

8. DEPOSIZIONE SECCA ED UMIDA E PROCESSI DI TRASFORMAZIONE CHIMICA

8.1 I PROCESSI DI DEPOSIZIONE

Gli inquinanti emessi nel *PBL* dalle sorgenti di vario tipo distribuite sul territorio non solo si disperdono nell'aria, ma l'abbandonano *depositandosi* al suolo. La deposizione degli inquinanti al suolo è in pratica uno dei più importanti meccanismi di *autodepurazione* di cui dispone il *PBL*. Non si deve pensare, però, che gli inquinanti presenti in aria *letteralmente* si depositino al suolo. Se questo è effettivamente vero per il particolato, così non è per gli inquinanti gassosi. Se il processo di deposizione ha luogo in assenza di precipitazioni, l'inquinante, venendo a contatto con gli elementi presenti al suolo (suolo nudo, vegetazione, specchi d'acqua, ecc.), innesca una complessa serie di fenomeni di tipo chimico, chimico-fisico e biochimico che, da un lato, impoveriscono l'aria e dall'altro alterano la vegetazione, la composizione dei suoli e delle acque superficiali. In pratica il fenomeno di deposizione produce un *flusso verticale negativo* (verso il basso) di inquinante in corrispondenza dell'interfaccia aria-suolo con un conseguente *impoverimento* di inquinante in aria ed un'alterazione del suolo e di ciò che gli sta sopra. Quando sono presenti le precipitazioni tutto si fa più complesso. L'inquinante viene catturato dalle acque meteoriche, con esse può reagire chimicamente e da esse viene convogliato al suolo interagendo con tutto ciò che si viene a trovare sopra la superficie terrestre.

In assenza di precipitazioni, il processo di impoverimento dell'atmosfera viene chiamato *deposizione secca*. Anche se in termini assoluti il flusso di inquinante al suolo derivante da questo processo è relativamente limitato, la sua costante presenza ne fa un elemento estremamente efficace per l'autodepurazione dell'atmosfera, anche se ciò ha come contropartita un conseguente inquinamento del suolo, del sottosuolo e delle acque superficiali e sotterranee. La presenza delle precipitazioni meteoriche esalta i processi di deposizione (il flusso di inquinante è di circa due ordini di grandezza superiore) ed è la causa principale delle piogge acide. L'importanza di questo tipo di deposizione, che indichiamo con il termine di *deposizione umida*, è tanto maggiore quanto più frequenti sono le precipitazioni. Non è possibile in questa sede studiare tutti i meccanismi che concorrono alla deposizione secca ed umida: ci limiteremo solo ad una discussione, la più dettagliata possibile, della loro introduzione operativa nei vari modelli di dispersione degli inquinanti in aria.

8.1.1 La deposizione secca.

Col termine deposizione secca si indicano *collettivamente* tutti quei processi di varia natura (micrometeorologica, chimica, biochimica, biologica, ecc.) che, senza coinvolgere l'acqua presente in atmosfera, determinano un flusso non nullo e negativo (verso il basso) di inquinante all'interfaccia aria-suolo. La deposizione secca fa sì che l'aria si impoverisca di inquinante e quindi costituisce uno dei processi di autodeposizione dell'atmosfera, forse uno dei più importanti visto che risulta sempre attivo nel tempo.

Il processo di deposizione secca è molto complesso e coinvolge sia molti inquinanti gassosi che il particolato di varia granulometria e densità, anche se i processi elementari che coinvolgono le due classi di inquinanti possono essere molto diversi. Questa è la ragione per cui nel seguito si tratteranno separatamente queste due classi di inquinanti. In generale, i fattori che governano

l'ammontare di deposizione secca sono:

- il livello di turbolenza posseduto dallo strato di *PBL* più vicino alla superficie terrestre. Tanto più elevato è il livello di turbolenza del *SL*, tanto maggiore è la quantità di inquinante che viene trasportato verso l'interfaccia aria-suolo, aumentando quindi la probabilità di un suo trasferimento al suolo.
- le proprietà chimico-fisiche dell'inquinante, come la solubilità o la reattività chimica degli inquinanti gassosi o la densità, dimensione o forma per il particolato solido.
- la natura della superficie. Superfici non reattive possono ostacolare l'assorbimento e l'adsorbimento di certi gas, mentre superfici particolarmente lisce possono causare il rimbalzo delle particelle solide. Le superfici naturali con copertura vegetale, altamente variabili e difficili da descrivere teoricamente, generalmente sono favorevoli alla deposizione secca.

Da un punto di vista generale, il processo di deposizione secca si compone di *tre stadi differenti*:

- il primo stadio consiste nel trasporto di inquinante entro il *SL* (stadio aerodinamico) a causa della turbolenza atmosferica. Questo stadio è del tutto indipendente dalla natura fisico-chimica dell'inquinante interessato dal processo e dipende solo dal livello di turbolenza presente.
- il secondo stadio (stadio superficiale) consiste nella diffusione dell'inquinante entro il sottile strato d'aria dell'ordine di circa 1 mm che sovrasta l'interfaccia aria-suolo, cui normalmente viene dato il nome di *quasi-laminar sublayer*. In questo strato non è importante il livello di turbolenza del *PBL* ma piuttosto, per i gas, la diffusione molecolare e per il particolato i movimenti di tipo Browniano.
- il terzo stadio consiste nel trasferimento al suolo dell'inquinante (stadio di trasferimento superficiale). Ciò che accade in questo stadio dipende in maniera preponderante dal tipo di inquinante che si considera e dal tipo di suolo (e soprattutto del tipo di copertura vegetale) con cui l'inquinante si trova ad interagire. Va rilevato che questo stadio del processo di trasferimento influenza solo gli inquinanti gassosi.

8.1.1.1 La velocità di deposizione secca per un gas

Si consideri un generico inquinante gassoso ed si indichi con C_3 la sua concentrazione ad una generica quota z_R entro il *SL*, con C_2 la sua concentrazione all'interfaccia tra il *SL* e il *quasi laminar sublayer*, con C_1 la concentrazione alla base di tale strato e con $C_0=0$ la concentrazione di tale inquinante alla superficie. Per studiare quantitativamente il processo di deposizione secca è opportuno impiegare un'analogia elettrica (Fig. 8.1) secondo cui:

- il flusso di deposizione dell'inquinante viene equiparato ad una corrente elettrica,
- le varie concentrazioni vengono equiparate a livelli di tensione,
- il processo di deposizione secca viene rappresentato da *tre resistenze in serie*, la prima r_a che rappresenta in forma aggregata la dipendenza tra flusso di inquinante e la sua concentrazione dovuta alla turbolenza atmosferica, la seconda r_b che rappresenta l'azione esercitata dal *quasi-laminar sublayer* e la terza r_s che rappresenta il risultato dell'interazione

tra inquinante e superficie.

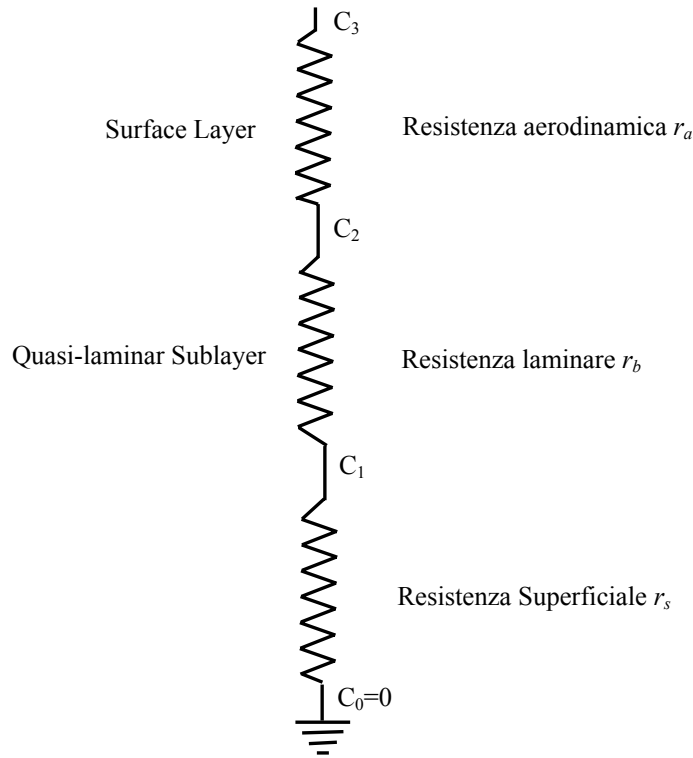


Fig. 8.1: analogia elettrica per la deposizione secca di un gas.

L'ipotesi principale sottostante all'analogia elettrica è che il processo di deposizione secca sia considerato stazionario. In questo caso, detto F_d il flusso di inquinante, per l'analogia elettrica si ha che:

$$|F_d| = \frac{C_3 C_2}{r_a} = \frac{C_2 - C_1}{r_b} = \frac{C_1 - C_0}{r_s} = \frac{C_1}{r_s} \quad [8.1]$$

da cui si ottiene:

$$C_3 = -(r_a + r_b + r_s) \cdot F_d \quad [8.2a]$$

dove il segno negativo sta ad indicare che il flusso è rivolto verso il basso. Se si pone

$$v_d = (r_a + r_b + r_s)^{-1} \quad [10.2b]$$

la (8.2a) si può riscrivere come:

$$F_d = -v_d C_3 \quad [8.2c]$$

Dato che le resistenze hanno la dimensione dell'inverso di una velocità, il parametro v_d avrà le dimensioni di una velocità e per questo prende il nome di velocità di deposizione secca. Pertanto la relazione (8.2c) mette in relazione, in termini generali ed aggregati, il flusso di deposizione di un determinato gas con la sua concentrazione entro il *SL* (dove effettivamente è ragionevole misurarla). La possibilità pratica di stimare il flusso di deposizione secca dipende

quindi solo dalla capacità di ottenere una stima realistica per v_d , cosa di cui ci occuperemo nel seguito del Capitolo.

Enorme è stato lo sforzo sperimentale per determinare il valore di v_d per i principali inquinanti ed in McMahon e Denison (1979) ed in Sehmel (1980) è stata presentata una sintesi dei risultati ottenuti. Il risultato è sconcertante! Se, per esempio si considera la SO_2 , Sehmel (1980) ha mostrato come le velocità v_d misurate sperimentalmente coprano 3 decadi (Fig.8.2).

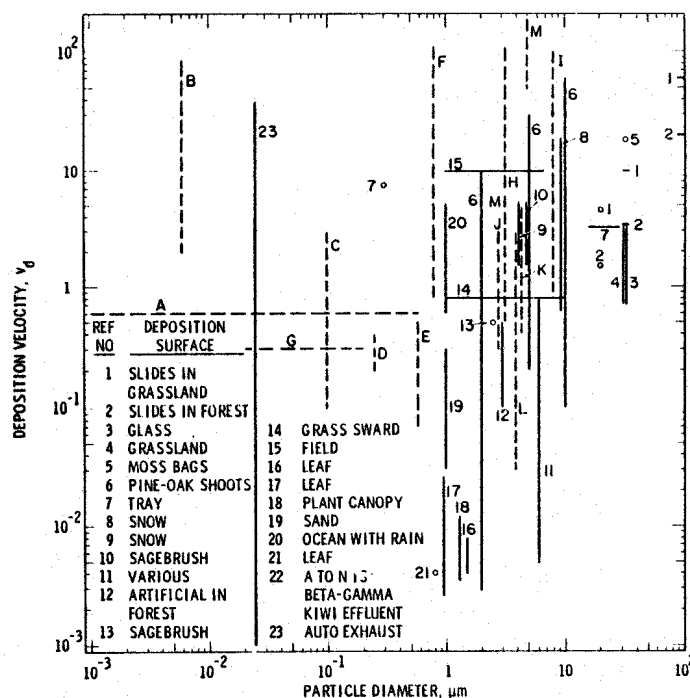


Fig.8.2: alcuni valori di velocità di deposizione per SO_2 (Sehmel, 1980)

Va poi detto che la deposizione è prevalentemente influenzata da fattori biologici e chimici. Se un gas relativamente inerte come CO presenta una v_d molto piccola ($\sim 10^{-3}$ - 10^{-4} cm/s), gas biologicamente o chimicamente più attivi presentano v_d di $0.3 \div 3$ cm·s⁻¹.

Ciò che allo stato attuale delle conoscenze risulta ormai evidente è che se si vuole determinare con un sufficiente grado di realismo la velocità di deposizione v_d è necessario ricondursi alla (8.2b) ed essere in grado di determinare ciascuno dei termini presenti in queste relazioni.

8.1.1.2 La velocità di deposizione secca per il particolato

Per le particelle solide, ciò che influenza in misura maggiore la deposizione secca è la dimensione e la densità. In effetti, la turbolenza agisce sulle particelle solide esattamente come sui gas, tuttavia tutto ciò viene esaltata dall'azione gravitazionale che su di esse viene esercitata. Inoltre nel *quasi-linear sublayer*, la diffusione delle particelle è determinata prioritariamente dai moti Browniani. Prima di entrare un po' di più nei dettagli, è opportuno fare alcune considerazioni derivanti dall'analisi dei dati sperimentali disponibili.

Nelle Figg. 8.3 e 8.4 sono presentati i valori sperimentali ottenuti per la velocità di deposizione di particelle solide in funzione della loro dimensione geometrica caratteristica (indicata col termine di *diametro*, e di cui si parlerà in seguito). In tali figure sono indicati anche, per

raffronto, i valori che assume all'equilibrio la velocità di caduta di una particella in un gas come l'aria in assenza di ogni tipo di deposizione e per il solo effetto della gravità. Tale velocità è indicata col termine di *velocità di sedimentazione* v_s e di essa tratteremo nel seguito.

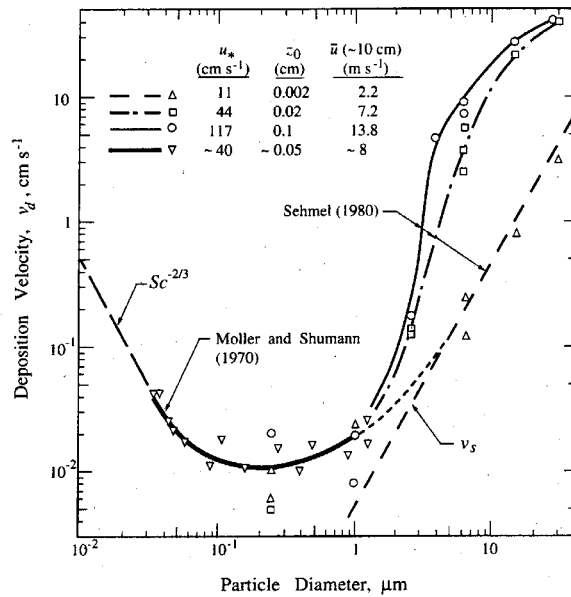


Fig.8.3: velocità di deposizione e di sedimentazione per il particolato (da Sehmel, 1980)

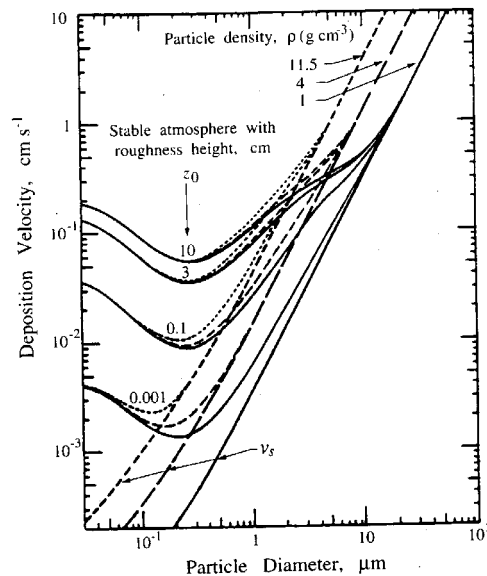


Fig.8.4: velocità di deposizione del particolato a differenti densità in funzione della granulometria ($u_* = 0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

I dati presentati nelle due figure indicano un caratteristico minimo per le velocità di deposizione in corrispondenza di una dimensione delle particelle (granulometria) tra 0.1 e 1.0 μm . La ragione di questo comportamento sta nel fatto che le particelle di piccola dimensione si comportano in modo molto simile ai gas e vengono trasportati entro il *quasi-laminar sublayer* in modo estremamente efficiente a causa della diffusione Browniana,, che decresce la propria efficacia con l'aumentare della dimensione della particella fino a cessare di fatto per particelle di diametro attorno a 0.05 μm .

Al contrario, particelle di diametro superiore a 2 μm sono principalmente influenzate direttamente o indirettamente dalla gravità, soprattutto quelle con diametro superiore a 20 μm il cui comportamento è prevalentemente dominato dalla velocità di sedimentazione che cresce col quadrato del diametro della particella. Le particelle con diametro compreso tra 0.05 e 2 μm non vengono interessate molto dal processo di deposizione secca e costituiscono la maggior parte dell'aerosol che si accumula in atmosfera. La loro vita media può essere di alcuni giorni prima di essere rimosse dai processi di deposizione umida o dalla nebbia. Da ultimo va rilevato che dai risultati sperimentali disponibili risulta assente per le particelle lo stadio di deposizione secca legato all'interazione diretta con la superficie terrestre.

Anche nel caso delle particelle solide la deposizione secca può essere descritta adottando una *similitudine elettrica* molto simile a quella adottata per gli inquinanti gassosi, in cui, però,

- si ipotizza che le particelle, una volta raggiunto il suolo, restino permanentemente in contatto con la superficie; ciò comporta, di fatto, che $r_s = 0$ e $C_I = C_0 = 0$.
- le particelle presentano una propria velocità di sedimentazione gravitazionale v_s che agisce in parallelo a r_a (resistenza aerodinamica entro il *SL*) ed a r_b (resistenza incontrata dalla deposizione secca entro il *quasi-laminar sublayer*).

Si ha quindi che (Seinfeld e Pandis, 1998, Slinn e Slinn 1980; Pleim e al. 1984):

$$-F_d = \frac{C_3 - C_2}{r_a} + v_s C_3 = \frac{C_2}{r_b} + v_s C_2 \quad [8.3a]$$

Questa relazione può essere riscritta come:

$$F_d = -v_d C_3 \quad [8.3b]$$

dove

$$v_d = (r_a + r_b + r_a r_b v_s)^{-1} + v_s \quad [8.3c]$$

8.1.1.3 La velocità di sedimentazione gravitazionale delle particelle

Come si è visto, la velocità di sedimentazione gravitazionale è un parametro di primaria importanza nella descrizione quantitativa della deposizione secca delle particelle solide, soprattutto di quelle a granulometria maggiore. Per la sua determinazione si parte dall'equazione che esprime il bilancio delle forze verticali che agiscono su di una particella in caduta entro un fluido in quiete:

$$m_p \frac{dv_z}{dt} = m_p g + F_{drag} \quad [8.4]$$

In questa relazione m_p è la massa delle particelle e F_{drag} è la forza viscosa esercitata dal fluido sulla superficie esterna della particella. Come mostrato in Seinfeld e Pandis (1998), si ha che:

$$F_{drag} = \frac{3\pi\mu D_p}{C_c} v_z \quad [8.5a]$$

dove μ è la viscosità del fluido, D_p è il diametro della particella (che in questo semplice modello è supposta sferica) e C_c è un fattore noto come *slip correction factor* dovuto allo scorrimento del fluido sulla superficie esterna della particella e dato dalla relazione seguente:

$$C_c = 1 + \frac{2\lambda}{D_p} \cdot \left(1.257 + 0.4 \cdot \exp\left(-\frac{1.1D_p}{2\lambda}\right) \right) \quad [8.5b]$$

In questa relazione λ è il libero cammino medio delle molecole di fluido (nel nostro caso l'aria) dato dalla relazione:

$$\lambda = \frac{2\mu}{p \cdot [8M_B/(\pi RT)]^{1/2}} \quad [8.5c]$$

dove p è la pressione del fluido, M_B è il suo peso molecolare (28.97 g·moli⁻¹). Nel caso dell'aria alla temperatura di 288 K ed alla pressione di 1013 mb, λ risulta pari a $6.51 \cdot 10^{-8}$ m. La relazione (8.4) può essere riscritta nel modo seguente:

$$\tau \frac{dv_z}{dt} = \tau g - v_z \quad [8.6a]$$

dove con τ si è indicato il *relaxation time* della particella pari a :

$$\tau = (m_p C_c) / (3\pi\mu D_p) \quad [8.6b]$$

A titolo esemplificativo, per una particella di diametro 0.05 μm , $\tau = 4 \cdot 10^{-8}$ s, mentre per una particella di diametro 10 μm , τ raggiunge il valore di $3.14 \cdot 10^{-4}$. Integrando la (8.6a) con la condizione che $v_z(0) = 0$, si ottiene:

$$v_z(t) = \tau g \cdot (1 - \exp(-t/\tau)) \quad [8.7]$$

Per $t \gg \tau$ (condizione raggiunta molto rapidamente, visti i piccoli valori assunti da τ), v_z assume il valore asintotico v_s , noto come *velocità di sedimentazione* e pari a:

$$v_s = D_p^2 \rho_p g C_c / (18\mu) \quad [8.8]$$

dove ρ è la densità della particella. Questa è la ben nota legge di Stokes ed è valida per particelle di granulometria inferiore a 50 μm . Per granulometria superiori, la (8.8) sovrastima il valore effettivo di v_s ; in tal caso è bisogna rifarsi a quanto riportato in Seinfeld e Pandis (1998).

8.1.1.4 Modello per il calcolo della velocità di deposizione secca

La velocità di deposizione è stata espressa, una volta adottata l'analogia elettrica, dalla relazione (8.2a) per i gas e (8.3c) per il particolato. Pertanto la sua determinazione quantitativa passa inevitabilmente attraverso la parametrizzazione di tutte le resistenze presenti nelle relazioni indicate.

8.1.1.4.1 Resistenza aerodinamica

La resistenza aerodinamica rappresenta il contributo alla deposizione secca dovuto all'azione della turbolenza del SL. Seguendo Balocchi e al. (1987) e Voldner e al. (1986), la resistenza aerodinamica r_a può essere determinata impiegando le normali relazioni della Teoria della similarità di Monin-Obukhov. A tal proposito, se si ipotizza che il flusso di deposizione secca nel SL possa essere ritenuto proporzionale al gradiente di concentrazione, si ha che:

$$F = |F_d| = K \frac{\partial C}{\partial z} \quad [8.9a]$$

Se si adottano le ipotesi seguenti:

- il coefficiente di diffusività K è dato dalla relazione di similarità seguente:

$$K = K_T = ku_* z / \Phi_h(z/L) \quad [8.9b]$$

- alla quota z (che si trova alla sommità del SL) la concentrazione di inquinante è C_3 ;
- l'estremo inferiore del SL (e quindi l'estremo superiore del *quasi-laminar sublayer*) si colloca alla quota z_{0h} (parametro di rugosità per la temperatura)

si ha che

$$F = (C_3 - C_2) \cdot \int_{z_{0h}}^z \left[\frac{\Phi_h(z/L)}{ku_* z} \right] \cdot dz \quad [8.9c]$$

cioè

$$r_a = \frac{1}{ku_*} \cdot \left[\ln \left(\frac{z}{z_{0h}} \right) - \Psi_n(z/L) \right] \quad [8.10]$$

dove Ψ_h è la funzione di similarità per il profilo verticale della temperatura. Si nota immediatamente che r_a dipende esclusivamente dal livello di turbolenza meccanica e convettiva caratteristica della situazione che si sta considerando ed è quindi indipendente dal tipo di inquinante analizzato, sia esso un gas o particolato solido.

8.1.1.4.2 Resistenza nel *quasi-laminar sublayer*

Il modello di deposizione secca adottato postula l'esistenza, in prossimità della superficie, di un *quasi-laminar sublayer* entro cui la resistenza al trasferimento r_b dipende, per gli inquinanti gassosi, dalle proprietà molecolari dell'inquinante. Come evidenziato in Seinfeld e Pandis (1998), questo strato, di dimensioni verticali estremamente ridotte (dell'ordine di 1 mm), presenta un elevato grado di intermittenza, soprattutto quando al suolo è presente della vegetazione, tuttavia questa circostanza viene ignorata nella parametrizzazione che presentiamo per limitarne il grado di complessità.

Nel caso di inquinanti gassosi, il flusso di deposizione secca risulta direttamente proporzionale:

- alla differenza di concentrazione $C_2 - C_1$ tra la sommità e la base dello strato d'aria;
- alla turbolenza meccanica presente nello strato e rappresentata da u_* .

Pertanto si ha:

$$F = |F_d| = B \cdot u_* (C_2 - C_1) \quad [8.11a]$$

in cui B è un coefficiente di proporzionalità dipendente dalla diffusività molecolare dell'inquinante gassoso. Per esplicitare tale dipendenza, è conveniente impiegare il numero (dimensionale) di Schmidt definito come:

$$S_c = \nu/D \quad [8.11b]$$

dove ν è la viscosità cinematica dell'aria e D è la diffusività molecolare dal gas considerato. In *Tab.8.1* è riportato il rapporto tra D e l'analogo coefficiente per il vapor d'acqua (riportato in *Tab.8.2*).

Specie	D/D _q	H_q^*	f_0^p
Sofur dioxide	1.89	$1 \cdot 10^{-5}$	0
Ozone	1.63	$1 \cdot 10^{-2}$	1
Nitrogen dioxide	1.60	$1 \cdot 10^{-2}$	0.1
Nitric oxide	1.29	$2 \cdot 10^{-3}$	0
Nitric acid	1.87	$1 \cdot 10^{14}$	0
Hydrogen peroxide	1.37	$1 \cdot 10^5$	1
Acetaldehyde	1.56	15	0
Propionaldehyde	1.80	15	0
Formaldehyde	1.29	$6 \cdot 10^3$	0
Methyl hydroperoxide	1.60	220	0.3
Formic acid	1.60	$4 \cdot 10^6$	0
Acetic acid	1.83	$4 \cdot 10^6$	0
Ammonia	0.97	$2 \cdot 10^4$	0
Petroxyacetyl nitrate	2.59	3.6	0.1
Nitrous acid	1.62	$1 \cdot 10^5$	0.1
Pernitric acid	2.09	$2 \cdot 10^4$	0
Hydrochloric acid	1.42	$2.05 \cdot 10^6$	0

Tab.8.1: proprietà rilevanti dei gas per i calcoli di deposizione secca.

Temperatura (°C)	D (m ² s ⁻¹)
0	$2.26 \cdot 10^{-5}$
10	$2.41 \cdot 10^{-5}$
20	$2.57 \cdot 10^{-5}$
30	$2.73 \cdot 10^{-5}$

Tab.8.2: diffusività molecolare del vapor d'acqua.

Da Wesely (1989) si ha che:

$$B = 1/(5S_c^{2/3}) \quad [8.11c]$$

Da quanto detto risulta quindi che per gli inquinanti gassosi la resistenza r_b alla deposizione secca entro il *quasi-laminar sublayer* è pari a :

$$r_b = 5S_c^{2/3} / u_* \quad [8.12]$$

Se si considera invece il particolato solido, il flusso di deposizione secca entro il *quasi-laminar sublayer* sarà causato dai moti Browniani. Detta D_B la diffusività Browniana delle particelle in aria, il numero di Schmidt per il particolato è pari a:

$$S_c = \nu / D_B \quad [8.13a]$$

deve D_B può essere calcolato con la relazione seguente:

$$D_B = 8.09 \cdot 10^{-10} [T_a \cdot C_c / D_p] \quad [8.13b]$$

dove T è la temperatura dell'aria. Oltre ai moti Browniani, la deposizione secca di particolato dipende anche da cause di tipo inerziale ed in particolare dalla probabilità d'impatto delle particelle al suolo. Tutto ciò può essere descritto utilizzando il numero di Stokes definito come:

$$S_t = \frac{\nu_s}{g} \frac{u_*^2}{\nu} \quad [8.13c]$$

Sulla base di tutto ciò, la resistenza r_d per il particolato è data dalla relazione seguente:

$$r_d = \frac{1}{\left(Sc^{-2/3} + 10^{-3/St} \right) u_*} \quad [8.13a]$$

A differenza degli inquinanti gassosi, le particelle solide, una volta penetrato il *quasi-laminar sublayer*, non interagiscono direttamente con la vegetazione e col suolo in generale e si ipotizza che lì restino indefinitamente.

Il modello presentato per il particolato solido non tiene conto di molti altri meccanismi che concorrono alla deposizione secca. In Prodi e Tampieri (1982) è riportata un'esauriente rassegna sull'argomento. In particolare, tra i vari meccanismo vale la pena citare la *termoforesi* (repulsione delle particelle da parte di corpi caldi) e la *elettroforesi* (attrazione delle particelle per effetti elettrici).

8.1.1.1.3 Resistenza superficiale

La superficie esercita un'influenza determinante sulla velocità di deposizione complessiva. Se per il particolato solido questa influenza è indiretta con la perturbazione nella dimensione dello strato quasi-laminare, per gli inquinanti gassosi tale influenza è diretta e costituita da un insieme numeroso e complesso di meccanismi, molto difficili da modellizzare. In pratica, tutta questa complicazione viene mascherata dalla resistenza superficiale r_s che, almeno in teoria, dovrebbe descrivere tutto ciò. Come è ovvio, la parametrizzazione di r_s rappresenta un'impresa difficile e per certi versi incerta.

Trascurando le superfici marine e di grandi specchi d'acqua, seguendo Baldocchi e al. (1987), Jacobson (2000) e Wesely (1989) è possibile impiegare per parametrizzare r_s il modello *Big-Leaf* costituito, in termini di schematizzazione elettrica, da tre resistenze in parallelo che rappresentano altrettanti percorsi alternativi di deposizione secca:

- la resistenza r_f che rappresenta l'interazione diretta dell'inquinante gassoso con la vegetazione;

- la resistenza r_{cut} che descrive l'interazione dell'inquinante gassoso con il tessuto cunicolare della vegetazione;
- la resistenza r_g che rappresenta l'interazione diretta dell'inquinante gassoso con il suolo.

Pertanto, la resistenza superficiale complessiva r_s risulta pari a:

$$r_s = \left[1/r_f + 1/r_{cut} + 1/r_g \right]^{-1} \quad [8.15a]$$

La resistenza r_f è determinata dal meccanismo di respirazione attivato dalle foglie nella vegetazione. Come ci si può aspettare, tale meccanismo non è semplice da descrivere e può essere approssimato dalla relazione seguente:

$$r_f = r_{min} \left\{ 1 + \left[\frac{200}{R_g + 0.1} \right]^2 + \frac{400}{T_s(40 - T_s)} \right\} \frac{D}{D_q} + \{ 3.3 \cdot 10^{-4} H_q^* + 100 f_0^q \}^{-1} \quad [8.15b]$$

Tipo di Suolo	r_{min}	r_{cut}	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
area urbana	∞	∞	∞	∞	400	300	100
area agricola	60	2000	2000	1000	150	150	200
pascolo	120	2000	2000	1000	350	200	100
foresta decidua	70	2000	2000	1000	500	200	2000
foresta di conifere	130	2000	2000	1000	500	200	2000
laghi e mari	∞	∞	∞	∞	0	2000	0
aree desertiche	∞	∞	∞	∞	1000	400	0

Tab.8.3: valori per alcuni dei parametri presenti nelle relazioni semiempiriche della resistenza superficiale.

In questa relazione sono presenti molte variabili che richiedono una spiegazione. Con R_g e T_s sono state indicate rispettivamente la radiazione solare globale ($W \cdot m^{-2}$) e la temperatura dell'aria ($^{\circ}C$) all'interfaccia aria-suolo. r_{min} è la resistenza dovuta alla *respirazione* dei pori delle foglie. Ovviamente, tale resistenza dipenderà dal tipo di vegetazione presente, dal suo stress idrico, dalla stagione e dalla quantità di foglie presenti. In Jacobson (2000) e Seinfeld e Pandis (1998) sono forniti valori per le situazioni più consuete, mentre nella Tab.8.3 sono presentati alcuni valori tipici estivi.

Il rapporto D/D_q rappresenta il rapporto tra la diffusività molecolare del vapor d'acqua (D) e quella del gas considerato. Valori caratteristici per i principali gas sono riportati in Tab.8.2. H_q^* è la costante efficace di Henry e f_0^p è il fattore di reattività normalizzato per il gas in esame. In Tab 8.2 sono riportati i valori assunti da tali grandezze per i principali

Anche la resistenza cuticolare r_{cut} non è semplice da parametrizzare. Rimandando ancora una volta a Jacobson (2000) per i dettagli, una sua espressione semplificata ottenuta per condizioni climatiche secche è la seguente:

$$r_{cut} = r_{cut0} \cdot \{ 10^{-5} H_q^* + f_0 \}^{-1} \quad [8.15c]$$

dove r_{cut0} varia col tipo di suolo e con le condizioni meteorologiche. Alcuni tipici valori estivi sono riportati in Tab.10.1. Per quanto riguarda invece r_g , una possibile relazione è la seguente:

$$r_g = \left\{ \left[\frac{10^{-5} H_q^*}{R_1} + \frac{f_0}{R_2} \right]^{-1} + \left[R_5 + \frac{10^{-5} H_q^*}{R_3} + \frac{f_0}{R_4} \right]^{-1} \right\}^{-1} \quad [8.15d]$$

Anche R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 dipendono dalla superficie e dalle condizioni meteorologiche; per ulteriori dettagli si rimanda a Jacobson(2000) e Seinfeld e Pandis (1998), mentre in *Tab.8.3* sono riportati alcuni valori caratteristici estivi.

8.1.1.5 Introduzione della deposizione secca nei modelli stazionari

Nonostante la notevole complessità del fenomeno di deposizione secca, alla luce di quanto fin qui mostrato, si può dire che:

- l'intero processo di deposizione può essere descritto globalmente dalla relazione (8.5) cioè da una proporzionalità diretta tra la concentrazione nel *SL* ed il flusso di deposizione al suolo;
- il coefficiente di proporzionalità v_d (*velocità di deposizione secca*) può essere ragionevolmente stimato, tenendo conto della natura dell'inquinante, del tipo di superficie e del livello di turbolenza del *PBL*.

Data la notevolissima importanza che riveste la deposizione secca, è indispensabile individuare un modo per inserirla nei modelli di dispersione degli inquinanti in aria in modo da poter tenere conto correttamente dell'impoverimento dei pennacchi di inquinante e della conseguente deposizione al suolo. In questo paragrafo e nei successivi affronteremo questo argomento. Per quanto riguarda in particolare i modelli di tipo stazionario, prevalentemente di tipo gaussiano, sono stati predisposti molti meccanismi che sono ragionevolmente in grado di tener conto della deposizione secca. In particolare si tratteranno i modelli seguenti:

- modello "*source depletion*": questo modello, che è il più antico, simula l'effetto di impoverimento del plume ipotizzando che il termine di sorgente diminuisca con la distanza sottovento. Come si può notare, questo modello non è molto rispettoso della fisica del fenomeno, tuttavia i suoi risultati spesso risultano ragionevolmente realistici.
- modello "*surface depletion*": in esso la deposizione secca è simulata da un'infinità di sorgenti negative poste alla superficie che impoveriscono progressivamente la porzione di plume che si trova a contatto col suolo. E' un modello fisicamente molto interessante ma decisamente troppo pesante computazionalmente per essere introdotto in un modello stazionario.
- modello "*partial reflection*": in questo caso la deposizione viene simulata introducendo un coefficiente di riflessione del pennacchio col suolo inferiore all'umidità. Non è molto diverso concettualmente dal modello *surface depletion*, ma è decisamente più semplice e più facilmente inseribile nell'edificio logico di un modello stazionario.

Oltre a questi modelli, è stato messo a punto da Rao (1981) un modello chiamato *K-Theory* che è stato inserito in alcuni modelli stazionari della U.S. Environmental Agency. E' forse il più realistico dal punto di vista fisico, tuttavia la sua complessità formale non consentono di presentarlo in questa sede.

8.1.1.5.1 Modello “source depletion”

Questo è sicuramente il metodo più antico impiegato per determinare la concentrazione ed il flusso di deposizione di un inquinante (gassoso o solido) dotato di una velocità di deposizione v_d e di una velocità di sedimentazione v_s (nulla per i gas). E' stato originariamente proposto da Chamberlain (1953) e da Vander Hoven (1968) e successivamente ha avuto una infinità di piccole e grandi variazioni che lo hanno portato alla forma attuale. L'ipotesi di base è che la perdita di inquinante (deposizione) del pennacchio sia simulabile introducendo nella formulazione gaussiana un termine di sorgente (*emission rate*) $Q(x)$ non costante, ma variabile con la distanza sottovento x . Pertanto, se si considera una ciminiera posta nell'origine di un sistema di assi con l'asse x orientato lungo il vento medio \bar{u} e con l'altezza efficace H , la concentrazione in un punto $P(x,y,z)$ posto sottovento ($x > 0$) la ciminiera è data da:

$$C(x, y, z) = \frac{Q(x)}{2\pi\sigma_y\sigma_z\bar{u}} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot f_z(x, z) \quad [8.16a]$$

dove $f_z(x,z)$ è il termine di dispersione verticale che può assumere forme più o meno complesse (come visto al Cap.4), ma, che se si tiene conto della sola riflessione al suolo, si riduce alla semplice forma seguente:

$$f_z(x, z) = \left\{ \exp\left[-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right\} \quad [8.16b]$$

Con l'aumentare di x , il termine $Q(x)$ diminuirà costantemente, simulando il progressivo e continuo impoverimento del pennacchio.

Per la sua determinazione quantitativa, è opportuno descrivere analiticamente il fatto che la diminuzione di $Q(x)$ con la distanza sottovento (cioè la velocità di impoverimento del *plume*) deve essere pari alla deposizione totale di inquinante che ha avuto luogo sopravvento ad una distanza x generica considerata. Tenendo conto della definizione di velocità di deposizione, ciò si può esprimere nel modo seguente:

$$\frac{dQ(x)}{dx} = - \int_{-\infty}^{+\infty} F_d \cdot dy = - \int_{-\infty}^{+\infty} v_d \cdot \left\{ \frac{Q(x)}{2\pi\sigma_y\sigma_z\bar{u}} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot f_z(x, z) \right\} dy \quad [8.17a]$$

cioè:

$$\frac{dQ(x)}{dx} = - \frac{v_d \cdot Q(x)}{2\pi\sigma_y\sigma_z\bar{u}} \cdot f_z \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot dy \quad [8.17b]$$

Ricordando che:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad [8.17c]$$

si ottiene la relazione finale per la velocità di impoverimento del *plume*:

$$\frac{dQ(x)}{dx} = - \frac{v_d \cdot Q(x)}{\sqrt{2\pi}\sigma_z\bar{u}} \cdot f_z(x, z) \quad [8.17d]$$

Per ottenere $Q(x)$ è necessario integrare l'equazione differenziale precedente, ottenendo:

$$\int_0^x \frac{dQ(x)}{dx} = -\frac{v_d}{\sqrt{2\pi} \cdot u} \int_0^x \frac{f_z(x, z)}{\sigma_z} dx \quad [8.18a]$$

Dato che a $x = 0$, l'*emission rate* è pari al valore Q_0 della ciminiera reale, la relazione precedente diventa:

$$\ln\left(\frac{Q(x)}{Q_0}\right) = -\frac{v_d}{\sqrt{2\pi} \cdot u} \int_0^x \frac{f_z(x, z)}{\sigma_z} dx \quad [8.18b]$$

cioè

$$Q(x) = Q_0 \cdot \exp\left\{-\frac{v_d}{\sqrt{2\pi} \cdot u} \int_0^x \frac{f_z(x, z)}{\sigma_z} \cdot dx\right\} \quad [8.18c]$$

Come si può notare, la funzione $Q(x)$ dipende da un integrale di non facile calcolo sia per la dipendenza di σ_z da x , sia per la complessità che, in generale, può avere la funzione $f_z(x, z)$. In generale, una volta scelta una forma funzionale opportuna per $\sigma_z(x)$ e per il termine di dispersione verticale $f_z(x, z)$, l'integrale:

$$G(x) = \int_0^x \frac{f_z(x, z)}{\sigma_z} dx \quad [8.19]$$

potrà solo essere calcolato numericamente. In definitiva $Q(x)$ sarà espresso dalla relazione generale seguente:

$$Q(x) = Q_0 \cdot \exp\left\{-\frac{v_d \cdot G(x)}{\sqrt{2\pi} \cdot u}\right\} \quad [8.20]$$

A questo punto è semplice esprimere la concentrazione ed il flusso di deposizione in un punto $P(x, y, z)$ sottovento la ciminiera:

$$C(x, y, z) = \frac{Q_0}{2\pi\sigma_y\sigma_z u} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot f_z(x, z) \cdot \exp\left\{-\frac{v_d \cdot G(x)}{\sqrt{2\pi} \cdot u}\right\} \quad [8.21a]$$

$$F_d(x, y, z) = -v_d \cdot C(x, y, z) \quad [8.21b]$$

Non sarà sfuggito che la discussione condotta fin qui non tiene conto direttamente della presenza di una eventuale velocità di sedimentazione e quindi le (8.21) si riferiscono esclusivamente ad inquinanti gassosi.

Quando, però, si deve studiare la deposizione di particelle con una velocità di sedimentazione v_s (in pratica particelle della stessa granulometria), è opportuno adottare il modello "*tilted plume*" proposto da Csanady (1958) secondo cui il pennacchio di particolato fine presenta, a causa dell'azione della forza di gravità, un progressivo abbassamento del proprio asse lungo la direzione sottovento. Per tener conto in modo semplice di ciò, è sufficiente che l'altezza efficace del pennacchio H' alla generica distanza sottovento x sia data dalla relazione seguente:

$$H'(x) = H - v_s x / \bar{u} \quad [8.22]$$

dove H è l'altezza efficace del pennacchio tipica di un gas emesso alle medesime condizioni. In pratica, un $H'(x)$ variabile con la distanza sottovento avrà un'influenza (più o meno grande a seconda della granulometria e della densità del particolato) nel termine di dispersione verticale $f_z(x,z)$ e quindi anche nella funzione $G(x)$ che, a maggior ragione, dovrà ancora una volta essere determinata con metodi di integrazione numerica.

Va notato, che per il modello “*source depletion*” (ed anche per tutti quelli che presenteremo nel seguito) vale il principio della sovrapposizione degli effetti. Ciò è particolarmente utile per descrivere il comportamento delle emissioni di particolato a granulometria non uniforme: in tal caso il modello verrà applicato separatamente ad ogni frazione granulometrica e poi verranno sovrapposti gli effetti così valutati.

Nonostante la sua popolarità ed il largo uso fattone, il modello “*source depletion*” non risulta completamente convincente, essendone basato su ipotesi fisiche non totalmente realistiche. In effetti, ipotizzando un termine di sorgente variabile con la distanza sottovento significa ipotizzare un impoverimento del pennacchio in senso verticale, quando invece fisicamente l'impoverimento ha luogo dall'interazione del plume con il suolo. Questa ipotesi di rimescolamento istantaneo non è totalmente realistica, soprattutto nelle condizioni stabili, e comporta generalmente una sovrastima delle concentrazioni e delle deposizioni vicino alla sorgente. Più precisamente (Prahm e Berkowicz, 1978), se si definisce un *tempo caratteristico di deposizione* T_d pari a:

$$T_d = H / v_d \quad [8.22a]$$

ed un *tempo caratteristico per la diffusione dell'inquinante* T_K , dato da:

$$T_K = H^2 / K_z \quad [8.22b]$$

(K_z è il coefficiente di diffusività turbolenta verticale), il modello “*source depletion*” è applicabile quando:

$$T_d / T_K = K_z / (v_d H) > 1 \quad [8.22c]$$

8.1.1.5.2 Modello “*surface depletion*”

In questo modello (Horst, 1977) l'effetto della deposizione secca per un pennacchio gaussiano è ottenuto con una sequenza infinita di sorgenti virtuali negative poste a livello del suolo, che disperdono *negativamente* verso l'alto, sempre in maniera gaussiana, con il risultato di ridurre la concentrazione del plume reale. Come si può notare, questo modello effettivamente supera le limitazioni del modello *source depletion*, simulando direttamente il reale impoverimento del plume al livello del suolo. Senza entrare nei dettagli si può mostrare che:

$$C(x, y, z) = Q_0 \cdot D(x, y, z, H) + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^x \{v_d \cdot C(\xi, \eta, z_d) \cdot D(x - \xi, y - \eta, z, o)\} \cdot d\xi \cdot d\eta \quad [8.23a]$$

dove

$$D(x, y, z, H) = \frac{1}{2\pi\sigma_y\sigma_z u} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot \left\{ \exp\left[-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right\} \quad [8.23 b]$$

tiene conto solo della riflessione del pennacchio col suolo. Nella (8.23a) è presente una quota di riferimento z_d , posta dall'autore arbitrariamente a 1 metro dal suolo. Il flusso di deposizione lo si ottiene facilmente come:

$$F_d(x, y, z) = -v_d \cdot C(x, y, z) \quad [8.23c]$$

Il modello può essere poi esteso alla descrizione della deposizione di particolato con velocità di sedimentazione v_s , usando il modello “*tilted plume*” negli stessi termini in cui è stato introdotto nel modello “*source depletion*”. Nonostante la correttezza formale, questo modello ha avuto ben poca fortuna visto che l'integrale doppio presente nella (8.23a) richiede un'integrazione numerica che comporta tempi di calcolo decisamente eccessivi.

8.1.1.5.3 Modello “*partial reflection*”

Questo modello, proposto da Overcamp (1976), simula il processo di deposizione degli inquinanti emessi da una ciminiera *riducendo il tasso di emissione della sorgente immagine*. Per un modello gaussiano nella sua forma più semplice, la concentrazione in un punto sottovento è il risultato della sovrapposizione del contributo derivante dalla sorgente reale e da quello dovuto alla sorgente immagine (di altezza negativa). Quando si considera un punto al suolo ($z = 0$), i due contributi sono uguali (riflessione totale) e non c'è flusso verticale di inquinante al suolo (siamo quindi in assenza di riflessione). E' quindi naturale che una riflessione parziale darà luogo ad un flusso di inquinante al suolo e quindi ad una deposizione.

Se si trascura qualsiasi tipo di interazione del pennacchio con la sommità del PBL, tutto ciò si esprimerà nel modo seguente:

$$C(x, y, z) = \frac{Q_0}{2\pi\sigma_y\sigma_z u} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot \left\{ \exp\left[-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \alpha(x) \exp\left[-\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right\} \quad [8.24a]$$

in cui $\alpha(x)$ è il coefficiente di riflessione, variabile con la distanza sottovento. Il flusso di deposizione sarà poi pari, come sempre, a:

$$F_d(x, y, z) = -v_d C(x, y, z) \quad [8.24b]$$

Se poi l'inquinante che stiamo considerando è particolato caratterizzato da una velocità di sedimentazione v_s , adottando ancora una volta il modello “*tilted plume*”, la (8.24 a) diventa:

$$C(x, y, z) = \frac{Q_0}{2\pi\sigma_y\sigma_z\bar{u}} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot \left\{ \exp\left[-\frac{(z-H')^2}{2\sigma_z^2}\right] + \alpha(x) \exp\left[-\frac{(z+H')^2}{2\sigma_z^2}\right] \right\} \quad [8.24c]$$

dove:

$$H' = H - v_s x / \bar{u} \quad [8.24d]$$

L'elemento chiave sta tutto nell'individuare un'espressione opportuna del coefficiente di riflessione $\alpha(x)$ che mantenga la conservazione della massa. Consideriamo inizialmente il caso più generale in cui l'inquinante sia materiale particolato fine con una velocità di deposizione v_d ed una velocità di sedimentazione v_s . Per un punto sottovento P di coordinate (x, y, z) , il coefficiente $\alpha(x)$ risulta pari a (Overcamp, 1976):

$$\alpha(x) = 1 - \left[\frac{2 \cdot v_d}{v_s + v_d + (\bar{u}H - v_s x_G) / \sigma_z(x_G) \cdot (d\sigma_z/dx)_{x_G}} \right] \quad [8.25a]$$

dove x_G (distanza sottovento a cui si calcola σ_z e la sua derivata) è definito implicitamente da:

$$z + H - \frac{v_s x}{\bar{u}} = \left(H - \frac{v_s \cdot x_G}{\bar{u}} \right) \frac{\sigma_z(x)}{\sigma_z(x_G)} \quad [8.25b]$$

E' facile verificare che se $z = 0$, $x_G = x$.

Questo metodo è stato utilizzato molto frequentemente anche per la sua semplicità. La necessità di dover risolvere l'equazione (8.25b) non è un ostacolo particolare vista la disponibilità di algoritmi capaci di risolvere questo semplice problema numerico. La principale controindicazione del metodo *partial reflection* è di natura fisica, infatti l'impoverimento del *plume* deriva esclusivamente dalla sorgente immagine, mentre in realtà dipende anche dal gradiente di concentrazione della sorgente reale in prossimità della superficie. Questo modello prevede valori di concentrazione inferiori a quanto previsto dal modello *source depletion* nelle condizioni stabili e, a brevi distanze, risulta del tutto equivalente alle previsioni del modello *surface depletion*.

Nel caso in cui l'inquinante sia gassoso e quindi con v_s nulla, la (8.25a) si ridurrà alla forma seguente:

$$\alpha(x) = 1 - \left[\frac{2v_d}{v_d + \bar{u}H / \sigma_z(x_G) \cdot (d\sigma_z/dz)_{x_G}} \right] \quad [8.26a]$$

dove la distanza x_G sarà la soluzione dell'equazione implicita:

$$1 + \frac{z}{H} = \frac{\sigma_z(x)}{\sigma_z(x_G)} \quad [8.26b]$$

8.1.1.6 Introduzione della deposizione secca nei modelli puff

Sono stati proposti metodi anche molto complessi per tener conto del processo di deposizione secca nei modelli gaussiani di tipo *puff*, tuttavia il metodo più semplice e più usato è il seguente (Scire e al., 1989).

Si consideri un generico *puff* il cui baricentro si trovi nella posizione \underline{s} al tempo t e che possieda al suo interno un carico inquinante pari a $Q(t)$. La deposizione secca che ha luogo nell'intervallo di tempo Δt impoverisce globalmente il *puff*, così che al tempo $t + \Delta t$ il suo carico inquinante risulta dato dalla relazione seguente:

$$Q(t + \Delta t) = Q(t) \cdot \exp \left\{ -v_d \frac{\Delta t}{\Delta s} \int_s^{s+\Delta s} g(s') \cdot ds' \right\} \quad [8.27a]$$

in cui Δs è lo spostamento subito dal baricentro del *puff* nell'intervallo di tempo Δt e $g(s)$ è il termine verticale della formulazione gaussiana *puff* dato in generale dalla relazione seguente:

$$g(s) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}\sigma_z} \cdot \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{(H_e + 2nz_i)^2}{\sigma_z^2(s)} \right\} \quad [8.27b]$$

in cui H_e è l'altezza effettiva del baricentro del *puff*. Come sicuramente si sarà notato, la metodologia presentata altro non è che una forma di “*source depletion*”.

Un altro metodo utilizzato (Petersen e Laudas, 1986) è il metodo “*K-theory*” che, nel caso di un *puff*, è dato dalla relazione seguente:

$$\begin{aligned} C(x, y, z) = & \frac{Q}{(2\pi)^{3/2} \sigma_r^2 \sigma_z} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r}{\sigma_r} \right)^2 \right] \cdot \\ & \exp \left[\frac{-v_s t (z - H)}{\sigma_z^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{v_s t}{\sigma_z} \right)^2 \right] \cdot \\ & \cdot \left\{ \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{z - H}{\sigma_z} \right)^2 \right] + \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{z + H}{\sigma_z} \right)^2 \right] - \frac{(2\pi)^{1/2} V_1 \cdot 2t}{\sigma_z} \cdot \right. \\ & \cdot \left. \exp \left[\frac{V_1 \cdot 2t (z + H)}{\sigma_z^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{2t V_1}{\sigma_z} \right)^2 \right] \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{z + H}{\sqrt{2}\sigma_z} + \frac{2V_1 t}{\sqrt{2}\sigma_z} \right] \right\} \end{aligned} \quad [8.28]$$

in cui:

- H è l'altezza efficace del baricentro del *puff*;
- $V_1 = v_d - 1/2 v_s$;
- σ_r è la dispersione orizzontale del *puff* a $r = \sqrt{(x - ut)^2 + y^2}$.

8.1.1.7 Introduzione della deposizione secca sui modelli euleriani

Come si è visto non è facile definire una struttura tipica di un modello euleriano. Se però limitiamo la nostra attenzione ai soli modelli con chiusura di tipo K , il modo più consueto di introdurre la deposizione secca è quello di cambiare nel modo seguente la consueta condizione di flusso nullo alla frontiera inferiore del dominio di calcolo:

$$\left[K_z \frac{\partial c}{\partial z} + v_s c \right]_{z=0} = [v_d c]_{z=0} \quad [8.29]$$

Questa condizione esprime il fatto che:

- esiste un flusso verticale di inquinante non nullo al suolo e tale flusso dipende dalla deposizione secca e dalla sedimentazione delle particelle,
- questo flusso risulta direttamente proporzionale alla concentrazione di inquinante al suolo.

8.1.1.8 Introduzione della deposizione secca nei modelli lagrangiani a particelle

In un contesto di modello lagrangiano a particelle la deposizione secca è vista sotto due aspetti differenti e additivi.

In primo luogo il modello deve tener conto della sedimentazione gravitazionale delle particelle solide a differenti granulometrie. Ovviamente, se l'inquinante è gassoso l'effetto della sedimentazione gravitazionale non esiste. La sedimentazione gravitazionale di una particella pesante è vista da un modello a particella da due punti di vista diversi:

- per prima cosa, alla particella è applicata non solo la velocità verticale prevista dall'equazione di Langevin, ma anche *un'altra componente verticale di velocità* totalmente *dovuta alla gravitazione*. Il modo più semplice per implementare questo meccanismo è quello di determinare lo spostamento verticale dz della particella durante l'intervallo temporale dt con la relazione seguente:

$$dz = (w + v_s) \cdot dt \quad [8.30]$$

dove w è la componente verticale della particella prevista dall'equazione di Langevin e v_s è la velocità di sedimentazione relativa.

- il fatto che la particella possieda un movimento discensionale dovuto alla gravità determina *un'alterazione del tempo di decorrelazione lagrangiano* T_{Lz} . Ciò è dovuto al fatto che la particella, avendo una velocità verticale propria (la velocità di sedimentazione), non rimane in una particolare *eddy turbolento*, ma *salta fuori* in continuazione dall'influenza dei vari *eddy* che incontra lungo il proprio cammino. Questo fenomeno è tanto più rilevante quanto maggiore è la densità e la dimensione della particella. Una trattazione esauriente di questo fenomeno è data da Swford e Guest (1991) e da Wilson (2000), anche se le complicazioni formali presentate dagli autori non sono facilmente introducibili in un modello lagrangiano a particelle di tipo operativo. Se si semplifica drasticamente la teoria, si può arrivare ad individuare una relazione tra il tempo di decorrelazione lagrangiano T_{pz} di una particella pesante dotata di velocità di sedimentazione v_s ed il tempo di decorrelazione T_{Lz} determinato dalla pura turbolenza. Seguendo Hashem e Parker (1991) la relazione cercata è la seguente:

$$T_{pz} = T_{Lz} \cdot \frac{\sigma_w}{dp(\sigma_w + v_s)} \quad [8.31]$$

dove dp è una costante che si è visto scostarsi poco da 1.

Al di là del processo di sedimentazione, inesistente per gli inquinanti gassosi e modellizzabile come si è visto per il particolato, resta da trattare la deposizione secca vera e propria, cioè la *scomparsa* di inquinante da un plume o, che è lo stesso, il flusso verticale al suolo di inquinante. In un contesto di modello lagrangiano a particelle il problema può essere visto nel modo seguente. Se una particella in un intervallo dt raggiunge il suolo, in assenza di deposizione secca dovrebbe essere riflessa dal suolo stesso con le procedure indicate al Cap.7. L'introduzione della deposizione secca altera questo meccanismo di riflessione. E' possibile infatti (Wilson e al., 1989) definire una *probabilità di riflessione* R per una particella tale che:

$$\frac{1-R}{1+R} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{v_d}{\sigma_w} \quad [8.32a]$$

da cui è immediato ottenere che:

$$R = \frac{\sigma_w - \sqrt{\pi/2} v_d}{\sigma_w + \sqrt{\pi/2} v_d} \quad [8.32b]$$

Per implementare praticamente un tale meccanismo in un modello lagrangiano a particelle si opera nel modo seguente:

- in corrispondenza dell'arrivo al suolo di una particella, si estrae da una distribuzione uniforme un numero casuale ε , compreso ovviamente tra 0 e 1;
- se $\varepsilon \leq R$ la particella viene riflessa dal suolo; se $\varepsilon > R$ la particella viene assorbita dal suolo e viene considerata depositata.

Quanto detto fin qui è valido per un modello a particelle privo di *kernel*. Ovviamente queste strategie non sono facilmente implementabili quando le particelle sono dotate di *kernel*. In questo caso, è opportuno adottare la strategia seguente:

- se l'inquinante rappresentato dalla *particella-puff* è particolato solido, è indispensabile tener conto della velocità di sedimentazione nella determinazione della sua traiettoria, utilizzando esattamente la strategia adottata per una particella priva di *kernel*;
- qualunque sia la natura dell'inquinante, si può simulare la deposizione secca della *particella-puff* caratterizzata da una velocità di deposizione v_d con un metodo di tipo *source depletion*. In pratica, una particella *contenente* una quantità Q_K di inquinante, al tempo t_K perderà nell'intervallo di tempo Δt la seguente massa:

$$\Delta m = \frac{Q_K \Delta t}{(2\pi)^{3/2} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \cdot \exp\left[-\frac{z_k^2}{2\sigma_z^2}\right] \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ v_d \cdot \exp\left[-\frac{(x_k - x)^2}{2\sigma_x^2}\right] \cdot \exp\left[-\frac{(y_k - y)^2}{2\sigma_y^2}\right] \right\} \cdot dx dy \quad [8.33]$$

dove σ_x , σ_y , σ_z sono le deviazioni standard del *kernel gaussiano* all'istante t_k .

8.1.2 Deposizione umida

Col termine *deposizione umida* si indicano collettivamente tutti quei processi di impoverimento di un *plume* emesso da una sorgente ed, in generale, dell'aria del *PBL* dovuti all'interazione dell'acqua in fase liquida o solida presenti entro il *PBL* con gli inquinanti stessi. Tra questi processi di impoverimento riveste un ruolo estremamente importante il processo di dilavamento dell'atmosfera operato dalle precipitazioni. La deposizione umida coinvolge fenomeni molto complessi dal punto di vista fisico-chimico e, semplificando molto il problema, può essere visto come l'insieme di due fenomeni principali:

- il *rainout* che rappresenta il dilavamento degli inquinanti che, emessi dalle varie sorgenti, sono stati direttamente catturati dalle nuvole;
- il *washout* che rappresenta il dilavamento dell'atmosfera al di sotto delle nuvole (e quindi dei pennacchi di inquinante) dovuto direttamente alle precipitazioni (pioggia, neve, ecc.).

Come si nota immediatamente, questo processo non è indotto dall'interazione tra suolo e atmosfera, come era il caso della deposizione secca, ma ha luogo in tutta l'atmosfera, ovunque si registri la presenza di acqua meteorica. L'unica cosa che accomuna i due processi di impoverimento è il fatto che alla fine producono un flusso negativo (verso il basso) di inquinante al livello del suolo.

La deposizione umida è stata studiata in dettaglio (Seinfeld e Pandis 1998), tuttavia l'eccessiva complicazione delle trattazioni disponibili rende difficile tener conto di questo fenomeno nei modelli di simulazione della dispersione di inquinanti. E' quindi indispensabile operare una drastica semplificazione finalizzata all'ottenimento di un modello semplice da inserire nei differenti modelli di dispersione, iniziando col trattare insieme il *rainout* ed il *washout* che, nonostante la loro netta differenza fisico-chimica, presentano una sostanziale similitudine modellistica.

8.1.2.1 Rapporto di dilavamento

La deposizione di gas e particelle per deposizione umida è rappresentata dal flusso di inquinante al suolo F_w pari al prodotto di un *rapporto di dilavamento* (*scavenging ratio*) Λ per la concentrazione, integrato sulla verticale:

$$F_w(x, y) = \int_0^{\infty} \Lambda \cdot C(x, y, z) \cdot dz \quad [8.34]$$

Si noti come le dimensioni di Λ siano (s^{-1}). In Fig.8.5 è mostrata la variazione del rapporto di dilavamento Λ per HNO_3 in funzione della quantità delle precipitazioni e del diametro delle gocce di pioggia, mentre in Fig.8.6 sono presentate analoghe misure per il particolato.

Se si considera una sorgente isolata che emette un pennacchio di fumo contenente un generico inquinante e se, si ipotizza che:

- la dispersione del pennacchio possa essere rappresentata con un modello gaussiano *plume*,
- la sorgente sia posta all'origine degli assi cartesiani che presentano l'asse x orientato secondo la direzione del vento medio caratterizzato dalla velocità U ,

- il tasso di emissione di inquinante della sorgente è pari a Q_0

è necessario verificare che cosa comporti la conservazione della massa di inquinante quando è presente la deposizione umida.

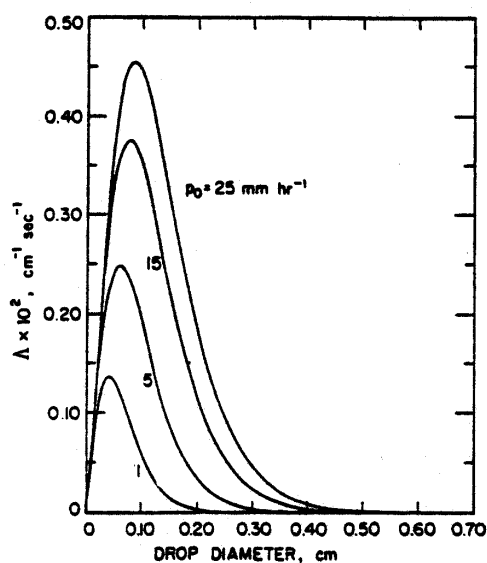


Fig.8.5: rapporto di dilavamento in funzione dell'intensità delle precipitazioni e del diametro delle gocce di pioggia per HNO_3 (da Sehemel, 1980).

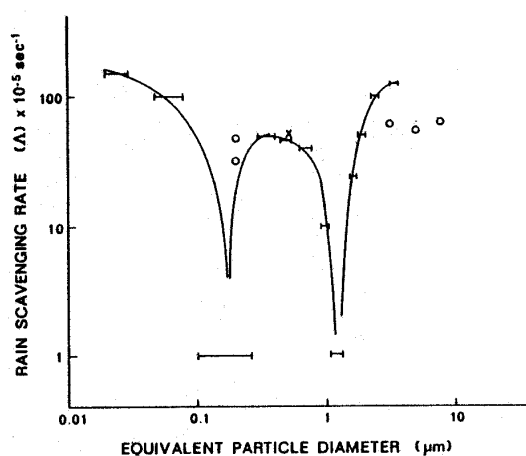


Fig.8.6: rapporto di dilavamento in funzione dell'intensità delle precipitazioni e del diametro delle gocce di pioggia per il particolato (da Sehemel, 1980).

Dato che il flusso totale di inquinante alla superficie deve essere pari alla perdita di massa del pennacchio, ipotizzando che Λ sia indipendente dal tempo e dalla posizione (cosa che spesso può essere ritenuta vera per distanze sottovento non superiori a 30 km), si ha che:

$$-\frac{d}{dx}Q(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_w(x, y) \cdot dy = \Lambda Q(x)/U \quad [8.35]$$

Questa relazione comporta che:

$$Q(x) = Q_0 e^{-\Lambda x/U} = Q_0 e^{-\Lambda t} \quad [8.36]$$

evidenziando il fatto che l'effetto complessivo della deposizione umida sulla dispersione di un pennacchio può essere simulato da un termine di sorgente variabile con la distanza sottovento e con la velocità media del vento, cioè con il *tempo di volo* di una particella di inquinante. Ciò equivale ad affermare che la deposizione umida può essere modellizzata col metodo “*source depletion*” (come illustrato nel caso della deposizione secca) in cui il termine di sorgente è dato dalla (19.40). Da tale relazione è immediato constatare che:

$$\Lambda = -\frac{1}{C} \frac{dC}{dt} \quad [8.37]$$

Perché sia possibile impiegare il modello *source depletion* per descrivere l'impoverimento di un pennacchio a causa della deposizione umida ed il relativo flusso al suolo, è necessario determinare il *rapporto di dilavamento* Λ . McMahon e Denison (1979) hanno individuato per Λ una relazione del tipo:

$$\Lambda = \lambda \cdot J_0 \quad [8.38]$$

dove J_0 è l'intensità delle precipitazioni ($\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$) e λ è il *coefficiente di scavenging* che dipende sia dalle caratteristiche dell'inquinante (solubilità e reattività per i gas e distribuzione granulometrica per le particelle) che dalla natura delle precipitazioni (pioggia, neve, ecc.).

<i>Inquinante</i>	$\lambda \text{ (s} \cdot \text{mm} \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$
SO ₂	$1.0 \cdot 10^{-4}$
particolato > 10 μm	$2.2 \cdot 10^{-4}$
particolato fine	$0.3 \cdot 10^{-4}$

Tab.8.5: alcuni valori per il coefficiente di scavenging.

In Tab.8.5 sono raccolti alcuni valori di λ in presenza di pioggia. Tali valori si riducono a 1/3 in presenza di neve.

8.1.2.2 Rapporto di washout

Un approccio alternativo per la stima della deposizione umida assume un equilibrio nella ripartizione dell'inquinante nella fase liquida e nella fase gassosa. Ciò significa ipotizzare l'esistenza e la costanza del *rapporto di washout* definito come:

$$W_r = K_0 / C_0 \quad [8.39]$$

dove C_0 e K_0 sono rispettivamente la concentrazione ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) di inquinante in aria e nella pioggia. Si ha quindi che il flusso di deposizione umida in questo caso risulta pari a :

$$F_w = -C_0 W_r J_0 \quad [8.40]$$

dove J_0 è l'intensità della pioggia, che è conveniente esprimere in ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$). Da questa relazione si nota immediatamente come sia definibile, in analogia con la deposizione secca, una *velocità di deposizione umida* v_w , data da:

$$v_W = W_r J_0 \quad [8.41]$$

che normalmente è di due ordini di grandezza superiore ai tipici valori di velocità di deposizione secca. Anche in questo caso è necessario fornire alcuni valori tipici del *rapporto di washout* W_r . In Tab.8.6 sono raccolti alcuni valori rilevati per particolato e per alcuni gas reattivi.

<i>Inquinante</i>	$W_r \cdot 10^{-6}$
Polline (15÷50 µm)	0.65÷3.8
Particelle (1 µm)	0.15
Particelle (3 µm)	0.21
Particelle (6 µm)	0.38
SO ₂ /SO ₄ ²⁻	0.15÷0.30
NO ₃ ⁻ /NO ₂	0.18÷0.40
NH ₄ ⁺ /NH ₃	0.12÷0.22

Tab.8.6: alcuni valori per il coefficiente di washout.

<i>Gas</i>	<i>H</i>
CO	$4.7 \cdot 10^{-2}$
NO	$2.3 \cdot 10^{-2}$
O ₃	$2.7 \cdot 10^{-3}$
CO ₂	$1.2 \cdot 10^{-3}$
SO ₂	$9.8 \cdot 10^{-6}$
NH ₃	$5.9 \cdot 10^{-7}$

Tab.8.7: alcuni valori per la costante di Henry.

Per i gas non reattivi generalmente si raggiunge l'equilibrio tra la fase gassosa e la fase liquida. In questo caso il rapporto di *washout* può essere dato dalla relazione seguente:

$$W_r = 1/H \quad [8.42]$$

dove H è la costante della legge di *Henry*; in Tab.8.7 sono riportati i valori di H per alcuni gas di interesse.

8.1.2.3 Introduzione della deposizione umida nei modelli stazionari

Il metodo usato più frequentemente dai modelli stazionari per tener conto della deposizione umida è quello di considerare il rapporto di dilavamento Λ come parametro caratteristico dell'intero processo di impoverimento del pennacchio. Così facendo diviene immediato modellizzare la deposizione umida col metodo *source depletion* in cui il termine di sorgente, variabile con la distanza sottovento è dato dalla (8.36). Nonostante ciò, la (8.41) che definisce una *velocità di deposizione umida*, suggerisce la possibilità di modellizzare la deposizione umida utilizzando anche il metodo *K Theory* o, forse più semplicemente, col metodo *partial reflection*.

8.1.2.4 Introduzione della deposizione umida nei modelli puff

Nonostante siano state tentate molte strade diverse, la maniera più comune è quella di considerare una riduzione continua del carico inquinante di un *puff*. Consideriamo un generico *puff* che al tempo t possieda nel suo interno una quantità $Q(t)$ di inquinante. Dopo un tempo Δt , tale carico inquinante si sarà ridotto alla quantità seguente:

$$Q(t + \Delta t) = Q(t) \cdot \exp[-\Lambda \Delta t] \quad [8.43]$$

Anche in questo caso siamo quindi di fronte ad una modellizzazione della deposizione umida del tipo *source depletion*.

8.1.2.5 Introduzione della deposizione umida nei modelli euleriani

Il punto di partenza del metodo è il rapporto di dilavamento Λ . Il metodo più semplice che si possa impiegare, per esempio, in un modello euleriano con chiusura K è il seguente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} = K_{yy} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + K_{zz} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + v_d \frac{\partial C}{\partial z} - \Lambda C \quad [8.44]$$

in cui si è introdotto un semplice *termine di impoverimento* nella normale equazione differenziale euleriana, qui scritta in forma estremamente semplificata.

8.1.2.6 Introduzione della deposizione umida nei modelli lagrangiani a particelle

Non c'è finora una esperienza consolidata nell'introduzione della deposizione umida nel contesto di un modello lagrangiano a particelle. Finora l'unica strategia operativa adottata, valida sia per un modello a particelle vero e proprio che per un modello *particelle-puff* è la strategia dell'*impoverimento*. In pratica, in presenza di pioggia, la massa posseduta dalla particella dopo un intervallo temporale Δt sarà pari a:

$$m(t + \Delta t) = m(t) \cdot \exp[-\Lambda \Delta t] \quad [8.45]$$

La massa persa dalla particella in volo risulterà depositata al suolo.

8.2 **PROCESSI DI TRASFORMAZIONE CHIMICA**

Durante il trasporto e la dispersione degli inquinanti in aria si assiste ad una notevole quantità di trasformazioni chimiche che coinvolgono la maggior parte degli inquinanti emessi in atmosfera. Il problema è di una complessità enorme e non si può dire che ad oggi sia completamente noto in tutti i suoi aspetti. In questa sede non è il caso di addentrarci in questo tema. Per un approfondimento è conveniente riferirsi a Seinfeld e Pandis (1998) e Jacobson (1999). Ci limiteremo solo a presentare una semplice introduzione completamente finalizzata ai modelli di dispersione.

8.2.1 La chimica dell'atmosfera ed i modelli

Quando si richiede di inserire in un contesto modellistica i processi di trasformazione chimica è necessario riferirsi come punto di riferimento modellistico allo schema concettuale del modello euleriano che a tal proposito presenta un sistema costituito da tante equazioni differenziali alle derivate parziali quanti sono gli inquinanti che si intende trattare. Queste equazioni risultano tra loro dipendenti attraverso il termine che in quel contesto rappresenta sinteticamente e globalmente il meccanismo di reattività chimica. Tale termine, si è visto dipendere (anche se dopo alcune drastiche semplificazioni) dalla concentrazione media dei vari inquinanti. In questo capitolo vogliamo esplicitare proprio questo termine di reattività e vedere cosa comporta il suo inserimento in un modello euleriano.

La prima cosa che è necessario fare è stabilire lo schema chimico da adottare. Molti sono stati gli schemi proposti in letteratura ed utilizzati in pratica nei vari modelli realizzati, tuttavia il più celebre è il *Carbon Bond Mechanism* (CBM-IV) proposto da Gery e al. (1989). In tale schema, che può essere visto in dettaglio in Zlatev (1995), coinvolge 71 reazioni chimiche in cui compaiono non solo i più noti inquinanti singolarmente, ma anche aggregazioni di specie trattate come singoli inquinanti. Qui non riportiamo tale schema per cui rimandiamo a Zlatev (1995), ma, per scopi didattici, riproduciamo in Tab.8.8 uno schema semplificato (Zlatev, 1995) in cui sono coinvolte le sostanze riportate in Tab. 8.9. Come si nota, in tale tabella è presente anche la sostanza HC (idrocarburi), ALD (aldeidi) che rappresentano collettivamente intere famiglie di sostanze e RO₂ che sta ad indicare il radicale libero.

<i>Reazione chimica</i>	<i>Coefficiente</i>	<i>Esponente</i>
HC + OH → 4RO ₂ + ALD	6.00·10 ⁻¹²	
ALD + hv → 2HO ₂ + CO	7.80·10 ⁻⁵	0.87
RO ₂ + NO → NO ₂ + ALD + HO ₂	8.00·10 ⁻¹²	
HO ₂ + NO → NO ₂ + OH	8.00·10 ⁻¹²	
NO ₂ + hv → NO + O ₃	1.00·10 ⁻²	0.39
NO + O ₃ → NO ₂ + O ₂	1.60·10 ⁻¹⁴	
O ₃ + hv → O ₂ + O(¹ D)	1.90·10 ⁻⁴	1.90
O(¹ D) + H ₂ O → 2OH	2.30·10 ⁻¹⁰	
NO ₂ + OH → HNO ₃	1.00·10 ⁻¹¹	
CO + OH → CO ₂ + HO ₂	2.90·10 ⁻¹³	

Tab. 8.8: schema chimico semplificato (Zlatev 1995)

<i>Notazione Chimica</i>	<i>Notazione Matematica</i>
NO	η ₁
NO ₂	η ₂
HC	η ₃
ALD	η ₄
O ₃	η ₅
HNO ₃	η ₆
HO ₂	η ₇
RO ₂	η ₈
OH	η ₉
O(¹ D)	η ₁₀

Tab.8.9: notazione chimica e matematica per lo schema di Tab.8.8

Alcune delle reazioni dello schema di *Tab.8.8* (ed anche dello schema CBM IV) sono fotochimiche, cioè sono attivate ed alimentate dalla radiazione elettromagnetica e sono individuabili per la presenza del quanto di energia $h\nu$. Per tutte le relazioni non fotochimiche la velocità di reazione k è data da:

$$k = A \cdot \exp(-B/T) \quad [8.46]$$

dove T è la temperatura (in K), B è il coefficiente di Arrhenious, A è un coefficiente che dipende dalla particolare reazione considerata. I valori di tutti i coefficienti k a 298K sono presentati nella seconda colonna di *Tab. 8.8*. Il parametro B (quando non nullo) è riportato nella quarta colonna. Così il parametro A può essere determinato impiegando proprio la (8.46). Per quanto riguarda le reazioni fotochimiche, il coefficiente k è dato dalla relazione:

$$k = A \cdot \exp(-B/\cos\theta) \quad [8.47]$$

dove θ è l'elevazione solare. A è riportato in questo caso nella seconda colonna di *Tab.8.8*, mentre B nella terza.

I vari schemi chimici ed anche, quindi lo schema di *Tab.8.8*, non possono essere impiegati direttamente, ma devono essere convertiti in un sistema di equazioni differenziali ordinarie. Se si impiega, per distinguere i vari inquinanti, la simbologia riportata in *Tab.8.9*, si ha che il sistema di equazioni che descrive le reazioni chimiche e fotochimiche dello schema risulta essere il seguente:

$$d\eta_1/dt = k_5\eta_2 - (k_3\eta_8 + k_4\eta_7 + k_6\eta_5) \cdot \eta_1 \quad [8.48a]$$

$$d\eta_2/dt = (k_3\eta_8 + k_4\eta_7 + k_6\eta_5) \cdot \eta_1 - (k_5 + k_9) \cdot \eta_2 \quad [8.48b]$$

$$d\eta_3/dt = -k_1\eta_9\eta_3 \quad [8.48c]$$

$$d\eta_4/dt = 2k_1\eta_9\eta_3 + k_3\eta_8\eta_1 - k_2\eta_4 \quad [8.48d]$$

$$d\eta_5/dt = k_5\eta_2 - k_6\eta_5\eta_1 - k_8h\eta_8 \quad [8.48e]$$

$$d\eta_6/dt = k_9\eta_9\eta_2 \quad [8.48f]$$

$$d\eta_7/dt = 2k_2\eta_4 + k_3\eta_8\eta_1 + c\eta_9 - k_4\eta_7\eta_1 \quad [8.48g]$$

$$d\eta_8/dt = 4k_1\eta_9 - k_3\eta_8\eta_1 \quad [8.48h]$$

$$d\eta_9/dt = k_4\eta_1\eta_7 + 2k_8h\eta_7 - (k_6\eta_3 + k_9\eta_2 - c) \cdot \eta_9 \quad [8.48i]$$

$$d\eta_{10}/dt = k_7\eta_5 - (k_8h + f) \cdot \eta_2 \quad [8.48j]$$

dove c , h e f sono opportune costanti. Al di là dello schema chimico adottato, ciò che alla fine risulterà sarà un sistema di equazioni differenziali ordinarie in cui sono presenti tutte le sostanze previste dallo schema adottato. Siamo quindi riusciti ad esplicitare il termine che compariva nelle equazioni euleriana e che rappresentava collettivamente le reazioni chimiche. In pratica, il modello euleriano per N specie chimiche sarà costituito da:

- N equazioni differenziali alle derivate parziali (in cui non verrà più scritto il termine di reattività chimica) che rappresentano la conservazione della massa di ciascuna specie inquinante;
- N equazioni ordinarie che rappresentano i legami chimici e fotochimici tra le specie.

Dopo aver visto quali siano i metodi per poter risolvere numericamente le prime N equazioni differenziali alle derivate parziali di conservazione (Cap.5), qui si discuterà del problema della

risoluzione del sistema di equazioni ordinarie che rappresentano le reazioni chimiche. All'apparenza, il problema non dovrebbe presentare ostacoli, tuttavia si vedrà che così non è.

8.2.2 Soluzione numerica delle equazioni chimiche

In sostanza, l'introduzione delle reazioni chimiche in un modello euleriano si *riduce* alla scrittura di un sistema di equazioni differenziali ordinarie tra le concentrazioni (esprese normalmente in moli per metro cubo) delle varie specie considerate. Matematicamente questo problema presenta caratteristiche molto particolari dato che le varie costanti di reazione presenti differiscono di vari ordini di grandezza. Ciò determina quello che i matematici chiamano un sistema *stiff* che presenta molte difficoltà numeriche per una sua risoluzione corretta. Non è questa la sede per trattare compiutamente questo problema, ancora oggetto di studio; per alcuni dettagli si rimanda a Zlatev(1995), Seinfeld e Pandis (1998) e Jacobson (2000).

Per prima cosa va notato che ogni equazione del sistema relativa alla sostanza k può essere riscritta come:

$$dc_k/dt = P_k - L_k c_k \quad [8.49]$$

dove P_k e L_k sono termini in generale non lineari (entrambi sempre positivi) che rappresentano rispettivamente il termine di produzione ed il termine di consumo della sostanza k . Ad ogni *time step* n del modello euleriano, dopo aver risolto le equazioni differenziali di conservazione, si passa alla risoluzione del sistema (8.49). Se Δt è l'estensione nel tempo del *time step*, il metodo più semplice per risolvere il sistema (8.49) è il metodo quasi-stazionario che si riassume nelle relazioni seguenti:

- se $\Delta t \cdot L_k > 10$ allora si ha:

$$c_k^{n+1} = P_k / L_k \quad [8.50a]$$

- se $0.01 < \Delta t \cdot L_k \leq 10$ allora si ha:

$$c_k^{n+1} = P_k / L_k + (c_k^n - P_k / L_k) \cdot \exp(-\Delta t \cdot L_k) \quad [8.50b]$$

- se $\Delta t \cdot L_k \leq 10$ allora si ha:

$$c_k^{n+1} = c_k^n + \Delta t \cdot (P_k - L_k c_k^n) \quad [8.50c]$$

Questo metodo è estremamente semplice, tuttavia non garantisce il livello di accuratezza necessario nella maggior parte delle applicazioni. In particolare per essere ragionevolmente accurato richiederebbe un Δt talmente piccolo da rendere estremamente oneroso computazionalmente il calcolo, soprattutto quando il dominio di calcolo è esteso ed i nodi della griglia di calcolo molto numerosi.

Sono stati messi a punto metodi molto più efficienti ed accurati, ma non è questa la sede per una loro presentazioni. Per essi si rimanda alla bibliografia indicata in precedenza.