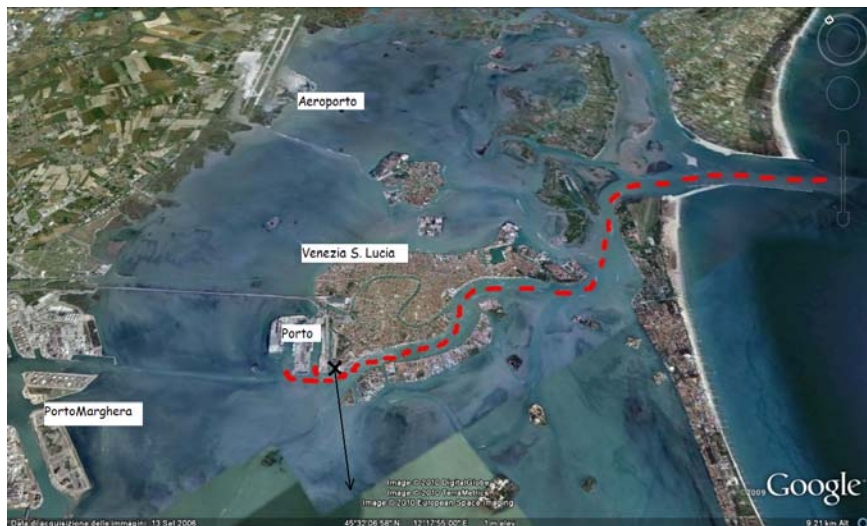
**Figura 4.4** Rosa dei venti estiva misurata durante i mesi di Settembre 2009 per mezzo di un sodar.

## 4.2. Risultati emissioni ciminiere navali

### 4.2.1. Rilevazione delle emissioni delle grandi navi da crociera

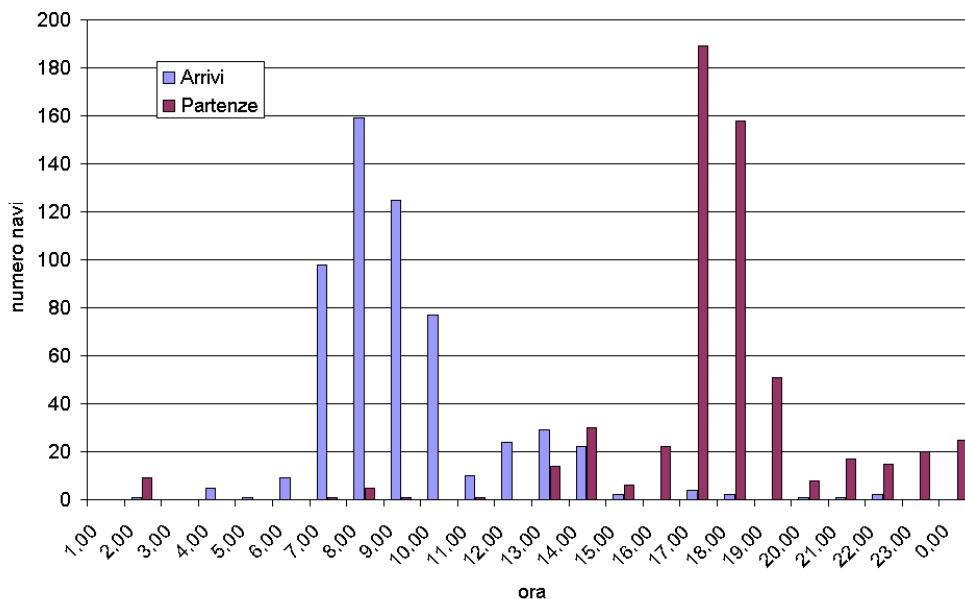
#### 4.2.1.1. Il Calendario delle navi

Presso il sito internet [www.VTP.it](http://www.VTP.it) è reperibile il calendario annuale delle navi da crociera che partono dal porto di Venezia. Le partenze seguono un percorso ben definito rappresentato in figura 4.5. Tale tragitto è lungo circa 7km e percorre tutto il canale della Giudecca passando davanti a Piazza S. Marco.

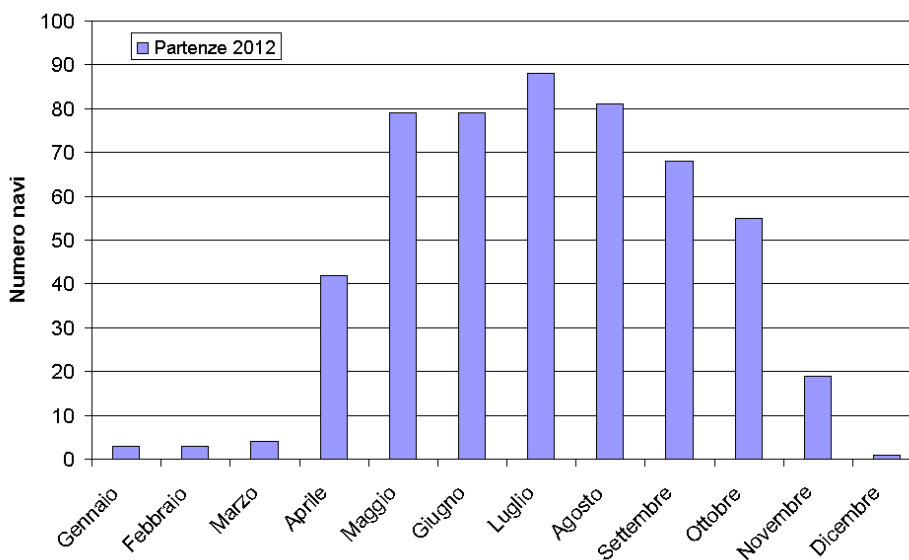


**Figura 4.5** Laguna di Venezia con indicato il percorso effettuato dalle navi da crociera per uscire dalla laguna.

Analizzando il calendario si osservano sue particolari: 1) le navi solitamente entrano nel porto alle ore 8:00 e ripartono alle ore 18 come mostrato in figura 4.6; 2) I mesi in cui le partenze sono più frequenti sono luglio e agosto. Le navi che arrivano e partono sono in totale 572



**Figura 4.6** Frequenza degli orari di partenza e di arrivo per le navi da crociera. In figura 4.7 è riportato il grafico delle partenze in funzione dei mesi in cui si possono vedere i mesi in cui le partenze sono più frequenti.



**Figura 4.7** Grafico delle partenze in funzione dei mesi in cui si possono vedere i mesi in cui le partenze sono più frequenti

#### 4.2.1.2. Rilevazione delle emissioni delle grandi navi da crociera

Applicando la metodologia FRE-DOAS si sono ottenuti i seguenti risultati:

In Tabella 6.1 sono presentati i risultati per il passaggio delle grandi navi: nella prima colonna sono riportati dei simboli arbitrari per ciascuna nave (per riservatezza i loro nomi non vengono riportati, ma la lista con i nomi delle navi e le rispettive compagnie è disponibile a parte); nella seconda colonna è indicato il tonnellaggio per ciascuna nave; nella terza e nella quarta colonna i valori medi di FRE per SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> (espressi in g/s); nell'ultima colonna il numero di passaggi (su cui sono stati calcolate le medie) di ciascuna nave durante l'intero periodo della campagna.

Per queste misure ci si deve riferire alla equazione 4. L'errore associato ai valori medi di FRE corrispondono alla scarto quadratico medio (Taylor 1982). Gli errori non sono riportati in tabella, si può tuttavia ricordare che l'errore derivato dallo scarto quadratico medio per il passaggio di ciascuna nave è meno del 30% sia per i valori di FRE di SO<sub>2</sub> che di NO<sub>2</sub>.

Nella Tabella 4.3 sono riportati i risultati del passaggio di tutte le navi lungo il canale: nella prima colonna sono riportati i giorni selezionati per le loro buone condizioni meteorologiche nell'intero periodo della campagna; nella seconda colonna si mostra la quantità totale in massa di SO<sub>2</sub> (espressa in kg) ricavata dalle misure relative al passaggio di tutte le navi (piccole e grandi); nella terza il fondo, calcolato secondo quanto detto nel paragrafo 4.5 (ultimo termine dell'equazione 7) e nella quarta la differenza di queste due precedenti grandezze. Questo è l'effettivo valore di SO<sub>2</sub> rilasciato da tutte le navi che hanno attraversato il canale. Infine nella quinta, sesta e settima colonna le stesse grandezze delle tre precedenti per l'NO<sub>2</sub>. Va fatto notare che nell'ultima riga vengono riportati i valori medi di tutte queste grandezze relative all'intero periodo della campagna.

**Tabella 4.2** Elenco delle grandi navi (indicate con lettere dell'alfabeto) transitate lungo il canale e i loro valori del flusso di emissione (FRE), rispettivamente per l'SO<sub>2</sub> e l'NO<sub>2</sub>, mediati sul numero di passaggi della stessa nave durante l'intera campagna (indicato nell'ultima colonna).

Vessel ID	Tonnellaggio	SO <sub>2</sub> FRE (g/s)	NO <sub>2</sub> FRE (g/s)	N° Passaggi
A	68870	3.4	12	2
B	28000	4.5	13	6

C	23000	5.6	12.4	12
D	3000	5.4	16.4	3
E	15781	4.3	23	8
F	47255	0.8	11	12
G	69130	2.5	6.7	5
H	30277	4.6	8.9	6
I	69130	1.7	5.7	12
J	93300	5.6	9.8	11
K	5350	2.8	9	1
L	93502	2.9	10.23	8
M	93300	1.5	12	14
N	30200	4.2	13	10
O	58625	2.3	12	21
P	114000	1.1	12	24
Q	48000	12	14	14
R	54000	0	12.1	15
S	4425	0.9	12.4	6
T	76152	0.8	13.4	5
U	75000	0.9	11.5	14
V	114500	1.1	12.4	17
W	90090	4.5	11.7	20
X	76152	3.54	7.8	8
W	25000	2.34	10.7	9
Z	69153	4.5	10.4	1
a	9975	4.2	23	12
b	70000	3.8	18.4	6
c	5888	2.9	15.2	4
d	14983	3.5	15.8	5
e	122000	3.6	12.6	8
f	16800	3.34	12.4	5
g	14745	3.54	13.5	6
h	30277	2.54	20.04	4
i	59058	1.8	8.9	17



j	16144	2.9	11.34	4
k	70000	2.89	12.45	7
l	122000	5.76	13.64	4
m	20216	1.8	16.4	2
n	10700	3.1	16.9	4
o	16214	2.67	13.7	4
p	108977	3.02	14	7
q	18591	2.5	15.64	1
r	2532	2.87	7.9	3
s	16214	3.05	15.4	12
t	3849	3.4	14.34	1
u	15500	3	12.99	2
v	30277	2.9	13.6	7
w	16927	5.7	14.6	8
x	81811	2.32	8	4
y	41500	1.67	17	2
z	4200	2.22	16.34	3

**Tabella 4.3** Impatto totale del traffico lungo il Canale della Giudecca, calcolato nei giorni di rilevamento considerati ottimali per il tipo di indagine proposto che si avvale di tecniche a remote sensing. Per ciascun gas sono riportati: il valore totale, il fondo e la loro differenza.

Data	SO <sub>2</sub> [kg/day]			NO <sub>2</sub> [kg/day]		
	Totale	Fondo	Sottrazione	Totale	Fondo	Sottrazione
30/07/2009	490	42	448	745	46	699
11/08/2009	586	53	533	956	72	884
13/08/2009	623	63	560	871	88	783
17/08/2009	803	98	705	1009	67	942
22/08/2009	450	54	396	692	45	647
25/08/2009	712	76	636	652	203	449
28/08/2009	204	42	162	2052	161	1891
07/09/2009	435	76	359	1236	164	1072

10/09/2009	595	102	493	563	131	432
12/09/2009	606	86	520	813	99	714
15/09/2009	379	34	345	629	43	586
26/09/2009	967	109	858	517	112	405
28/09/2009	561	43	518	334	52	282
29/09/2009	607	97	510	906	158	748
07/10/2009	586	48	538	435	88	347
08/10/2009	1230	112	1118	1201	197	1004
15/10/2009	453	87	366	463	65	398
16/10/2009	354	96	258	754	89	665
22/10/2009	708	55	653	934	87	847
23/10/2009	591	67	524	478	73	405
<b>Media (Kg)</b>	<b>597</b>	<b>72</b>	<b>525</b>	<b>812</b>	<b>102</b>	<b>710</b>

Nelle successiva tabella 4.4 sono riportati i valori delle quantità in massa giornaliero di NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> (espresse in kg) rilasciate dal passaggio delle grandi navi e mediate su tutti i giorni della campagna presi in esame. Si sono riportati sia i valori "misurati" nella prima riga, che quelli "stimati" nella seconda riga. Questi ultimi sono ottenuti aggiungendo il 15 % ai precedenti valori, secondo quanto illustrato all'inizio del paragrafo 4.4 per il contributo al passaggio delle grandi navi nella prima ora dopo l'alba e nell'ultima ora prima del tramonto non rilevate dal sistema a remote sensing.

**Tabella 4.4** Quantità in massa giornaliera di SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> calcolata per le grandi e medie navi; nella seconda linea si stima un incremento percentuale per tenere conto delle navi non misurate all'alba e al tramonto (15%, vedere paragrafo 4.4).

Daily Mass	SO <sub>2</sub> (Kg)	NO <sub>2</sub> (Kg)
Misurato	139	267
Stimato	159	307

Nella Tabella 4.5 infine sono riportati i valori delle quantità in massa giornaliera di NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> (esprese in kg) rilasciate da tutte le navi ai quali è sottratto il fondo. Anche in questo caso i valori stimati sono calcolati aggiungendo sia la quota del 15% per le grandi navi come quella del 30% per le restanti, che possono navigare anche di notte.

**Tabella 4.5** Quantità in massa giornaliera di SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> calcolato per tutto il traffico navale che attraversa il Canale; nella seconda linea si stima un incremento percentuale per tener conto delle navi non identificate all'alba e al tramonto (+15%). e, solo per le piccole navi, un secondo incremento per il traffico notturno (+30% della differenza tra il traffico totale e quello delle grandi navi, sulla base dei dati riportati nel Registro navale e secondo quanto già detto nel paragrafo 4.4).

Total Daily Mass	SO <sub>2</sub> (Kg)	NO <sub>2</sub> (Kg)
Misurato	525	710
Stimato	719	950

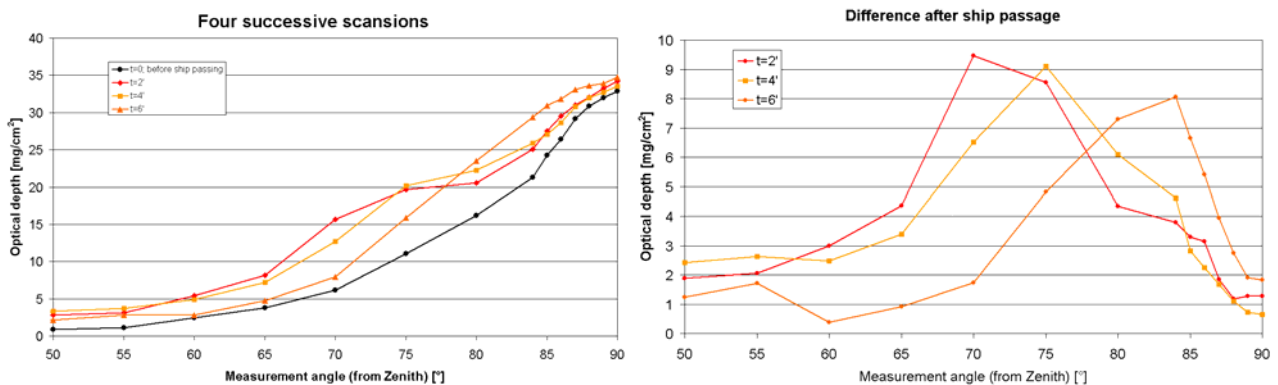
Guardando le Tabelle 4.4 e 4.5 è evidente che lungo il canale della Giudecca il contributo in massa di gas rilasciato dalle grandi navi pesa significativamente, ma non in modo prevalente, essendo circa il 22% per l'SO<sub>2</sub> e il 32% per l'NO<sub>2</sub> del traffico totale. Questi risultati assumono un particolare significato poiché attraverso queste misure con tecniche a remote sensing si è potuto dimostrare che il traffico delle grandi e medie navi lungo il canale della Giudecca "pesa" circa da un quarto (per l' SO<sub>2</sub>) ad un terzo (per l' NO<sub>2</sub>) del traffico totale. Va ricordato che la valutazione del contributo delle grandi navi sull'inquinamento globale nell'area di Venezia era uno degli scopi principali di questa campagna come delle precedenti.

A questo proposito i valori riportati nelle Tabelle 4.4 e 4.5 saranno ripresi con più dettaglio nel paragrafo 6.3, in cui si confrontano i risultati di tre campagne condotte negli anni 2007, 2008 e 2009. Qui si può far notare che il rapporto percentuale della quantità di SO<sub>2</sub> su quella dell'NO<sub>2</sub>, rilasciate durante l'attraversamento del canale, evidenzia un minor apporto di SO<sub>2</sub> rispetto all'NO<sub>2</sub>

per le grandi navi (52%), che per le restanti (87%) e ciò può essere attribuito all'impiego di motori marini più moderni e all'uso di combustibile BTZ (basso tenore di zolfo) in alcune grandi navi. Anche di ciò si discuterà nel paragrafo 6.3.

#### 4.2.1.3. Coefficienti di diffusione orizzontali e verticali

Uno studio molto importante riguarda i coefficienti di dispersione verticale poiché è possibile identificare se e quando le emissioni in atmosfera ricadono al suolo (o in acqua). Dalle misure effettuate è emerso che tali coefficienti di dispersione possono essere calcolati attraverso la variazione di flusso  $i$ -esimo in funzione dell'angolo di osservazione. La figura 4.8 mostra un esempio di questa tipologia di studi.



**Figura 4.8.** Esempio di calcolo del coefficiente di diffusione verticale del flusso di emissione: nel primo grafico vengono riportati i flussi misurati durante il passaggio di una nave, prima del passaggio (linea nera) e a intervalli regolari dopo il passaggio. Appare chiaramente nel grafico a destra, in cui si è sottratto agli ultimi tre il valore iniziale, come nelle successive scansioni il valore più alto della scansione cambia e si sposta da angoli alti (70) ad angoli più bassi (85).

Questa tipologia di misure risulta molto utile come supporto ai modelli che calcolano la dispersione degli inquinanti in atmosfera.

#### 4.2.2. Rilevazione delle emissioni dei traghetti

Oltre alle rilevazione delle emissioni delle grandi navi da crociera, un notevole impatto nella laguna lo hanno anche i traghetti per il trasporto delle auto. In particolare, su richiesta dell'Autorità Portuale di Venezia, sono state misurate le emissioni dei principali traghetti della tratta Grecia-Italia. Tali imbarcazioni sono a tutti gli effetti delle navi da crociera avendo stazza lorda anche di 65.000 t. Infatti esse presentano le caratteristiche di una nave da crociera e i confort. Anche queste compagnie hanno firmato l'accordo "Venice Blue Flag" sulla riduzione dell'utilizzo di combustibili BTZ di cui si è parlato in precedenza. Nel presentare i valori misurati per queste ulteriori compagnie si è anche registrata la variazione delle emissioni di NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> nei tre anni di misura. Come prima analisi si vede che le emissioni di queste navi sono generalmente alte. Tuttavia anche per queste imbarcazioni si è potuta osservare una diminuzione stimabile in un 35% delle emissioni di SO<sub>2</sub> rispetto a quelle di NO<sub>2</sub>. In tabella 5 è osservabile quanto appena sostenuto.

**Tabella 4.6** Elenco dei traghetti che hanno applicato il Venice blue flag, come si evince dalle misure della quantità in massa di SO<sub>2</sub> nell'arco dei tre anni, mentre quella di NO<sub>2</sub> è pressoché rimasta invariata (il nome delle navi e delle compagnie non è pubblicabile al momento).

ID	Nome Nave	Compagnia	SO <sub>2</sub> (Kg)	SO <sub>2</sub> (Kg)	SO <sub>2</sub> (Kg)
			2009	2008	2007
T1	-	-	1.9	2.3	3.3
T2	-	-	1.8	1.9	3.1
T3	-	-	3.0	3.1	4.4
T4	-	-	2.9	2.8	4.5

ID	Nome Nave	Compagnia	NO <sub>2</sub> (Kg)	NO <sub>2</sub> (Kg)	NO <sub>2</sub> (Kg)
			2009	2008	2007
T1	-	-	4.2	4.6	5.3
T2	-	-	4.5	4.2	4.1
T3	-	-	6.3	5.7	6.1
T4	-	-	6.1	7.4	7.2

### 4.2.3. Rilevazione delle navi durante i tre anni di misure

In questo paragrafo vengono confrontati i flussi ricavati durante le tre diverse campagne d'indagine, svolte in sequenza negli anni 2007, 2008 e 2009.

Tale confronto risulta molto interessante dal momento che nel 2008 e 2009 ha avuto corso il "Venice blue flag" (<http://www.port.venice.it/it/aria.html>): un accordo volontario fra le diverse compagnie di navigazione e il Comune di Venezia, sotto l'egida dell'Autorità Portuale. Tale accordo prevedeva l'impiego di un combustibile BTZ (basso tenore di Zolfo) durante le manovre e lo stazionamento nelle aree interne della laguna di Venezia. Sarà quindi interessante verificare se tale accordo abbia dato esiti positivi, mettendo in evidenza con le misure di flusso per alcune navi una minore emissione di SO<sub>2</sub>.

Nelle Tabelle 4.7 e 4.8 sono riportate le quantità medie di gas misurate per SO<sub>2</sub> ed NO<sub>2</sub>, ottenute nei tre anni presi in esame.

**Tabella. 4.7** Quantità medie di gas misurate per le grandi navi nelle campagne condotte nel 2007, nel 2008 e nel 2009.

	2007			2008			2009		
	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> / NO <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> / NO <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> / NO <sub>2</sub> (%)
Daily mass (Kg)									
Misurato	205	284	72.2	159	272	58.5	139	267	51.8

**Tabella. 4.8** Quantità medie di gas misurate per le piccole navi nelle campagne condotte nel 2007, nel 2008 e nel 2009.

	2007			2008			2009		
	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> / NO <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> / NO <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> / NO <sub>2</sub> (%)
Daily mass (Kg)									
Misurato	418	482	86.7	398	477	83.4	386	443	87.1

Nelle tabelle 4.7 e 4.8, possono essere osservati gli andamenti delle emissioni giornaliere di NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> dovute al traffico delle navi, unitamente al loro rapporto

per i tre anni di indagine. Si evince un trend in diminuzione delle quantità di SO<sub>2</sub> emesse, reso ancor più evidente dal rapporto tra NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>. Questo processo di mitigazione delle emissioni è avvenuto grazie alla partecipazione spontanea di alcune società al "Venice blue flag" nel biennio 2008 e 2009.

I risultati si possono sintetizzare nel modo seguente:

per quanto riguarda le grandi navi il rapporto dei due gas misurati passa dal valore del 72% nel 2007 al 58% nel 2008 e al 51% nel 2009. Ciò conferma l'attuazione dei due impegni precedentemente indicati.

Se si guardano i rapporti dovuti al traffico delle piccole navi si può evidenziare che il valore oscilla nell'arco dei tre anni attorno all'85%. Ciò conferma che nell'arco dei tre anni le piccole navi hanno continuato a usare l'ATZ come combustibile.

Se si confrontano i valori di questi rapporti nelle due tabelle si può anche notare che il valore dei rapporti dei gas rilasciati dalle piccole navi è decisamente più alto e per questo si può ipotizzare che i loro motori siano mediamente di progettazione più vecchia.

Infine in Tabella 4.9, in cui sono riportati i valori delle quantità in massa giornaliera di SO<sub>2</sub> nell'arco dei tre anni considerati, si evidenzia, per alcune grandi navi, l'impiego del BTZ come combustibile nel 2008 e nel 2009. Ciò mostra chiaramente che alcune compagnie di navigazione hanno applicato volontariamente il "Venice blue flag" fin dal 2008.

**Tabella 4.9.** Elenco delle grandi navi che hanno applicato il Venice blue flag, come si evince dalle misure della quantità in massa di SO<sub>2</sub> nell'arco dei tre anni.

Vessel ID	Tonnellaggio	SO <sub>2</sub>	(Kg)	SO <sub>2</sub>	(Kg)	SO <sub>2</sub>	(Kg)
		2007		2008		2009	
C1	69130	2.3				1.7	
C2	47255	4.1		1.2		0.8	
C3	41500	3.7		2.9		2.22	
C4	30277			4.7		2.54	
C5	114000			1.4		1.1	

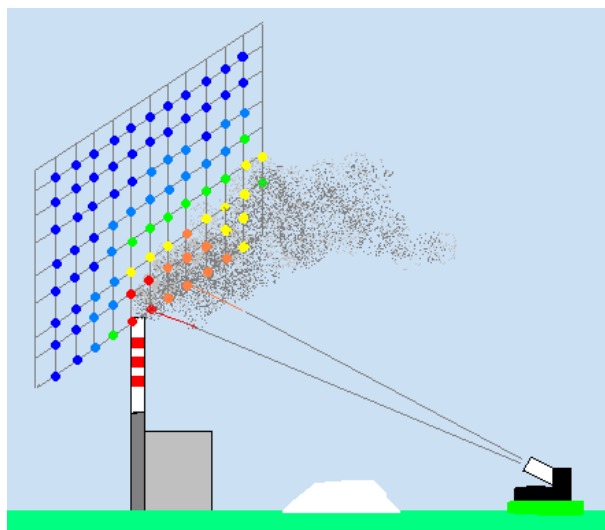
C6	114000	2	1.1	1.1
C7	90090		5.2	4.5

---

### 4.3. Risultati emissioni ciminiere inceneritori e centrali elettriche

La tecnica di ricostruzione del pennacchio, dal punto di vista geometrico, si basa su quanto già esposto nel capitolo 3, anche se, in questo caso, i dati da collocare nella sezione verticale ideale del pennacchio saranno i valori dello spessore ottico dei gas in esame presenti all'interno del pennacchio.

Le misure con il TropoGAS vengono eseguite puntando la testa alt-azimut in prossimità della ciminiera, raccogliendo così la radiazione solare diffusa. Il puntamento, controllato da motori passo-passo, è preciso e consente di effettuare spostamenti angolari con passo di  $1^\circ$  e una precisione di  $\pm 0.5^\circ$  sia per gli spostamenti lungo l'asse verticale che per quelli lungo il piano orizzontale.



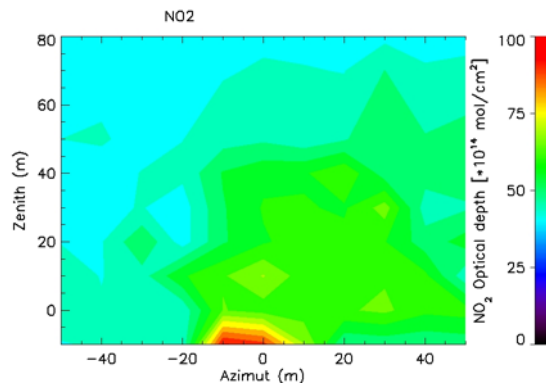
**Figura 4.34** Schema dell'intero set di rilevazioni condotte in modo anche automatico e ripetuto dallo spettrofotometro TropoGAS per e della griglia utilizzata durante le misure DOAS dello. dedicate alla ricostruzione del pennacchio in termini di spessore ottico dei gas in esame. I punti mostrano i nodi della griglia virtuale dove si effettuano le misurazioni.



Si è pertanto impostata l'acquisizione automatica delle misure in modo da eseguire, nei pressi della ciminiera, misure di gas secondo una griglia che contenesse la ciminiera e la parte iniziale del pennacchio del camino. Tale griglia, mostrata in Figura 4.34, è costituita da una matrice di punti (8x10) e per ciascuno di questi è misurato il contenuto gassoso in termini di spessore ottico. La piattaforma alt-azimutale, partendo dal basso a sinistra si muove sequenzialmente lungo i due assi di misura completando la sequenza di misure in circa 5-10 minuti.

Il risultato di questa tecnica fornisce un insieme di "fotografie" del pennacchio in termini di spessori ottici dei gas in esame (Fig. 4.35). Anche se il set totale di misure viene acquisito in un periodo relativamente breve (5-15 minuti), per ricostruire una buona "fotografia" del pennacchio in termini di spessori ottici di gas sarà indispensabile immaginare che le condizioni atmosferiche non mutino durante le misure.

Il vantaggio ulteriore di questa metodologia è che consente di misurare più gas contemporaneamente. Grazie a ciò è possibile effettuare la ricostruzione di pennacchi dei seguenti gas:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_4$ , HONO e  $\text{H}_2\text{O}$  in forma di vapore. Tali gas, non necessariamente percorreranno le stesse traiettorie all'interno del pennacchio. Inoltre, alcuni come  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , HONO e  $\text{H}_2\text{O}$  sono emessi direttamente dall'inceneritore, altri ( $\text{O}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) si possono considerare piuttosto come traccianti di alcune proprietà ottiche dell'atmosfera e pertanto risultano estremamente utili per la parametrizzazione della radiazione entrante nello spettrometro. Infine l'ozono ( $\text{O}_3$ ) è un prodotto secondario, la cui presenza è essenzialmente dovuta a reazioni fotochimiche che avvengono in atmosfera grazie all'emissione diretta dei cosiddetti precursori in parte prodotti anche dalla ciminiera del termovalorizzatore. Nel presente lavoro si mostrano solo ricostruzioni di pennacchi di  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_4$  ed  $\text{H}_2\text{O}$

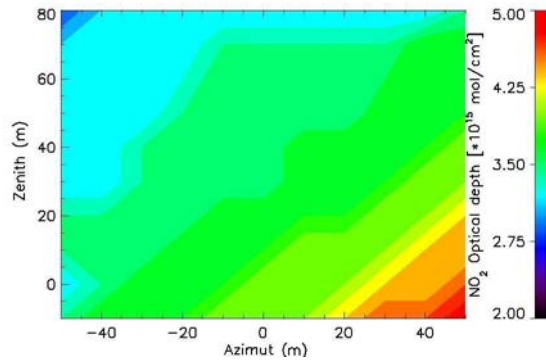


**Figura 4.35** Ricostruzione del pennacchio in termini spessore ottico di  $\text{NO}_2$  ricavata da un set di misure secondo lo schema rappresentato in Fig. 27, ottenute durante la mattina del 30 giugno 2008.

Prima di presentare la ricostruzione geometrica di un pennacchio di gas in termini di spessori ottici, vanno fatte le seguenti considerazioni:

- Il metodo di ricostruzione del pennacchio è bidimensionale; esso rappresenta, come è stato detto precedentemente, un'immagine del pennacchio su un piano, che è definito come piano immagine del pennacchio, ed è ricavata da un set di misure di spessori ottici del gas in esame (i valori degli spessori ottici sono calcolati lungo assi perpendicolari al piano immagine).
- I valori delle misure di radiazione solare diffusa contengono solo il contributo in assorbimento dovuto ai gas presenti sia all'interno del pennacchio, sia all'esterno lungo la stessa traiettoria atmosferica. Questa seconda parte si indica come spessore ottico di fondo dell'atmosfera e si propone una tecnica per minimizzarlo, basata essenzialmente su un'operazione di sottrazione, al fine di far esaltare lo spessore ottico presente nel pennacchio lungo tutte le traiettorie indagate.

Si può tentare di presentare una ricostruzione del pennacchio in termini della concentrazione del gas in esame, ma essa va solo considerata come valore medio lungo la specifica traiettoria di misura. Si propone pertanto una procedura per passare dallo spessore ottico alla concentrazione media che tuttavia è ancora suscettibile di ulteriori perfezionamenti.

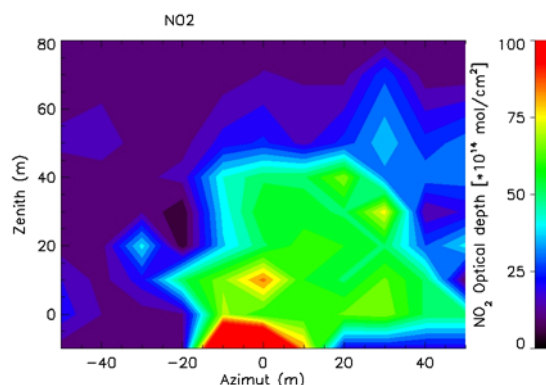


**Figura 4.36** Ricostruzione dei valori di fondo distribuiti su tutto il piano verticale presentato in Figura 4.30. L'immagine mostra la dipendenza dai valori di fondo definiti nelle aree ai bordi della precedente Figura (la scala è stata cambiata per far risaltare le deboli variazioni).

La tecnica di sottrazione delle misure di fondo si avvale dei valori più esterni e di minor valore di ciascun piano verticale di misura (vedere Figura 4.36) distribuendoli in modo proporzionale alle loro rispettive intensità su tutta l'area. Normalmente sono le aree ai vertici dell'immagine che sono identificate le aree identificate come zone di fondo.

Una volta definiti i valori di fondo, si procede sottraendo punto a punto questo set di valori calcolati ai precedenti, ricavati dalle misure in campo (vedere Figura 4.35).

Se si confronta la Figura 4.35 con la Figura 4.37 si può ben notare che l'area occupata dal pennacchio è rimasta la stessa, ma è meglio identificabile.

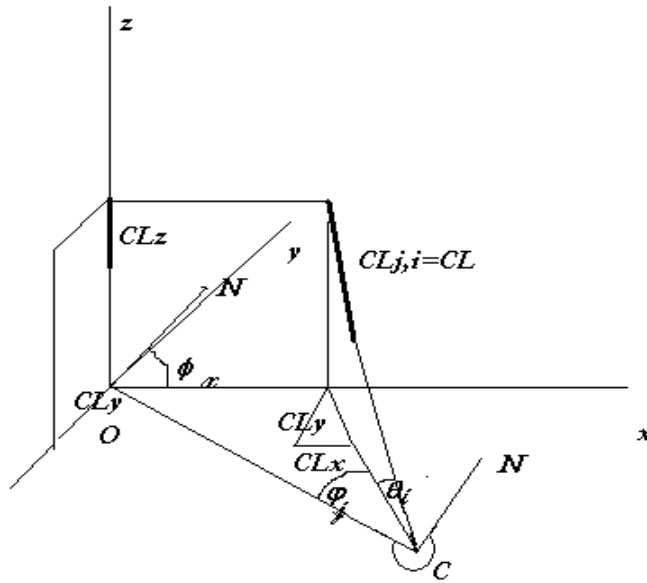


**Figura 4.37** Ricostruzione del pennacchio in termini di spessore ottico di  $\text{NO}_2$  Immagine finale risultante dopo aver applicato la procedura di sottrazione del fondo atmosferico.

Esistono altri metodi per delimitare l'area del pennacchio, come ad esempio l'impiego di simultanee immagini termometriche (vedere Fig. 4.12), o avvalendosi delle ricostruzioni LIDAR precedentemente presentate, anche se, quest'ultime identificano l'area del pennacchio di polveri, che non necessariamente si sovrappone a quella dei gas, avendo coefficienti di diffusione laterale e verticale leggermente diversi.

Si può anche passare alla rappresentazione di pennacchi in termini della concentrazione del gas in esame. Infatti, dopo aver definito la dimensione (sul piano immagine) e la profondità del pennacchio in ogni punto della griglia (queste ultime, perpendicolari al piano immagine, si possono ricavare da simultanee misure lidar), è possibile ricavarne la distribuzione dei valori di concentrazione al suo interno, passando alla rappresentazione di mappe bidimensionali della concentrazione media del pennacchio.

Ricollegandosi ora a quanto è stato presentato nel capitolo 3 sulla ricostruzione geometrica dei pennacchi si cercherà di illustrare brevemente le notazioni utilizzate per la scomposizione dei valori degli spessori ottici dei gas in esame, immaginati come vettori. Si mantengono le precedenti notazioni rispettivamente: il punto di base della ciminiera è l'origine della coordinate cartesiane, il punto C identifica nel piano xy la posizione del camion (che conterrà anche lo spettrometro TROPOGAS e la testa TelAltAzimut) e coincide con l'asse y, l'asse x si identifica con una direzione fissa e determinata che parallela al piano dell'immagine ricostruita e  $\overline{OC} = d_0$  sarà la distanza fra la posizione del camion e quella della base della ciminiera.



**Figura 4.38.** Scomposizione dello spessore ottico lungo gli assi cartesiani, dove l'asse x è sempre la direzione del pennacchio.

Riprendendo lo schema della ricostruzione geometrica nel piano immagine ideale di un pennacchio (fig. 4.34), l'i-esima misura (con  $i = 0, 1, 2, 3, \dots, Z$ ) lungo asse verticale  $x_j z_j$  (con  $j=0, 1, 2, \dots, X$ ) rappresentata nella Figura 4.38 è definita in coordinate polari da:

il suo modulo  $[(CL)_G]_{j,i}$  (dove  $G = 1, 2, 3, \dots, K$  indica il tipo di gas in esame),

la coppia di angoli  $\varphi_i$  e  $\theta_j$ , già proposto nel paragrafo 2.1.

Si considerino ora le componenti cartesiane di tale misura  $[(CL)_G]_{j,i}$  intesa come vettore e soprattutto la componente y perpendicolare al piano xz. Infatti nella ricostruzione di un pennacchio in termini di spessori ottici del gas in esame, si dovranno considerare come valori degli spessori ottici rilevati nei vari punti del piano immagine le loro componenti perpendicolari al piano stesso.

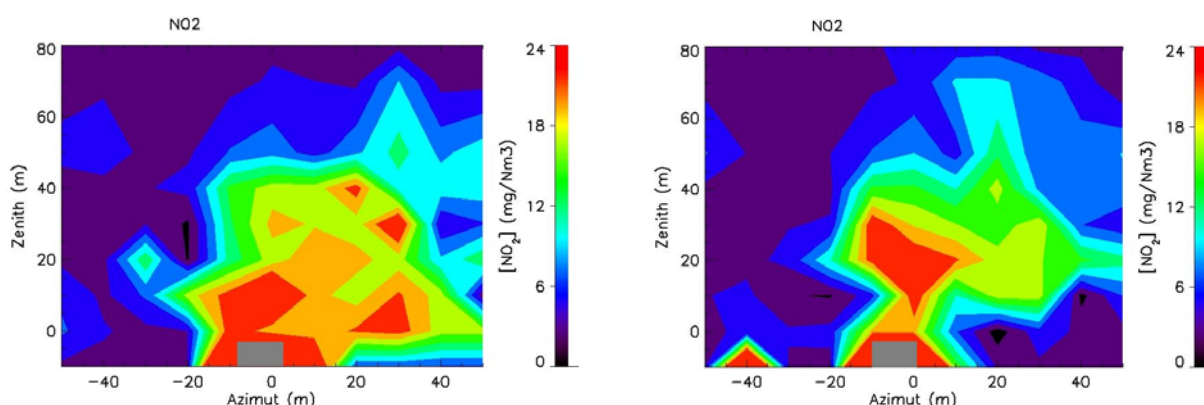
Se il simbolo  $[(CL)_G]_{j,i}$  indica il modulo della misura avremo:

$$([(CL)_G]_{j,i})_y = \{[(CL)_G]_{j,i} - \min [(CL)_G]_{j,i}\} \cos \theta_i \sin (\varphi_j - \varphi_0), \quad (4.1)$$

dove  $\min(\{(CL)_G\}_{j,i})$  si riferisce alla matrice delle misure di fondo ricavata secondo la procedura precedentemente descritta (vedere Figura 4.35).

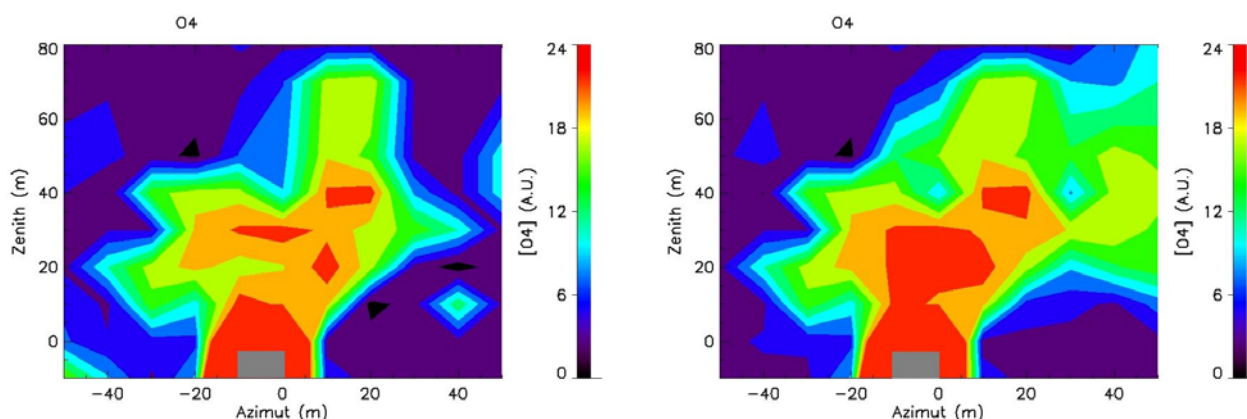
Per ciascuna misura si individua una coppia di punti sul piano xz, distribuiti rispettivamente: sui diversi assi verticali (come riportati in Fig. 3.7). Nella rappresentazione si parte dall'asse ( $x = 0, y = 0$ ) che individua la base del camino, posta per definizione all'origine delle coordinate cartesiane e indicata con il simbolo  $Z_0$ , dove si avranno le seguenti coppie di punti:  $x_0, z_{0,0}$  (posizione del top del camino)  $x_0, z_{0,1}, x_0, z_{0,2}, \dots, x_0, z_{0,i}, \dots$  (con  $i = 0, 1, 2, 3, \dots, Z$ ); sull'asse  $Z_1$  avremo  $x_1, z_{1,0}, x_1, z_{1,1}, x_1, z_{1,2}, \dots, x_1, z_{1,i}, \dots$  sull'asse  $Z_1$  avremo  $x_j, z_{j,0}, x_j, z_{j,1}, x_j, z_{j,2}, \dots, x_j, z_{j,i}$  (con  $j=0, 1, 2, \dots, X$ ). L'organizzazione delle misure è già stata descritta nei capitoli 2 e 3.

Dai valori di spessore ottico  $\{(CL)_G\}_{j,i}$  si può passare ai corrispondenti valori di concentrazione media, ottenuti dividendoli per i valori della profondità del pennacchio, a ciascuna misura associata, ottenuti secondo la procedura indicata precedentemente. Nella Figura 4.39 sono riportati due esempi di immagini del pennacchio in termini della concentrazione media di  $NO_2$



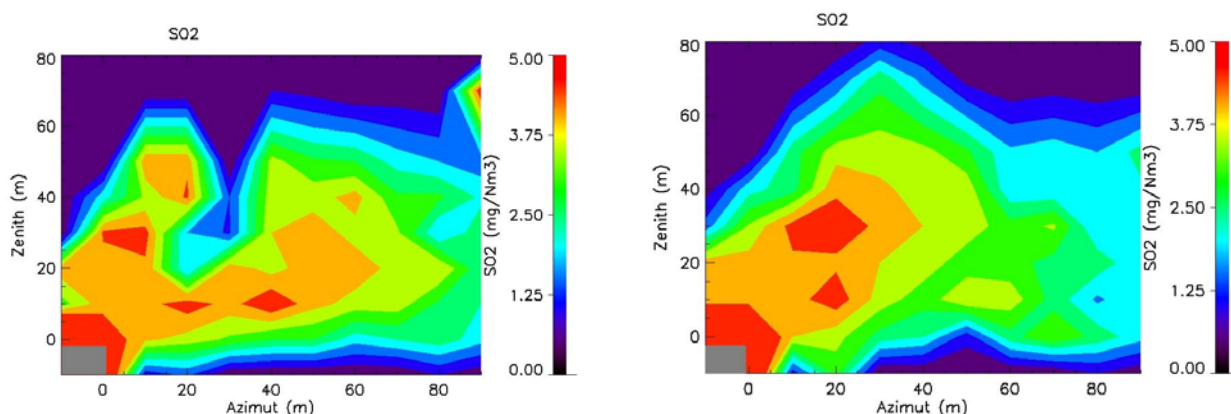
**Figura 4.39** Due esempi di immagini del pennacchio in termini di concentrazione media di  $NO_2$ .

Per ciò che riguarda l' $O_4$  invece in Figura 4.40 sono riportati i valori arbitrari di concentrazione ricavati all'interno del pannacchio



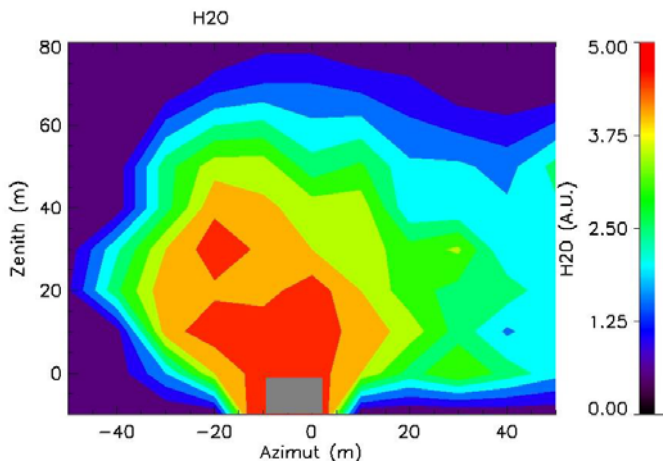
**Figura 4.40** Due esempi di immagini dei valori di  $O_4$  trovati nel pennacchio.

L' $SO_2$  è, invece stato misurato prendendo come posizione di partenza la direzione in cui c'era la ciminiera spostando poi l'ottica verso destra per le successive posizioni. Nella Figura 4.41 sono rappresentate due ricostruzioni del pennacchio in termini di spessori ottici di  $SO_2$ .



**Figura 4.41** Due esempi di immagini del pennacchio in termini di concentrazione media di  $SO_2$ .

Da ultimo si presenta nella Figura 4.42 la concentrazione in termini di vapor acqueo in unità arbitrarie.



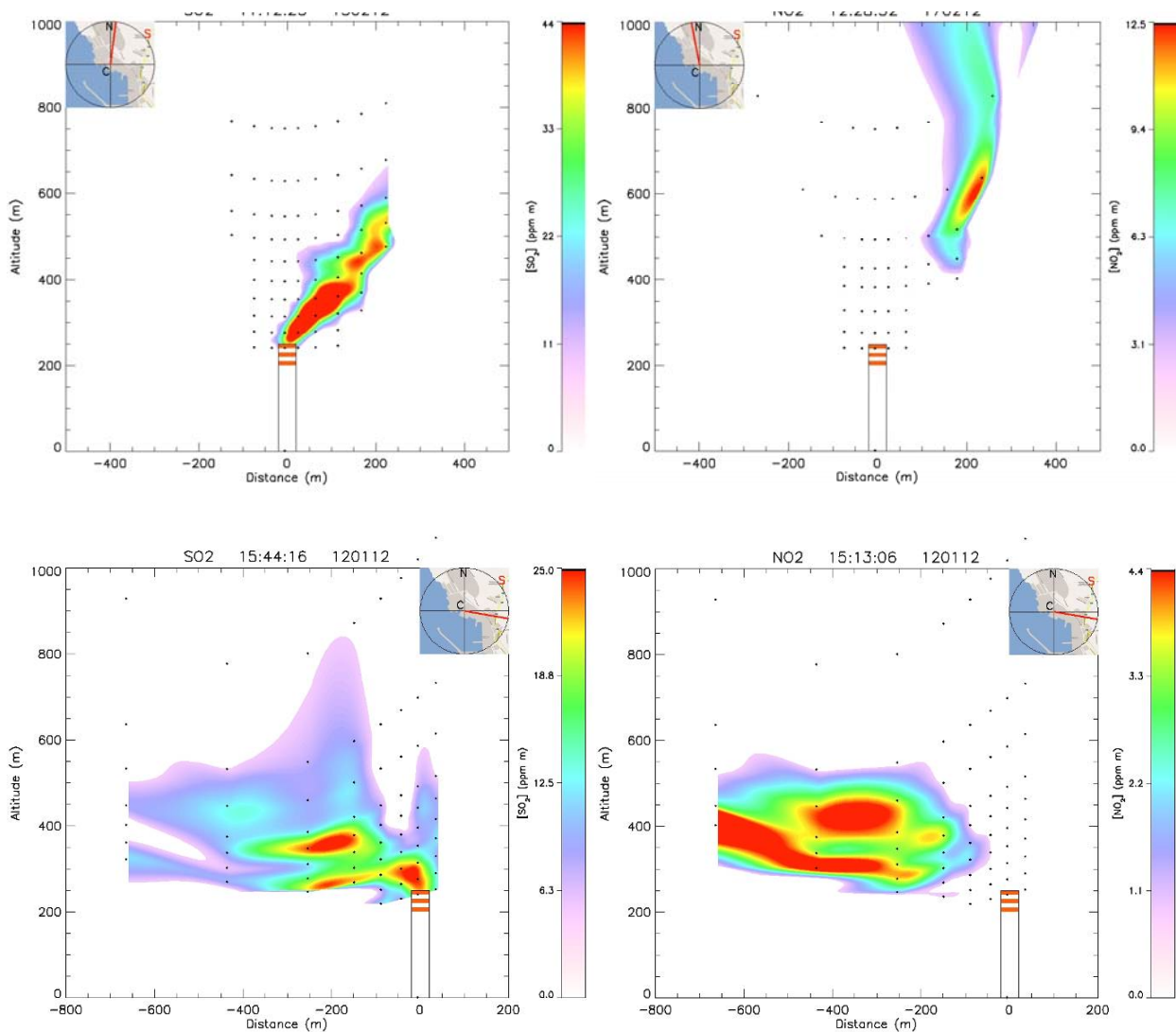
**Figura 4.42** Esempio di immagine del pennacchio di H<sub>2</sub>O.

Come si può notare nelle ultime sette figure, che rappresentano immagini del pennacchio di gas disposte lungo il piano verticale, le prime quattro (figg. 4.39 e 4.40) evidenziano solo un trasporto verticale che può essere causato da un'assenza di vento o da una sua direzione verso la posizione del camion (circa ad Est) con una leggera inclinazione verso Nord. Le successive tre evidenziano un trasporto orizzontale del pennacchio decisamente verso Nord

Per ciò che riguarda invece le centrali elettriche, recentemente si sono svolte delle misure presso una centrale a Carbone di 2000MW. Le emissioni di Gas e particelle in questo caso sono state misurate dalla strumentazione DOAS e LIDAR al fine di ricavare il contenuto emissivo del camino.

I risultati, seppur ancora preliminari e non ancora divulgabili lasciano intendere elevate concentrazioni di ossidi di azoto e zolfo. In figura 4.43 possiamo osservare il pennacchio di gas in termini di SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>. Come si può facilmente notare le due immagini sono molto diverse fra loro. In particolare si vede che l'immagine raffigurante il pennacchio di SO<sub>2</sub> riporta all'uscita dal camino una elevata concentrazione che si diluisce mano a mano che ci si allontana dalla sorgente; nell'immagine di NO<sub>2</sub> invece le concentrazioni del gas si presentano in grandi quantità diverse centinaia di metri oltre il camino. Questo fenomeno indica che gli ossidi di azoto all'interno della ciminiera e subito all'uscita sono principalmente rappresentati dall'NO. A seguito di trasformazioni chimiche e fitochimiche questo poi si ricombina con l'ossigeno atomico per formare l'NO<sub>2</sub> visibile dalla strumentazione DOAS.





**Figura 4.43** Immagini bidimensionali del pennacchio uscente da una centrale a carbone: a sinistra in termini di SO<sub>2</sub> e a destra in termini di NO<sub>2</sub>.

#### 4.4. Misure relative al contributo delle emissioni del porto

Il metodo si prefigge di misurare la quantità di gas emesso dalla ciminiera attraverso un set di misure di radiazione solare diffusa lungo lo stesso piano verticale ma per diversi angoli zenitali, al fine di sezionare trasversalmente l'intero "tubo" di flusso del pennacchio in esame, appena emesso dalla ciminiera. Nell'ultima campagna di indagine (2009) si è cambiato il set di misure portandolo a sezionare un piano orizzontale. La posizione scelta per il mezzo mobile ha consentito di operare misure della radiazione solare diffusa su un

piano orizzontale ad un'altezza di poco superiore a quella delle ciminiere delle navi, "tagliando" tutta l'area del porto. La piattaforma SODCAL, eseguendo un set di misure per un settore angolare azimutale compreso fra  $325^\circ$  e  $360^\circ$  N e con un valore di zenit costante, pari a  $88^\circ$ , può raccogliere infatti il flusso di emissione dovuto a le navi turistiche presenti nel porto di Venezia durante il periodo di osservazione. In figura 1 è riportato il settore angolare azimutale di osservazione che si è scelto, come ragionevole compromesso<sup>2</sup>, per "scansionare" orizzontalmente l'intera area del porto.



**Figura 4.44.** Vista dall'alto di una parte della laguna di Venezia con evidenziato: 1) l'unica via di accesso al porto di Venezia per le grandi navi da crociera (linea rossa tratteggiata), 2) la postazione di misura ubicata alla fine del canale (croce nera), 3) la proiezione del piano delle misure verticali nel canale (freccia nera), 4) il settore angolare delle misure orizzontali sul porto (ombreggiato in nero).

Le navi stazionano mediamente nel porto per un periodo di circa 10 ore. E' ben noto che , durante i loro stazionamenti, tali navi usano una quantità consistente di energia elettrica per i propri servizi (aria condizionata, piscine, cucine, bagni, riscaldamento, illuminazione, ecc.) e devono quindi mantenere in esercizio uno dei loro motori con la funzione di gruppo elettrogeno, non essendo ancora disponibile, anche se proposto, un collegamento con la rete elettrica cittadina

---

<sup>2</sup> tenendo conto di alcuni alberi circostanti al punto dove era ubicato il mezzo mobile, che ne impedivano un valore angolare più grande.

con cavi di potenze adeguate. Questo produce un inquinamento di ossidi di azoto e di zolfo, ben riscontrabile specialmente nei periodi di maggiore attività turistica, quando vengono ormeggiate anche 2, 3 navi contemporaneamente.

Le equazioni di base, che si devono utilizzare per calcolare i valori dei flussi di emissioni dei gas rilasciati nell'unità di tempo da navi ormeggiate nel porto, sono simili a quelle proposte per navi in transito lungo il canale. In questo caso il flusso da rilevare è rivolto prevalentemente verso la verticale (vedere figura 4.45), o meglio, in una direzione obliqua, data dalla somma vettoriale della spinta ascensionale del pennacchio e del vento orizzontale

In sintesi la procedura dell'intera misura è la seguente:

il set di rilevazioni della radiazione solare diffusa è eseguito su un piano quasi orizzontale che "taglia" i pennacchi ad una quota di poco più alta delle bocche dei camini delle navi presenti nel porto;

per ciascuna j-esima sezione orizzontale il valore di flusso del gas in esame è definito dalla seguente equazione (4.2):

$$F_{j,d} = \sum_i (CL)_{i,j} \cdot \Delta x_i \cdot w_i \cdot \text{sen} \beta_i \cdot \text{cos} \theta \quad (4.2)$$

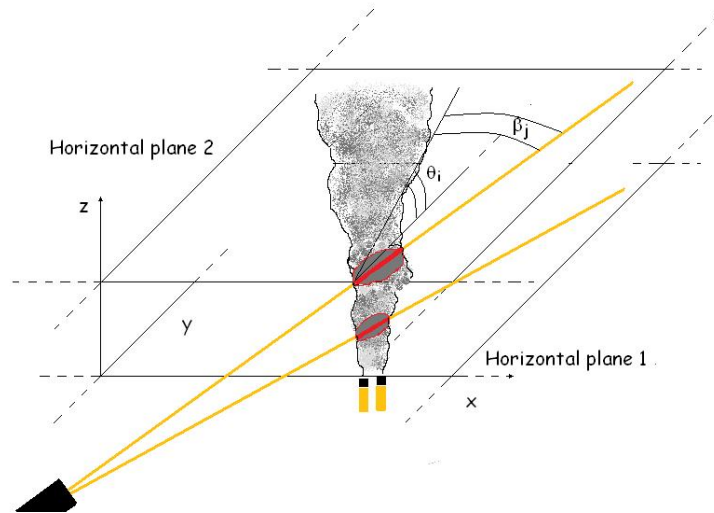
dove:  $F_{j,d}$  è il flusso di emissione (espresso in g/s) del gas in esame, ricavato dalla j-esima sezione orizzontale nel d-esimo giorno della campagna, con  $j= 1, 2, \dots, H$ , dove H è il numero di sezioni orizzontali effettuate nel giorno d e  $d= 1, 2, \dots, P$ , dove P è il numero di giornate di misura dell'intera campagna in cui sono state effettuate osservazioni continuate sul porto:

$(CL)_{i,j}$  è il valore dell'i-esimo spessore ottico del gas in esame sul j-esima sezione orizzontale, con  $i=2,3,\dots,M-1$  dove M è il numero di misure effettuate;

$\Delta x_i$  è l'incremento orizzontale fra la i-esima e la (i-1)-esima misura (calcolata sia in base alla distanza fra la nave ormeggiata e il punto di osservazione, sia sull'incremento angolare  $\beta_i$  fra la misura i-esima e la misura (i-1)-esima;

$w_i$  è la velocità verticale della massa d'aria calda che esce dal camino (o dai camini) nella i-esima sezione orizzontale;

$\beta_i$  è l'angolo azimuth della  $i$ -esimo misura sul piano di misura compreso nel settore angolare fra  $325^\circ$  e  $360^\circ$ N;  
 $\theta=88^\circ$  è l'angolo zenitale del piano quasi orizzontale di scansione (questo angolo è sempre costante per l'intero set di misure).



**Figura 4.45.** Rappresentazione grafica della misura di flusso di emissione relativa alle navi stazionanti nel porto con indicazione delle coordinate spaziali di riferimento.

Al valore del flusso calcolato con la equazione 1 occorre poi sottrarre il valore del fondo esistente sull'intera scansione. Ricordando che l'ampiezza angolare azimutale dell'intera scansione, compresa fra  $325^\circ$  N e  $360^\circ$  N, è sufficientemente larga per includere con un certo margine tutte le possibili posizioni delle navi ormeggiate lungo i pontili del porto, i due valori estremi di questa scansione ( $(CL)_{1,j}$  e  $(CL)_{M,j}$ ) saranno sempre relativamente distanti dai pennacchi delle navi ormeggiate e pertanto si possono considerare come valori di fondo dell'intera scansione. Si può quindi considerare il loro valore medio come valore di fondo da sottrarre a tutti gli altri (M-2) dati utilizzati nella (1) per calcolare il flusso di gas rilasciato da tutte le navi ormeggiate nel porto:

$$F_{j,d} = \sum_i \left[ (CL)_{i,j} - \frac{(CL)_{1,j} + (CL)_{M,j}}{2} \right] \cdot \Delta x_i \cdot w_i \cdot \sin \beta_i \cdot \cos \theta \quad (4.3)$$

dove il simbolo  $F_{j,d}$  indica il j-esimo flusso calcolato (espresso in g/s) per le grandi navi che stazionano nel porto nel d-esimo giorno.

Infine, si può anche calcolare la quantità ( $Q_d$ ) (espressa in g) del gas rilasciato dalle navi che stazionano nel porto nel d-esimo giorno:

$$Q_d = \sum_j F_{j,d} \cdot \delta t_{j,d} \quad (4.4)$$

dove  $\delta t_{j,d}$  è il tempo che intercorre fra la j-esima e la (j+1)-esima sezione quasi orizzontale effettuate sul porto nel d-esimo giorno di osservazione.

Anche per queste grandezze ricavate dalle misure sul porto gli errori sono calcolati in accordo con la formula generale di propagazione degli errori per misure indipendenti, ottenendo così per  $Q_d$  valori dell'ordine del 30% per SO<sub>2</sub> e del 20% per NO<sub>2</sub>.

La quantità di gas rilasciato dalle navi, che stazionano nel porto, può essere ricavata applicando l'equazione 4.3. A questo proposito va ricordato che, se si considerano le giornate in cui si sono fatte osservazioni in modo continuato sul porto, si è potuto osservare che la quantità di gas rilasciata dalle navi non è costante, ma presenta due periodi di massima intensità. Essi vanno dalle 6 alle 11 ( $\Delta t_{\text{morning}}$ ) e dalle 17 alle 22 ( $\Delta t_{\text{evening}}$ ) circa e due di minore intensità dalle 11 alle 17 ( $\Delta t_{\text{afternoon}}$ ) e dalle 22 alle 6 ( $\Delta t_{\text{night}}$ ). Ciò è dovuto a una maggiore o minore presenza di navi ormeggiate nel porto come anche ben evidenziato dalle figure 4.46 e 4.47, che mostrano l'andamento medio durante la parte diurna della giornata rispettivamente delle emissioni di SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>. Nelle due figure 4.46 e 4.47 le diciture "misurato" e "stimato" fanno riferimento rispettivamente alle quantità ricavate direttamente dalle misure, e a quelle interpolate secondo l'eq. 3 seguente:

$$Q = F_H \cdot (\Delta t_{\text{morning}} + \Delta t_{\text{evening}}) + F_L (\Delta t_{\text{afternoon}} + \Delta t_{\text{night}}) \quad (4.5)$$

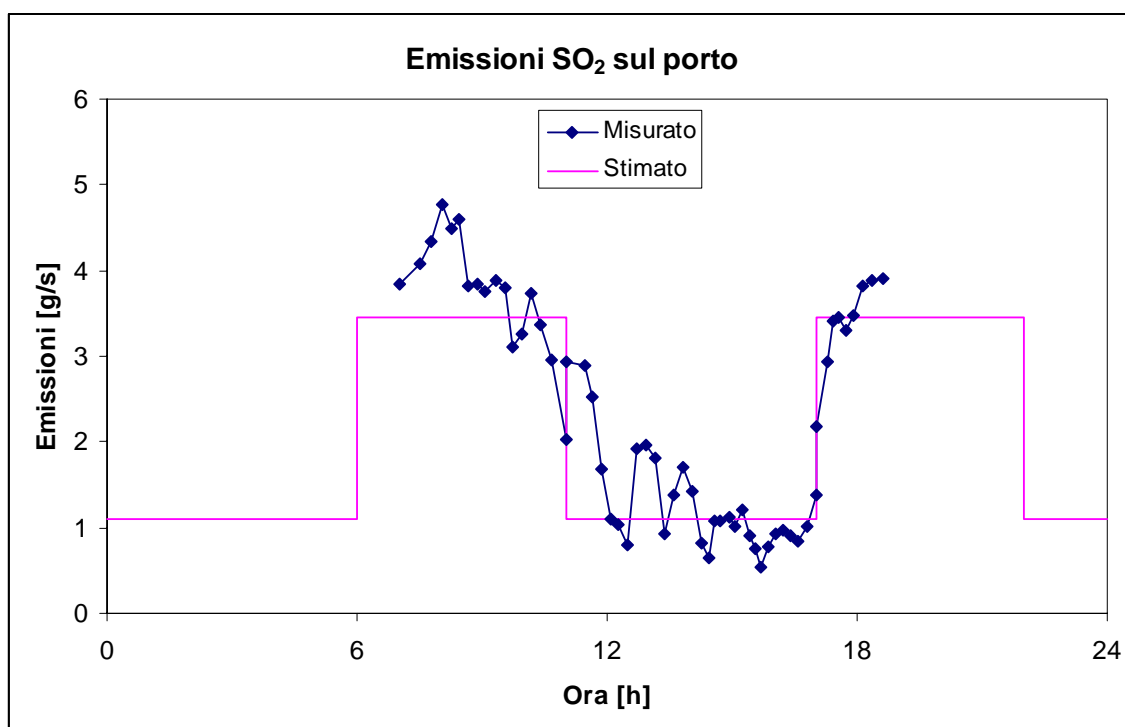
dove  $F_H$  è il flusso di emissione calcolato nei due periodi di massima intensità e  $F_L$  nei due periodi di minore intensità.

Le quantità giornaliere di gas rilasciate sul porto medie per tutti i giorni della campagna saranno rispettivamente  $Q(SO_2)=179,8\text{ kg}$  e  $Q(NO_2)=322,7\text{ kg}$  come è riportato nella Tabella 1.

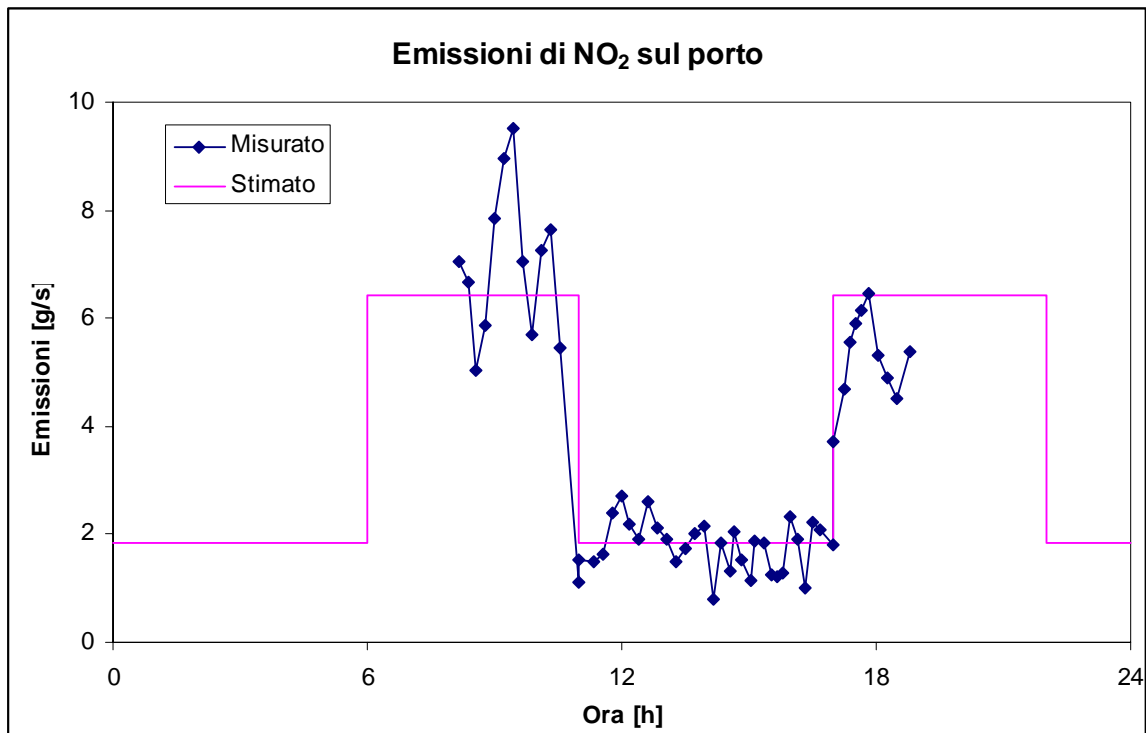
**Tabella 4.10.** Quantità in massa giornaliera di  $SO_2$  e  $NO_2$  misurata per le grandi navi che ormeggiano nel porto, media di tutti i giorni in cui si sono effettuate osservazioni.

Daily Mass	$SO_2$ (Kg)	$NO_2$ (Kg)
Misurato	179,8	322,7

Se infine, si confrontano le misure effettuate lungo il canale e quelle sul porto, il contributo alle emissioni dovuto a queste ultime è assai significativo. Esso risulta essere in media superiore alla quantità di gas rilasciata durante il transito nel canale di un valore pari a circa il 28% per l' $SO_2$  e il 20% per l' $NO_2$ .



**Figura 4.46.** Andamento giornaliero medio del flusso di emissione di  $SO_2$  sul porto di Venezia.

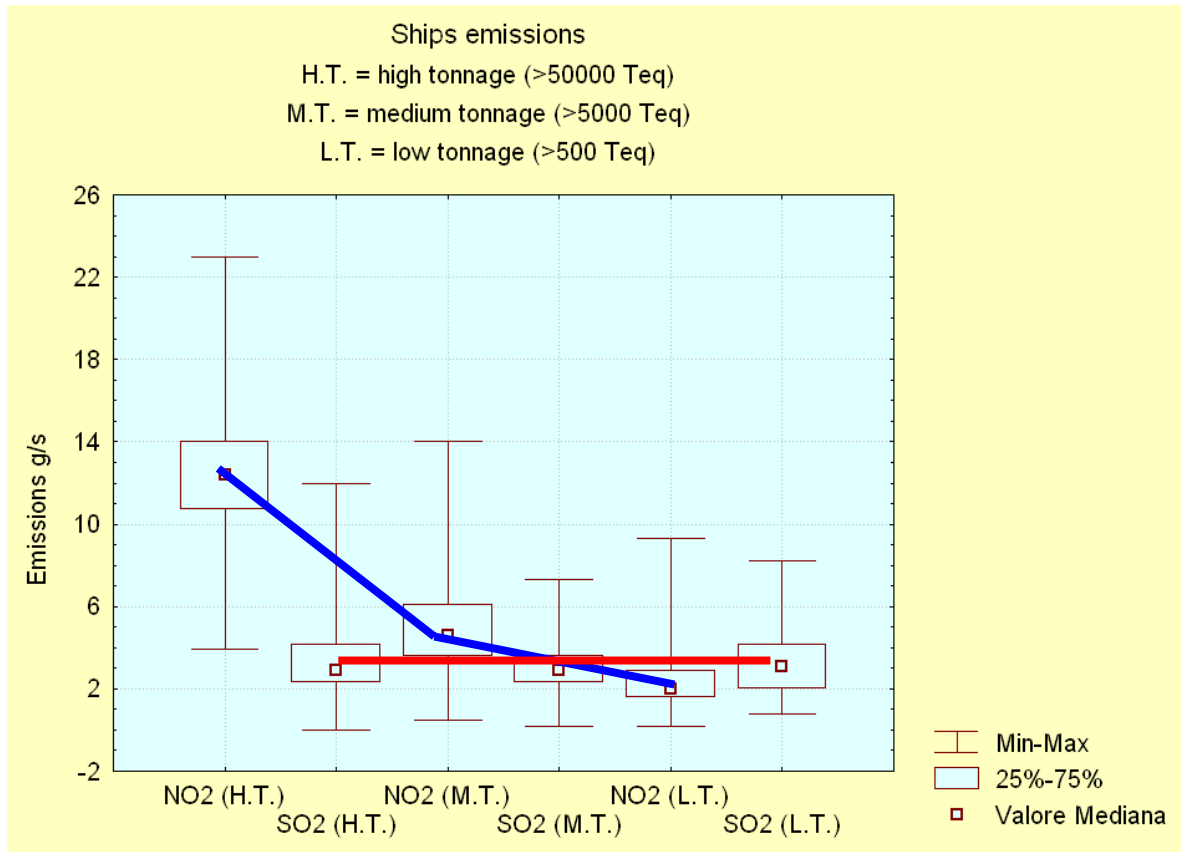


**Figura 4.47.** Andamento giornaliero medio del flusso di emissione di NO<sub>2</sub> sul porto di Venezia.

## 4.5. Metodo statistico per la rilevazione delle piccole imbarcazioni

Nella figura 5 sono mostrate inoltre tutte le rivelazioni ottenute per ogni tipologia di nave. Raccolte in due istogrammi (uno per l'NO<sub>2</sub> e uno per l'SO<sub>2</sub>) evidenziano una distribuzione normale delle rivelazioni, simmetrica rispetto al valor medio, e con un basso coefficiente di appiattimento. I risultati delle rivelazioni effettuate sulle navi passanti per il canale della Giudecca sono riportati e raggruppati a seconda del diverso tonnellaggio delle navi osservate. Si è costruita una tabella riportanti i valori medi di FRE (Flow Rate Emission) a seconda del tonnellaggio del tipo di nave: Alto tonnellaggio ( $T_{eq} > 100000t$ ), medio-alto ( $100000t < T_{eq} < 10000t$ ), medio-basso ( $10000t < T_{eq} < 1000t$ ) e basso ( $T_{eq} < 1000t$ ). Nella tabella 1 infatti si osservano i valori medi misurati per le diverse tipologie di navi. Esse sono raggruppate in base al tipo di nave poiché ad ogni tonnellaggio corrisponde un determinato tipo di imbarcazione. Per lo

studio sono stati anche eseguiti dei box plot (raggruppando le navi in sole tre classi) in cui si evidenziano alcune caratteristiche statistiche del campione di dati, come si vede nella figura 4.48.



**Figura 4.48** Box plot delle emissioni navali catalogate in tre classi dimensionali. Si evidenziano i trend lineari delle diverse tipologie di navi e il loro FRE; per l'NO<sub>2</sub> è ben visibile la correlazione tra dimensione della nave e valore di emissione (linea blu), per l'SO<sub>2</sub> tale correlazione non è riscontrata.

Guardando i dati per il biossido di azoto, si riscontra una correlazione positiva tra le dimensioni delle navi e il loro flusso di emissione (linea spezzata blu), infatti il valore di emissione che si aggira intorno ai 12.5 g/s per le grandi navi da crociera si riduce via via che si osservano navi di tonnellaggio inferiore. Per quanto riguarda l'SO<sub>2</sub> invece, tale correlazione non si osserva (linea rossa). Questa diversità può avere due diverse origini: da una parte la tecnica proposta risulta alquanto imprecisa nel trattare spessori ottici troppo vicini al limite di rilevabilità strumentale, il che potrebbe fornire valori sovrastimati soprattutto per le piccole navi. Da un'altra parte invece si presume che le navi di grande e



medio tonnellaggio utilizzino combustibili a basso tenore di zolfo (BTZ). La dispersione delle misure consente inoltre di valutare la varianza delle rivelazioni sulla specifica tipologia di nave e di valutarne l'errore.



## 5. Conclusioni e prospettive future

All'interno della tesi sono stati riportati alcuni importanti risultati, che confermano la *validità* e l'*utilità* della metodologia proposta nella misura delle emissioni da ciminiera fisse o mobili con metodi a remote sensing.

Restando nel campo di sorgenti mobili, come ad esempio quelle tipiche del traffico lagunare della città di Venezia, la *validità* di tale metodologia è riassunta nelle seguenti motivazioni:

- la possibilità di controllare la quantità di gas rilasciato dal passaggio delle grandi navi rispetto alla restante quantità dovuta alle medie e piccole navi;
- la possibilità di individuare processi chimici all'interno del pennacchio, come ad esempio l'evoluzione degli  $\text{NO}_x$  .(tanto che da una concentrazione iniziale di  $\text{NO}_2$  si può arrivare anche ad un aumento del 95% dopo alcune centinaia di metri);
- la verifica dell'efficacia di nuove norme spontaneamente accettate dagli armatori (come il VBF "Venice Blue Flag" dove le compagnie da crociera si sono accordate per l'utilizzo dei combustibili a basso tenore di zolfo e tale riduzione fu ben monitorata dai sistemi a remote sensing), o imposte dall'Autorità Portuale a tutto il parco circolante nautico.

L'*utilità* della metodologia proposta si è invece evidenziata nelle seguenti modalità:

- nell'impiego di tale metodologia come strumento di indagine remoto e di telecontrollo delle emissioni delle sorgenti. Con questa tecnica è infatti possibile monitorare a distanza un impianto industriale anche vasto rilevando eventuali superamenti delle soglie di allarme e pericolo.
- nella valorizzazione della versatilità della metodologia DOAS dato che consente anche di studiare problematiche più ampie di una singola ciminiera; ricordiamo infatti che è possibile misurare dei profili di concentrazione di un inquinante nei primi chilometri di atmosfera, attraverso la modellistica o misure ancillari di vento, che consentono di capire le problematiche di trasporto degli inquinanti emessi in atmosfera;

- nella possibilità di avere informazioni non più al suolo ma anche alle quote dove gli inquinanti vengono emessi e/o trasportati anche su grandi distanze;
- nella possibilità eventuale di identificare la posizione delle varie sorgenti soprattutto nel caso di una città come Venezia, all'uscita della Pianura Padana, dove oltre al proprio carico emissivo si aggiunge l'inquinamento proveniente dalla Pianura stessa, e quello che per fenomeni di ricircolo ritorna dal mare.

Poter distinguere il contributo di determinate categorie di navi rispetto all'inquinamento globale può risultare di estrema utilità ai fini di verificare quasi in tempo reale se gli impegni assunti sono poi stati rispettati. Questo anche come garanzia per la popolazione.

A tale proposito si deve ricordare che da queste indagini è risultato in modo inoppugnabile che il contributo di biossido di azoto dovuto al transito delle navi da crociera è rilevante (33% stimato dalle misure riportate in tabella 4.3). Conseguentemente il restante parco circolante (mede e piccole imbarcazioni) hanno un impatto del 67% circa, cioè due terzi della quantità globale. Va inoltre rimarcato che in prospettiva il 33% può essere più agevolmente ridotto, poiché le grandi compagnie di turismo marittimo saranno più disponibili ad aggiornare ai più recenti standard della BAT (Best Available Technology), mentre le piccole imbarcazioni che attraversano i canali di Venezia utilizzando motori diesel vecchi e altamente inquinanti non saranno disponibili a tali scelte.

Si è consapevoli che tali scelte non sono accettabili in modo unanime. Tuttavia, per il decisore pubblico avere disponibile uno strumento per un efficace controllo sarà pur sempre un valido strumento che consentirà di valutare e aggiornarli quasi in tempo reale, se i costi e i benefici della circolazione della grandi navi sia accettabile o meno.

Le strategie di riduzione degli inquinanti sono sempre apprezzate dalla popolazione e dall'ambiente e il VBF ha rappresentato sicuramente un esempio virtuoso da seguire possibilmente anche in altre realtà portuali, applicando ad esempio tecniche BAT in modo massiccio e capillare. Rimane tuttavia necessario

quantificare correttamente le varie voci che incidono nell'inquinamento totale di una città e la metodologia proposta può in questo senso aiutare a identificare le diverse sorgenti. Tra i risultati più importanti conseguiti con questa metodologia elenchiamo:

- Il calcolo delle emissioni gassose di grosse ciminiere ferme o in movimento in maniera automatica, non invasiva e accurata;
- L'impatto del traffico navale dovuto a imbarcazioni di grande, media e piccola stazza, rispetto al totale sull'area in esame;
- La possibilità di individuare diverse sorgenti presenti in una vasta area e di valutare il suo contributo;
- Ricostruire l'andamento giornaliero del profilo di concentrazione di gas ( $\text{NO}_2$  e anche  $\text{SO}_2$ ) in diverse zone contemporaneamente.



## 6. Bibliografia

Dobson, G. M. B., and D. N. Harrison, Measurements of the amount of ozone in the Earth's Atmosphere and its Relation to other Geophysical Conditions, Proc. R. Soc. London, 110, 660-693, 1926.

Wagner, T., B. Dix, C. v. Friedeburg, U. Frieß, S. Sanghavi, R. Sinreich, and U. Platt, MAX-DOAS O<sub>4</sub> measurements: A new technique to derive information on atmospheric aerosols-Principles and information content, J. Geophys. Res., 109, D22205, doi:10.1029/2004JD004904, 2004.

Jacob, D. J.: Introduction to Atmospheric Chemistry, Princeton University Press, 1999.

Seinfeld, J. and Pandis, S.: Atmospheric chemistry and physics, John Wiley & Sons, New York, 1998.

Benassi A., Dalan F., Gnocchi A., Maffeis G., Malvasi, G., Liguori F., Pernigotti D., Pillon S., Sansone M. and Susanetti L. (2011) 'A one-year application of the Veneto air quality modelling system: regional concentrations and deposition on Venice lagoon' Int. J. Environment and Pollution, Vol. 44, Nos. 1/2/3/4, pp.32-42. DOI:10.1504/IJEP.2011.038400

Saders, R.W., Solomon, S., Carroll, M.A., Schmeltekopf, A.L.: Visible and near-ultraviolet spectroscopy at Mc Murdo station, Antarctica 4. Overview and daily measurements of NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and OClO during 1987. J. Geophys. Res. 94(D9), 11381-11391 (1989)

S. Masieri, D. Bortoli, A. Petritoli, I. Kostadinov, M. Premuda, F. Ravegnani, C. Carnevale, E. Pisoni, M. Volta, and G. Giovanelli, "Tropospheric profile of NO<sub>2</sub>

over the Po Valley measured with scan DOAS spectrometer," Proc. of SPIE, 7478, 74782I, 2009.

S. Masieri, M. Premuda, D. Bortoli, I. Kostadinov, A. Petritoli, F. Ravegnani, G. Giovanelli, "Cruise ships flow rate emission evaluated by means of a passive DOAS instrument," Proc. of SPIE, 7478, 74781S, 2009.

I. Kostadinov, A. Petritoli, G. Giovanelli, M. Premuda, D. Bortoli, S. Masieri, F. Ravegnani., "Stratospheric NO<sub>2</sub> trends over the high mountain "Ottavio Vittori" station, Italy," Int. J. of Remote Sensing , vol. 32, no. 3, pp. 767-785, 2011.

H. Koschmieder, "Theorie der horizontalen sichtweiter," Beitr. Phys. Freien Atmos. **12**, 33-53, (1924)

ARPAV, 2007, Le emissioni da attività portuale. [http://www.arpa.veneto.it/dapve/docs/Relazione\\_tecnica\\_emissioni\\_portuali.pdf](http://www.arpa.veneto.it/dapve/docs/Relazione_tecnica_emissioni_portuali.pdf)

Bailey D. and G. Solomon (2004). Pollution Prevention at ports: clearing the air. Environmental Impact Assessment Review , 24, 749-774.

Bortoli D. 2005. SPATRAM – Spectrometer for ATmospheric TRAcers Measurements, a Prototype Equipment for the monitoring of minor compounds of the atmosphere. PhD Thesis, Department of Physics, University of Evora, Portugal.

Bortoli, D., Giovanelli G., Ravegnani F., Kostadinov I. and Petritoli A. 2005 Stratospheric Nitrogen Dioxide in the Antarctic, /International Journal Of Remote Sensing/, 26, 16, 3395–3412.

Bortoli D., Silva A.M., Costa M. J., Domingues A.F. and Giovanelli G. 2009a, Monitoring of atmospheric ozone and nitrogen dioxide over the south of Portugal by ground-based and satellite observations, Optics Express 17, 15, 12944-12959.



Bortoli D., Silva A.M., Costa M.J., Domingues A.F. and Giovanelli G. 2009b. Monitoring of atmospheric minor compounds at the Evora Station - Portugal, *International Journal of Remote Sensing*, 30, 15-16, 4209-4226.

Bortoli D., A.M. Silva, G. Giovanelli, A new multipurpose UV-Vis spectrometer for air quality monitoring and climatic studies, , /*Int J. Of Remote Sensing*/, 31, 3, 705-725, 2010.

Bouscaren R. 1991. May the harbour of Marseille be considered as a large source of air pollution? *Citepa Paris*, p. 14.

Bucselu E.J.; Celarier E.A.; Wenig M.O., Gleason J.F., Veefkind J.P., Boersma K.F., Brinksma E.J. 2006 Algorithm for NO<sub>2</sub> vertical column retrieval from the ozone monitoring instrument, *Geoscience and Remote Sensing, IEEE Transactions on*, vol.44, no.5, pp. 1245- 1258, doi: 10.1109/TGRS.2005.863715 URL: <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=1624603&isnumber=34107>

Capaldo K., Corbett J. J., Kasibhatla P., Fischbeck P. S., and Pandis S. N. 1999. Effects of ship emission on sulphur cycling and radiative climate forcing over the ocean, *Nature*, 400, 743- 746.

CONCAWE 1994. The contribution of sulphur dioxide emission from ships to coastal deposition and air quality in the channel and southern North Sea area, Rep. 2/94, Brussels.

Contini D., Gambaro A., Belosi F., De Pieri S., Cairns W. R. L., Donato A., Zanutto E., Citron M. 2010. The direct influence of ship traffic on atmospheric PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and PAH in Venice, submitted to *Journal of Environmental Management*.

Davis D. D., Heaps W., Philen D. and McGee T. 1979. Boundary Layer measurements of the OH radical in the vicinity of an isolated power plant plume: SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> chemical conversion times. *Atmospheric Environment* 13, 1197-1203.

Davis D. D., Grodzinsky G., Kasibhatla P., Crawford J., Chen G., Liu S., Bandy A., Thornton D., Guan H. and Sandholm S. 2001. Impact of ship emissions on marine boundary layer NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> distributions over the Pacific Basin, *Geophysical Research Letters*, 28 (2), 235– 238.

Dong - Qing Yang, Stephanieh Kwan, Taolu, Qing - Yan Fu , Jian - Min Cheng, Davidg.Streets, Ya-Min Gwu, Andjin-Juli 2007. An Emission Inventory of Marine Vessels in Shanghai in 2003. VOL. 41, NO. 15, / *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, pp.5183-5190.

Endresen Ø, Sørge<sup>o</sup>rd E., Sundet J. K., Dalsøren S. B., Isaksen I. S. A., Berglen T. F., Gravir G. 2003. Emission from international sea transportation and environmental impact. *Journal of Geophysical Research*, 108, NO. D17, 4560, doi:10.1029/2002JD002898.

Evangelisti F., Baroncelli A., Bonasoni P., Giovanelli G. and Ravegnani F. 1995. Differential optical absorption spectrometer for measurement of tropospheric pollutants. *Applied optics*, 34, No. 15, 2737-2744.

Eyring V., Isaksen I.S.A., Berntsen T., Collins W.J., Corbett J. J., Endresen O., Grainger R. G., Moldanova J., Schlager H., Stevenson D. S. 2010. Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping, *Atmospheric Environment* 44, 4735–4771.

Giovanelli G., Tirabassi T. and Sandroni S. 1979. Sulfur Dioxide plume structure by mask correlation spectroscopy. *Atmospheric Environment*, 13, N.9, 1311-1318.

Giovanelli G., Palazzi E., Petritoli A., Bortoli D., Kostadinov I., Margelli F., Pagnutti S., Premuda M., Ravegnani F., and Trivellone G. (2006). Perspectives of 2D and 3D mapping of atmospheric pollutants over urban areas by means of airborne DOAS spectrometers. *Annals of Geophysics*, 49, N.1, 133-142.

Lawrence M. G. and Crutzen P. J. 1999. Influence of NO<sub>x</sub> emissions from ships on tropospheric photochemistry and climate, *Nature*, 402, 167– 170.

Lucialli P., Ugolini P. and Pollini E. 2007. Harbour of Ravenna: The contribution of harbour traffic to air quality. *Atmospheric Environment*, 41, 6421-6431.

Marmer E. and Langmann B. 2005. Impact of ship emissions on the Mediterranean summertime pollution and climate: A regional model study. *Atmospheric Environment* 39, 4659-4669.

Masieri, S., Premuda, M., Bortoli, D., Kostadinov, I., Petritoli, A., Ravegnani, F., Giovanelli, G., (2009) "Cruise ships flow rate emission evaluated by means of a passive DOAS instrument" in *Remote Sensing for Environmental Monitoring, GIS Applications, and Geology IX*, edited by Ulrich Michel, Daniel L. Civco, *Proceedings of SPIE Vol. 7478 (SPIE, Bellingham, WA 2009) 74781S*.

Noxon J. F. 1975. Nitrogen dioxide in the stratosphere and troposphere measured by ground-based absorption spectroscopy. *Science*, 189, 547-549.

OECD 2007. Compensated Gross Ton (CGT) System – 2007, Council Working Party on Shipbuilding, OECD Directorate for Science, Technology and Industry (STI).

Petritoli A., Ravegnani F., Giovanelli G., Kostadinov I., Bortoli D. and Oulanovsky A. 2002. Off-axis measurements of atmospheric trace gases from airborne UV/Vis spectrometer. *Applied Optics*, 41, 5593-5599.

Platt U., Perner D. and Patz H. W. 1979. Simultaneous measurement of atmospheric CH<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub> e NO<sub>2</sub> by differential optical absorption. *Journal of Geophysical Research*, 84, 6329-6335.

Platt U. and Perner D. 1980. Direct measurement of atmospheric CH<sub>2</sub>O, HNO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, and SO<sub>2</sub> by differential optical absorption in the near UV. *Journal of Geophysical Research*, 85, 7453-7458.

Platt, U. Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) in: *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques (Chemical Analysis Series vol 127)* ed M W Sigrist (New York: Wiley, 1994)

Platt U. and Stutz J., *Differential Optical Absorption Spectroscopy. Principles and applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008)

Premuda M. (2011). Montecarlo simulation of Radiative transfer in Atmospheric environments for problems arising from remote sensing measurements. In: *Theory and Applications of Monte Carlo Simulations*, ISBN 978-953-7619-X-X , INTECH.

Radke L.F., Hegg D.A., Lyons J.H., Brock C.A., Hobbs P.V. 1988. Airborne measurements on smoke from biomass burning. In: Hobbs P.V., McCormick M.P. (Eds.), *Aerosols and Climate*. A. Deepak, Hampton, VA, pp. 411–422.

Sinha P., Hobbs P. V., Yokelson R. J., Christian T. J., Kirchstetter T. W., Bruintjes R. 2003. Emissions of trace gases and particles from two ships in the southern Atlantic Ocean. *Atmospheric Environment* 37, 2139–2148.

Solomon S., Schmeltekopf A. L. and Sanders R. W. 1987. On the interpretation of zenith sky absorption measurements, *Journal of Geophysical Research*, 92, 8311-8319.

Taylor, J. R. (1982). An introduction to error analysis : the study of uncertainties in physical measurements, Oxford university press, Oxford.

Trozzi C., Vaccaro R. and Nicolo L. 1995. Air pollutants emissions estimate from maritime traffic in the Italian harbours of Venice and Piombino. The science of the Total environment, 169, 257-263.

Tzannatos E. 2010. Ship emissions and their externalities for the port of Piraeus - Greece, Atmospheric Environment 44, 400-407.

Wagner T., Ibrahim O., Sinreich R., Friess U., von Glasow R., Platt U. 2007. Enhanced tropospheric BrO over Antarctic sea ice in mid winter observed by MAX-DOAS on board the research vessel Polarstern Atmospheric Chemistry and Physics Vol.7, 12, 3129-3142.

Wallace J.S., Springer G.S. and Wedmans D.H. 1980. Photochemical Ozone and Nitric Oxide Formation in Air-Nitrogen Dioxide Mixtures Containing Sulfur Dioxide or Chlorine, Atmospheric Environment, Vol. 14, pp. 1147-1157

Young A. T. 1981. Rayleigh scattering, Applied Optics 20, 4, 533-534.



## **7. Ringraziamenti**

Si ringraziano tutti coloro che hanno permesso lo svolgimento di questo lavoro, a cominciare dal personale ISAC coinvolto nelle varie campagne di misura, ai colleghi dell'IDPA di Venezia, ai docenti di Ca' Foscari. Un sentito ringraziamento va ai familiari e agli amici che in questi anni mi hanno sostenuto e incoraggiato nello svolgimento del lavoro.





# Appendice A

## Composizione atmosferica

L'obiettivo di questo paragrafo è di capire i fattori che influenzano la concentrazione di una specie in atmosfera. Solitamente per descrivere la quantità di una sostanza in un fluido si usano tre termini: rapporto di mescolanza (o mixing ratio), densità oppure pressione parziale.

### Mixing Ratio

Il rapporto di mescolanza di un gas X viene anche detta frazione molare, in quanto è definito come il numero di moli di X per moli d'aria. Viene misurato in mol/mol oppure vol/vol (volume di gas per volume d'aria), dal momento che per un gas ideale il volume occupato è proporzionale al numero di molecole. La pressione in atmosfera è così bassa che la legge dei gas ideali riporta discrepanze inferiori al 1%.

Il rapporto di mescolanza ha la particolarità di rimanere costante se cambia la densità, Si pensi ad un palloncino che si innalza in atmosfera, variando la sua densità (salendo il palloncino si gonfia), ma il rapporto fra le due sostanze rimane invariato. In tabella A.1 sono riportati i rapporti di mescolanza dei principali gas che compongono l'atmosfera terrestre.

**Tabella A.1** Rapporto di mescolanza dei principali gas in atmosfera, in aria asciutta.

GAS	Mixing ratio (mol/mol)
Azoto (N <sub>2</sub> )	0.78
Ossigeno (O <sub>2</sub> )	0.21
Argon (Ar)	0.0093
Anidride Carbonica (CO <sub>2</sub> )	365x10 <sup>-6</sup>
Neon (Ne)	18 x10 <sup>-6</sup>
Ozono (O <sub>3</sub> )	(0.01-

	$10 \times 10^{-6}$
Elio(He)	$5.2 \times 10^{-6}$
Metano (CH <sub>4</sub> )	$1.7 \times 10^{-6}$
Kripton (Kr)	$1.1 \times 10^{-6}$
Idrogeno (H <sub>2</sub> )	$500 \times 10^{-9}$
Ossido Nitroso (N <sub>2</sub> O)	$310 \times 10^{-9}$

Il vapor acqueo in atmosfera è presente in quantità molto variabile, da  $10^{-6}$  a  $10^{-2}$  mol/mol. I gas meno presenti, (ovvero tutti meno O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar e H<sub>2</sub>O) vengono anche chiamati gas in traccia, e misurati con unità più comode: parti per milione, parti per miliardo o parti per trilione, dove;

$$1\text{ppmv} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$$

$$1\text{ppbv} = 1 \times 10^{-9} \text{ mol/mol}$$

$$1\text{pptv} = 1 \times 10^{-12} \text{ mol/mol.}$$

## Densità

La densità di un gas X è definito come il numero di molecole di una sostanza per unità di volume. Solitamente viene espresso in molecole/cm<sup>3</sup>. La densità è una grandezza critica nel calcolo della la velocità delle reazioni. Se consideriamo la reazione A.1



Il tasso di perdita di X è uguale alla frequenza di collisione tra le molecole di X e di Y moltiplicata per la probabilità che ogni collisione produca una reazione chimica. La frequenza di collisione è proporzionale al prodotto delle densità di X e di Y. Possiamo scrivere l'espressione per una reazione chimica standard:

$$\frac{d}{dt}[X] = -k[X][Y] \quad \text{A.2}$$

dove  $k$  è la costante di equilibrio, mentre le quantità tra parentesi quadre sono le densità dei 2 gas.

Quando si è interessati al reattività di alcune specie chimiche, le concentrazioni sono espresse in densità.

Un'altra applicazione in cui la densità è preferibile al rapporto di mescolanza è quando si ha a che fare con l'assorbimento o lo scattering di un fascio di luce, da parte di un gas. Il grado di assorbimento o scattering dipende dal numero di molecole lungo il percorso del fascio di radiazione e quindi dalla densità del gas.

Se consideriamo un'atmosfera che si estenda dalla quota  $z=0$  fino ad una certa quota  $z=z_T$ , al di sopra del quale la sua densità è pressoché trascurabile. Se consideriamo in questa atmosfera un gas X. Ogni tratto di atmosfera costituito da un'area orizzontale unitaria e di spessore  $dz$  contiene al suo interno  $n_X dz$  molecole di X. Si definisce quantità colonnare, l'integrale della densità del gas sulla quota.

$$Column = \int_0^{z_T} n_X dz \quad A.3$$

La densità e il mixing ratio di una sostanza sono legati dalla formula A.4, tramite la densità dell'aria  $n_a$ .

$$n_X = C_X n_a \quad A.4$$

La densità dell'aria è poi riconducibile alla pressione atmosferica considerando la relazione dei gas ideali:

$$PV = NRT \quad A.5$$

Dove  $R=8.31 \text{ J/ mol K}$  la costante dei gas; mentre la densità è legata

$$n_a = \frac{A_v P}{V} \quad A.6$$

dove  $A_v=6.022 \times 10^{23}$  molecole/mol è il numero di Avogadro. Sostituendo, quindi otteniamo

$$n_a = \frac{A_v P}{RT} \quad \text{A.7}$$

$$n_x = \frac{A_v P}{RT} C_x \quad \text{A.8}$$

Da qui si vede che se P e T cambiano, allora anche  $n_x$  cambierà. Correlata alla densità si ha anche la densità in massa, ovvero la massa di X per unità di volume.

$$\rho_x = \frac{n_x M_x}{A_v} \quad \text{A.9}$$

Il significato del peso molecolare dell'aria  $M_a$  è ottenuto dalla media pesata di tutti i suoi componenti principali per il loro rapporto di mescolanza (che funge da peso per la media).

$$M_a = \sum_i C_i M_i \quad \text{A.10}$$

Quindi prendendo i primi tre composti in ordine di concentrazione avremo

$$M_a = C_{N_2} M_{N_2} + C_{O_2} M_{O_2} + C_{Ar} M_{Ar} = 28.96 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

### Pressione parziale

Infine la pressione parziale  $P_x$  del gas X è la pressione che avrebbe un gas se tutte le altre componenti gassose vengono rimosse. Dalla legge di Dalton si ha che

$$P_x = C_x P \quad \text{A.11}$$

Dove nel nostro caso  $P$  è la pressione atmosferica. Allo stesso modo A.6 usiamo la legge dei gas perfetti per che lega  $P_x$  e  $n_x$

$$P_x = \frac{n_x}{A_v} RT \quad \text{A.12}$$

La pressione parziale di un gas, misura la frequenza con cui le collisioni fra le molecole del gas e la superficie del contenitore, determinando il tasso di scambio fra molecole in fase gassosa e molecole in fase liquida. La pressione di vapore può essere compresa se prendiamo una bacinella piena d'acqua e la lasciamo esposta all'atmosfera. Dato il movimento delle molecole d'acqua all'interno della bacinella, come risultato si ha che più tempo viene lasciata esposta all'aria maggiore sarà l'evaporazione. Se ora mettiamo un coperchio, in modo da non consentire alle molecole più energetiche di lasciare il sistema, le molecole evaporanti andranno a depositarsi sul coperchio per poi ricadere nella bacinella. All'equilibrio avremo che le molecole che evaporano sono in numero uguale a quelle che riprecipitano nella bacinella. La frequenza di queste collisioni è detta Pressione di Vapore  $P_{H_2O}$ , e all'equilibrio tra fase liquida e fase gassosa, viene detta Pressione di vapore saturo.

La formazione delle nubi in atmosfera avviene quando  $P_{H_2O} > P_{H_2O,SAT}$