

Relazione NO_x – NO₂

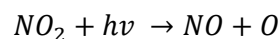
Il dato di partenza delle analisi, con particolare riferimento a quanto calcolato attraverso i modelli di analisi diffusionale degli inquinati, è relativo agli ossidi di azoto NO_x. Con tale termine generalmente vengono indicate le due componenti più importanti, ovvero l'ossido di azoto NO ed il biossido di azoto NO₂.

Tali ossidi sono prodotti dal processo di combustione e dipendono fortemente dalla temperatura e dalla presenza di ossigeno durante la combustione. In termini generali la produzione primaria di ossidi di azoto da combustione è perlopiù composta da ossido di azoto (90%) e solo da una quota parte di biossido di azoto (10%). Tuttavia, una volta emesso in atmosfera, l'NO prodotto nei processi di combustione si può convertire in NO₂, costituendo così una produzione secondaria di biossido di azoto, nonché producendo ozono.

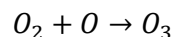
L'insieme di reazioni chimiche che intervengono nella trasformazione di NO in NO₂ è detto ciclo fotolitico.

Tale ciclo può essere schematizzato dalle seguenti reazioni.

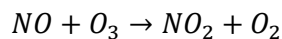
L'NO₂ prodotto nelle ore diurne assorbe energia dalle radiazioni UV, scindendosi in una molecola di NO ed in atomi di ossigeno reattivi



Gli atomi di ossigeno altamente reattivi si combinano con le molecole di O₂ dando origine all'ozono O₃



L'O₃ reagisce con l'NO per formare nuovamente NO₂ e O₂



Le reazioni sin qui esposte rappresentano un ciclo che a sua volta rappresenta solo una quota parte delle reazioni chimiche che hanno luogo nella parte inferiore dell'atmosfera. Gli idrocarburi presenti in aria interferiscono nel ciclo, favorendo la conversione di NO in NO₂ in maniera più rapida rispetto al processo inverso, favorendo così l'accumulo di NO₂ e O₃ in atmosfera. Allo stesso modo andrebbero poi considerate le interazioni tra tali gas e l'umidità atmosferica, la quale porterebbe alla produzione acido nitrico e di nitrati.

Come descritto il processo di trasformazione da ossidi di azoto in biossido di azoto (inquinante rispetto al quale è possibile effettuare un confronto con i limiti normativi) è molto complesso e dipende da molte variabili.

Per stimare tali valori esistono alcune leggi di correlazione empirica che permettono di valutare la quota parte di ossidi di azoto che si trasforma in biossido di azoto. Un esempio di valutazione è il metodo "Derwent and Middleton" 1996¹ il quale deriva da una stima di tipo empirico basata sul rapporto NO_x-NO₂ ricavato da numerose misure sperimentali nell'area di Londra.

Un altro metodo è quello sviluppato da "Düring et al." nel 2011², anch'esso derivante da studi

¹ Derwent, R.G. and Middleton, D.R., 1996. An empirical function to the ratio NO₂:NO_x. Clean Air, 26: 57-60.

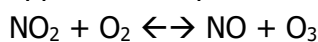
² Düring I, Bächlin W, Ketzler M, et al. (2011) A new simplified NO/NO₂ conversion model under consideration of direct NO₂-emissions. Meteorologische Zeitschrift 20:67–73. doi: 10.1127/0941-2948/2011/0491

sperimentali di correlazione effettuati in Germania.

Da ulteriori fonti bibliografiche, "ARPA Emilia Romagna" ³, è stato evidenziato come il valore del rapporto NO₂/NO_x sia pari al 10% "...si può ritenere che la produzione di NO₂, quale inquinante primario, sia pari al 10 % dell'ossido di azoto complessivamente generato...".

Continuando l'analisi bibliografica è stato possibile determinare ulteriori relazioni relative alle trasformazioni degli NO_x nelle due componenti principali NO e NO₂. Uno studio condotto in Cina (Suqin Han et al.,2011).⁴ ha valutato il rapporto NO₂/NO_x relazionandolo all'ozono, O₃.

Werner SCHOLZ e Peter RABL, 2006 ⁵ hanno messo in evidenza come lo sviluppo, nel tempo, dei rapporti NO₂/NO_x e l'ozono O₃ indichi la correlazione fotochimica tra gli ossidi di azoto e ozono. Un approccio semplice è l'equilibrio foto-stazionario:



Secondo la legge di azione di massa si ha la seguente relazione:

$$\frac{\text{NO} * \text{O}_3}{\text{NO}_2} = k$$

dove k è la costante di equilibrio.

Tuttavia, per la valutazione del caso in esame, ed in funzione delle variabili da cui dipende il ciclo di trasformazione sopraesposto, si è ritenuto importante considerare una legge empirica che potesse tener conto delle condizioni locali. A tale scopo è stata effettuata un'elaborazione specifica per determinare la correlazione tra NO_x e NO₂ in funzione dei dati rilevati dalle centraline della rete di monitoraggio della qualità dell'aria di riferimento, esposti precedentemente.

Tale analisi ha mostrato un andamento parabolico della relazione tra $\frac{\text{NO}_2}{\text{NO}_x}$.

Infatti, dalla nuvola di punti, Figura Errore. **Nel documento non esiste testo dello stile specificato.**-1, è stato possibile determinare una legge di regressione tra NO_x e NO₂.

³ Arpa Emilia Romagna

⁴ Analysis of the Relationship between O₃, NO and NO₂ in Tianjin, China Suqin Han, Hai Bian, Yinchang Feng, Aixia Liu, Xiangjin Li, Fang Zeng, Xiaoling Zhang, 2011

⁵ Unexpectedly low decrease of NO₂ air pollution – Correlation with ozone concentration and altered exhaust emissions Werner SCHOLZ e Peter RABL, 2006

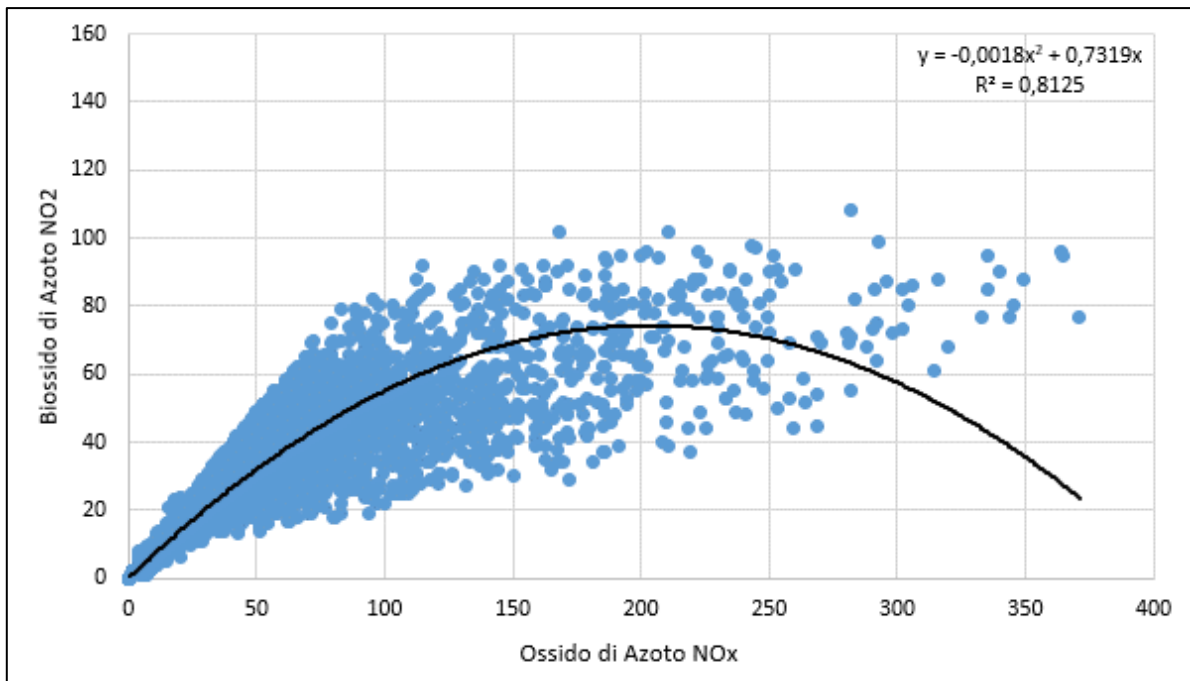


Figura **Errore. Nel documento non esiste testo dello stile specificato.**-1 Nuvola di punti concentrazioni NO_x - NO₂ medie orarie [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] (Fonte: elaborazione dati ARPA Toscana)

Considerando la concavità verso il basso della curva di tendenza si può notare come superati i 200,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, all'aumentare degli NO_x, si ottiene una diminuzione degli NO₂. Questo per valori molto elevati di NO_x potrebbe diventare poco cautelativo.

Tuttavia, utilizzando le equazioni sopracitate, così come definito da Arpa Emilia-Romagna, attraverso una relazione lineare con coefficiente angolare pari a 0.1, si ottiene una relazione tra NO₂/NO_x pari al 10%, che fornisce valori cautelativi unicamente per valori di NO_x molto elevati.

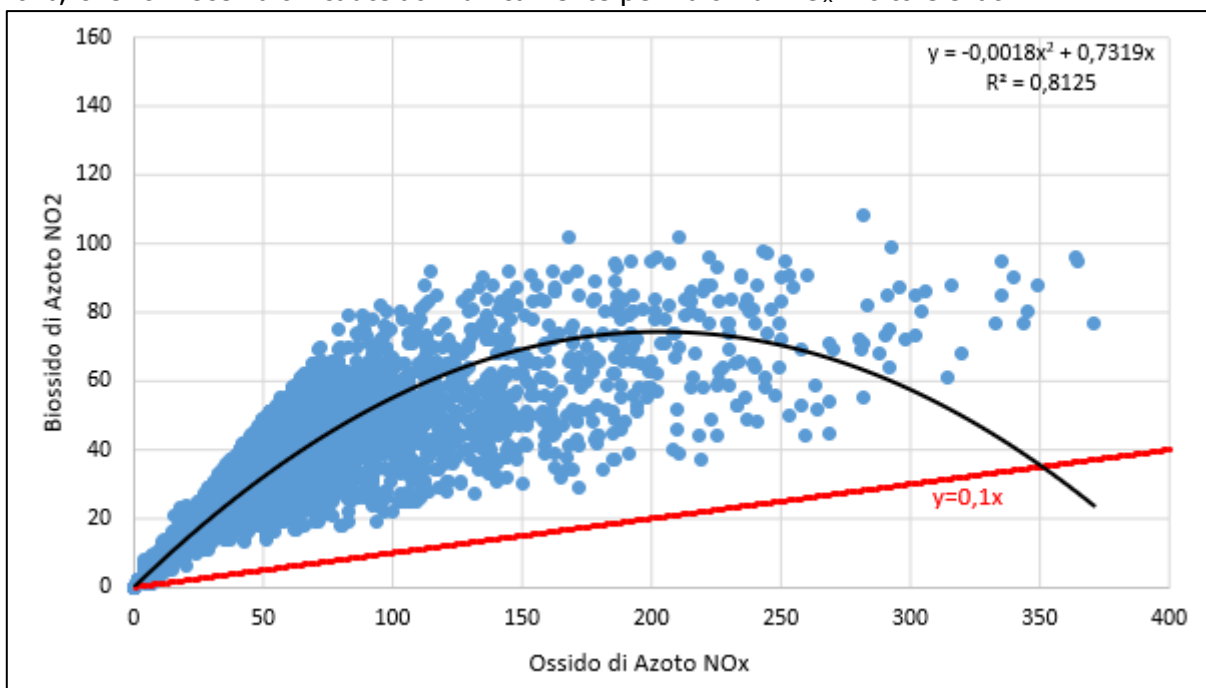


Figura **Errore. Nel documento non esiste testo dello stile specificato.**-2 Confronto curve di correlazione NO₂-NO_x [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

Confrontando le due curve si può notare come la retta di regressione lineare sia situata sempre al disotto della retta di regressione parabolica. Quindi si otterrebbe una sottostima della percentuale di NO₂ negli NO_x. (cfr. Figura Errore. **Nel documento non esiste testo dello stile specificato.**-2). Per cui, è stato considerato cautelativo utilizzare entrambe le curve correlandole a range differenti di Ossido di Azoto, tenendo anche presente l'affidabilità dalla relazione parabolica, il cui coefficienti di determinazione è R²=0,8125.

Tale relazione è stata utilizzata fino al punto in cui la parabola decresce, quindi nell'intervallo 0-200,0 µg/m³ di Ossidi di Azoto. La relazione lineare inizia, invece, il suo intervallo di validità da 200,0 µg/m³ per cui da quel valore di NO_x si considera la retta traslata verso l'alto.

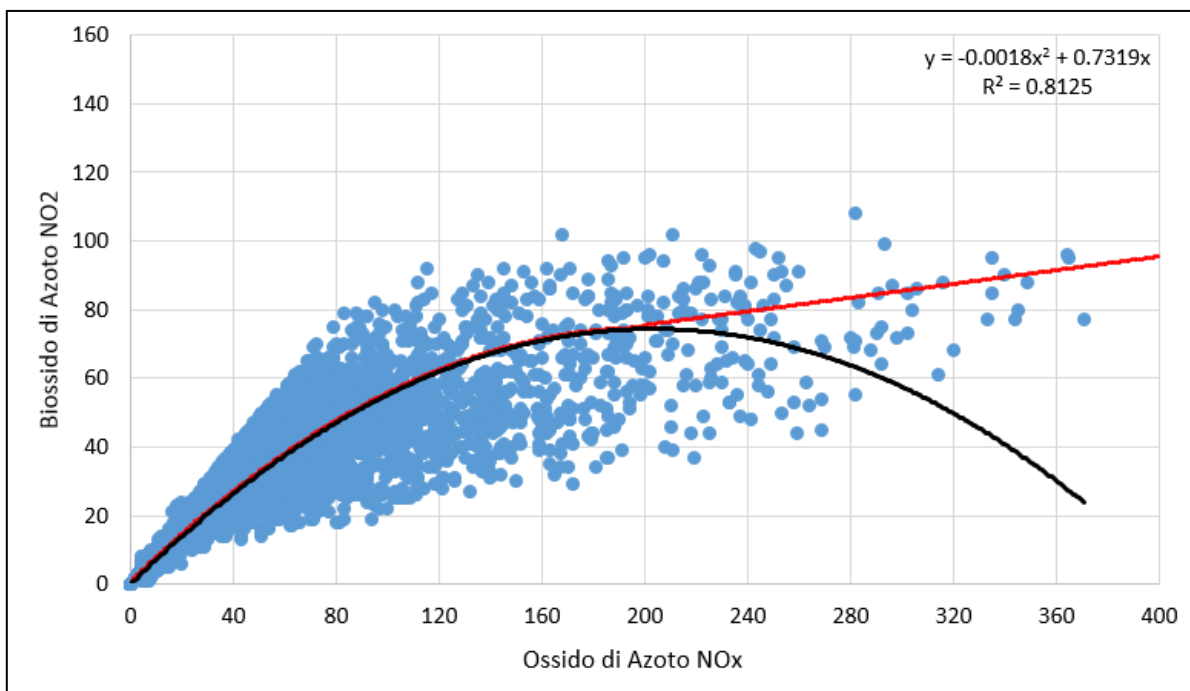


Figura Errore. **Nel documento non esiste testo dello stile specificato.**-3 Combinazione delle curve di regressione considerate [µg/m³]

La formulazione considerata con riferimento ai valori orari pertanto sarà la seguente:

$$NO_2 = \begin{cases} -0,0018 NO_x^2 + 0,7319 NO_x, & NO_x < 200,0 \\ 0,1NO_x + 55,0 & , \quad NO_x \geq 200,0 \end{cases}$$

In riferimento alla Figura Errore. **Nel documento non esiste testo dello stile specificato.**-3, è necessario fare delle precisazioni: la parte crescente della parabola garantisce una buona interpolazione per la maggioranza dei valori (concentrati tra 0-200 µg/m³ per l'NO_x e tra 0-100 µg/m³ per l'NO₂); i valori maggiori del massimo della parabola invece sono in quantità inferiore e pertanto l'approssimazione data dalla retta, che comunque come andamento segue i punti rappresentati, può ritenersi cautelativa in merito al suo scostamento verso l'alto, al quale corrisponde, per ogni valore di NO_x, un valore di NO₂ maggiore rispetto a quello misurato. La scelta di questa equazione pertanto è stata effettuata a favore di sicurezza ed in via cautelativa, pur

sovrastimando l'NO2 per valori alti di NOx.