

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Chimica

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica

"Giulio Natta"



Stima delle emissioni di odore da sorgenti areali liquide

Relatore: Prof. Laura Maria Teresa Capelli

Tesi di laurea di: Marco Ferrari (823722)

Anno accademico 2015/2016

Indice

1. INTRODUZIONE	1
2. STATO DELL'ARTE	7
2.1. Metodi di campionamento per sorgenti areali	7
2.1.1. Normativa in ambito olfattometrico	8
2.1.2. Metodi micrometeorologici.....	11
2.1.3. Metodi a cappa.....	14
2.2. La Wind Tunnel.....	18
2.2.1. Tipologie di Wind Tunnel.....	22
2.2.2. Calcolo dell'Odour Emission Rate.....	29
2.2.3. Fonti di imprecisione nel ricalcolo dell'Odour Emission Rate	31
2.3. Modelli di volatilizzazione	35
2.3.1. Analogia scambio termico/materiale di Chilton-Colburn.....	35
2.3.2. Modelli di volatilizzazione in campo aperto	38
2.3.2.1. La trattazione di Sutton	39
2.3.2.2. Modelli derivanti dalla trattazione di Sutton	42
2.3.2.3. Modello di scambio materiale per convezione forzata turbolenta.....	45
2.3.3. Modelli di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel.....	46
2.3.3.1. Modello per singola superficie emissiva.....	46
2.3.3.2. Modello per doppia superficie emissiva.....	50
3. MATERIALI E METODI	54
3.1. Scopo delle prove sperimentali	54
3.2. La strumentazione utilizzata.....	57
3.2.1. La Wind Tunnel	57
3.2.2. Il gascromatografo.....	61
3.2.3. Strumentazione ausiliaria	64
3.3. Sostanze di riferimento analizzate	66
3.3.1. Acetone.....	70
3.3.2. Butanone	71

3.4.	Verifica sperimentale del modello	73
3.4.1.	Operazioni preliminari.....	73
3.4.2.	Svolgimento delle prove.....	77
4.	RISULTATI E DISCUSSIONE	83
4.1.	Valutazione del modello per evaporazione da pozza in campo aperto	83
4.1.1.	Estensione del modello a superfici di grandi dimensioni	88
4.2.	Valutazione del modello di emissione all'interno della Wind Tunnel.....	91
4.3.	Risultati delle prove e convalida sperimentale	97
4.4.	Correlazione tra velocità all'interno della Wind Tunnel e velocità in campo aperto per i composti analizzati	108
4.5.	Confronto con modello tradizionale di ricalcolo	112
5.	ESTENSIONE DEI MODELLI STUDIATI AL CASO DELL'ODORE.....	118
5.1.	Effetto dei parametri considerati nello sviluppo del modello.....	119
5.2.	Applicabilità del modello a soluzioni diluite e influenza della costante di Henry	125
5.3.	Definizione del campo di applicabilità del modello rispetto alle emissioni di odore ambientali..	131
6.	CONCLUSIONI E OBIETTIVI FUTURI.....	135
	BIBLIOGRAFIA.....	140
	RINGRAZIAMENTI	152

Indice delle figure

Figura 1: Classi di stabilità atmosferica	12
Figura 2: Conformazione del pennacchio in funzione della tipologia di atmosfera.....	12
Figura 3: Rappresentazione di una cappa statica.....	15
Figura 4: Rappresentazione di una Flux Chamber	17
Figura 5: Schema di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel	19
Figura 6: Schema della Wind Tunnel con vista interna	20
Figura 7: Wind Tunnel utilizzata da Rayden et al. (1985).....	23
Figura 8: Rappresentazione con vista interna del condotto a sezione metallica della Wind Tunnel di Rayden et al. (1985).....	23
Figura 9: Wind Tunnel 1 utilizzata da Smith e Watts (1995)	24
Figura 10: Wind Tunnel 2 utilizzata da Smith e Watts (1995)	24
Figura 11: Schema della Wind Tunnel utilizzata da Bliss et al. (1995)	25
Figura 12: Wind Tunnel utilizzata da Parker et al. (2010)	26
Figura 13: Wind Tunnel sviluppata dal laboratorio olfattometrico del Politecnico di Milano (Capelli et al., 2009).....	27
Figura 14: Profili di velocità del vento per rugosità superficiali pari a 0.0001 m e 0.01 m (Parker et al., 2010)	32
Figura 15: Flux Chamber e Wind Tunnel utilizzate da Parker et al. (2013)	34
Figura 16: Rappresentazione schematica della prova sperimentale effettuata al fine di ricavare i coefficienti di scambio termico (Incropera et al., 2007)	36
Figura 17: Rappresentazione schematica del modello emissivo da singolarlastra piana.....	46
Figura 18: Rappresentazione schematica dello sviluppo dello strato limite fluidodinamico tra due lastre parallele	50
Figura 19: Schematizzazione della fluidodinamica nel modello per doppia superficie emissiva.....	50
Figura 20: Wind Tunnel elaborata presso il laboratorio olfattometrico del Politecnico di Milano	57
Figura 21: Schema con dimensioni della Wind Tunnel utilizzata	57
Figura 22: Wind Tunnel in seguito alla rimozione dei galleggianti.....	59
Figura 23: Wind Tunnel con vasca interna in polietilene	59
Figura 24: Tubo in polietilene con foro di prelievo	60
Figura 25: Apparato sperimentale.....	61
Figura 26: Gascromatografo Hewlett Packard 6890	62
Figura 27: Schema del rivelatore TCD	63
Figura 28: Interfaccia di controllo dei parametri operativi del gascromatografo.....	63
Figura 29: Rotametro.....	64
Figura 30: bag per il campionamento.....	65

Figura 31: Pompa elettrica a depressione per gas	65
Figura 32: Siringa per iniezione in gascromatografo	66
Figura 33: Flusso emissivo di idrocarburi lineari con lunghezza di catena compresa tra 1 e 16 atomi di carbonio in condizioni di vento e calma di vento.....	68
Figura 34: Retta di calibrazione del rotametro.....	74
Figura 35: Strumento multifunzione KIMO AMI 300.....	75
Figura 36: Prelievo del campione gassoso in uscita dalla Wind Tunnel	78
Figura 37: Prelievo del campione gassoso dal bag mediante siringa	78
Figura 38: Retta di calibrazione dell'acetone	81
Figura 39: Retta di calibrazione del butanone.....	82
Figura 40: Confronto tra i valori di SER ricavati tramite modello di Kawamura e MacKay (1987) e modello presente nel testo Methods for the calculation of physical effects (Committee for the prevention of disasters, 1992).....	84
Figura 41: Confronto tra i valori di SER ricavati tramite modello di Kawamura e MacKay (1987), modello presente nel testo Methods for the calculation of physical effects (1992) e modello di convezione forzata turbolenta (Perry, 1997).....	88
Figura 42: Rappresentazione schematica dello sviluppo dello strato limite fluidodinamico tra due lastre parallele	94
Figura 43: Rappresentazione dello strato limite di scambio materiale.....	95
Figura 44: Sviluppo dello strato limite di scambio materiale rispetto allo strato limite fluidodinamico (i.e. $Sc = 1$)	95
Figura 45: Esempio di cromatogramma riferito all'acetone.....	98
Figura 46: Esempio di cromatogramma riferito al butanone.....	98
Figura 47: Confronto dei modelli teorici con i dati sperimentali nel caso dell'acetone.....	103
Figura 48: Confronto dei modelli teorici con i dati sperimentali nel caso del butanone	104
Figura 49: Confronto dei modelli teorici con i dati sperimentali per l'acetone con aggiunta del modello con coefficiente ricalcolato	106
Figura 50: Confronto dei modelli teorici con i dati sperimentali per il butanone con aggiunta del modello con coefficiente ricalcolato	106
Figura 51: Risultati del ricalcolo del SER con modelli riferiti ad acetone e butanone.....	111
Figura 52: Confronto tra modello di ricalcolo tradizionale e modello proposto per l'acetone	114
Figura 53: Confronto tra modello di ricalcolo tradizionale e modello proposto per il butanone	115
Figura 54: Confronto tra modello di ricalcolo tradizionale e modello proposto per l'acetone con esponente di ricalcolo 0.5.....	116
Figura 55: Confronto tra modello di ricalcolo tradizionale e modello proposto per il butanone con esponente di ricalcolo 0.5	116
Figura 56: Risultati del ricalcolo del SER con modello con coefficiente unico	121
Figura 57: Risultati del ricalcolo del SER con modello con coefficiente unico per diversi composti	123
Figura 58: Rappresentazione schematica del modello a doppio film	128
Figura 59: Relazione tra fase controllante il fenomeno emissivo e costante di Henry adimensionale	129
Figura 60: Classificazione di diversi composti di interesse olfattometrico in funzione della costante di Henry (Parker et al., 2008)	130
Figura 61: Risultati del ricalcolo del SER con modello con coefficiente unico per diversi composti aventi $H_{cc} < 10E-3$	133

Indice delle tabelle

Tabella 1: Caratteristiche delle principali Wind Tunnel considerate nel lavoro di Hudson e Ayoko (2008b) .	28
Tabella 2: Scheda di sicurezza dell'acetone.....	70
Tabella 3: Scheda di sicurezza del butanone.....	72
Tabella 4: Risultati della calibrazione del rotametro.....	74
Tabella 5: Condizioni di flusso in Wind Tunnel per le prove con acetone.....	79
Tabella 6: Condizioni di flusso in Wind Tunnel per le prove con butanone.....	79
Tabella 7: Valori utilizzati per tracciare la retta di calibrazione dell'acetone.....	81
Tabella 8: Valori utilizzati per tracciare la retta di calibrazione del butanone.....	82
Tabella 9: Valori del numero di Schmidt dei vapori di alcuni composti in aria (Perry, 1997).....	96
Tabella 10: Dati sperimentali. Prove del 10/02/2016.....	99
Tabella 11: Iniezioni di sola aria. Prove del 10/02/2016.....	99
Tabella 12: Dati sperimentali. Prove del 08/03/2016.....	100
Tabella 13: Iniezioni di sola aria. Prove del 08/03/2016.....	100
Tabella 14: Dati sperimentali. Prove del 16/05/2016.....	101
Tabella 15: Iniezioni di sola aria. Prove del 16/05/2016.....	101
Tabella 16: Frazioni di parti per milione sperimentali nel caso dell'acetone.....	102
Tabella 17: Frazioni di parti per milione sperimentali nel caso del butanone.....	102
Tabella 18: Coefficienti di proporzionalità ricalcolati.....	105
Tabella 19: Esempio di ricalcolo effettuato tramite le diverse correlazioni.....	114
Tabella 20: Diffusività in aria di composti di interesse in ambito olfattometrico.....	122
Tabella 21: Costanti di Henry adimensionali di alcuni composti di interesse in olfattometria.....	131

Sommario

Abstract

Lo scopo del presente lavoro è quello di valutare i metodi più opportuni per stimare le emissioni odorigene da sorgenti areali passive liquide attraverso lo studio di modelli in grado di descrivere i fenomeni di volatilizzazione di composti odorigeni da tali sorgenti. Per fare ciò, sono stati analizzati diversi modelli riferiti alla volatilizzazione in campo aperto, selezionando quello ritenuto più opportuno. Sono stati inoltre analizzati due diversi modelli di scambio materiale per convezione forzata, al fine di descrivere il fenomeno di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel, il dispositivo utilizzato per il campionamento da sorgenti di questo tipo. Tramite prove sperimentali con acetone e butanone si è verificato che il modello in grado di descrivere con maggiore precisione tale fenomeno è quello riferito all'emissione da singola lastra piana in condizioni di moto laminare con strato limite di scambio materiale non completamente sviluppato. Il coefficiente di proporzionalità presente in tale modello è stato ricalcolato, al fine di renderlo applicabile al caso della Wind Tunnel. A causa delle diverse condizioni fluidodinamiche esistenti tra le situazioni in campo aperto e sotto cappa, si è ritenuto necessario elaborare una correlazione che, a partire dalla velocità del flusso di aria utilizzato all'interno della Wind Tunnel in fase di campionamento, permetta di calcolare la velocità del vento alla quota di 10 m che, in campo aperto, provocherebbe il medesimo flusso emissivo ottenuto in seguito all'analisi del campione. Si è posta inoltre particolare attenzione durante la trattazione ad individuare il campo di applicabilità dei modelli considerati. La volatilizzazione di composti a bassa volatilità e, nel caso di soluzioni acquose diluite, di composti aventi costante di Henry adimensionale di volatilizzazione maggiore di 10^{-3} risulta infatti non essere controllata dall'effetto del vento.

1. INTRODUZIONE

Il presente lavoro si colloca nell'ambito della valutazione delle emissioni odorigene nel caso specifico delle sorgenti areali liquide. All'interno della EN 13725:2003, che è la normativa di riferimento in materia di olfattometria, vengono regolamentate le modalità di campionamento e analisi delle emissioni odorigene. Le sorgenti areali liquide che generalmente sono oggetto di studi di tipo olfattometrico sono spesso costituite da soluzioni acquose diluite di composizione non nota e pertanto risulta necessario un campionamento effettuato sul campo, poiché eventuali modelli di volatilizzazione presenti in letteratura richiedono la conoscenza delle caratteristiche chimico-fisiche dei composti volatilizzati (Kim e Park, 2008; Capelli et al., 2013). In particolare, un'analisi di tipo olfattometrico può

essere suddivisa in tre fasi, tramite le quali è possibile ottenere una stima del flusso emissivo odorigeno da una determinata sorgente, in funzione della velocità del vento che si verifica in campo aperto. Si ha inizialmente una fase di campionamento diretto alla sorgente, mediante l'utilizzo dei cosiddetti metodi a cappa (Hudson e Ayoko, 2008b). Tali metodi prevedono l'isolamento di una porzione della superficie emissiva considerata per mezzo di una apposita cappa cosiddetta "dinamica", all'interno della quale viene immesso un flusso di aria neutra, in modo tale da simulare l'effetto del vento. La tipologia di cappa considerata nel presente lavoro è denominata Wind Tunnel (Smith e Watts, 1994; Jeang et al., 1995; Capelli et al., 2009; Parker et al., 2010). Il flusso gassoso in uscita dalla Wind Tunnel viene campionato per mezzo di un apposito bag

realizzato in Nalophan (Capelli et al., 2009; Koziel et al., 2005; Sironi et al., 2014).

La fase di analisi del campione viene effettuata mediante olfattometria dinamica per la misura della concentrazione di odore. A partire dal dato di concentrazione di odore è possibile calcolare il flusso emissivo specifico di odore (SOER – Specific Odour Emission Rate [$\text{ou}/\text{m}^2/\text{s}$]), ossia le unità odorimetriche emesse dalla sorgente areale nell'unità di tempo e di superficie nelle condizioni di velocità del flusso di aria neutra utilizzata in fase di campionamento (Capelli et al., 2009).

Al fine di ottenere una stima del valore di SOER che si verifica in campo aperto alle diverse condizioni di velocità del vento di interesse, è poi necessaria una fase di riscaldamento del dato ottenuto, secondo apposite correlazioni. Mentre le modalità di campionamento e di analisi sono state ampiamente studiate nel corso degli anni, l'elaborazione del dato rimane ad oggi una problematica solo parzialmente risolta. I lavori di Sohn et al. (2005) e Sironi et al. (2014b) propongono una correlazione per il ricalcolo del valore di SOER ottenuto in seguito alle prove sperimentali che considera la velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel equivalente alla velocità del vento che, in campo aperto, genererebbe il medesimo flusso emissivo. Un approccio di questo tipo risulta però essere una forte approssimazione della realtà, poiché il profilo di velocità del vento non è piatto, ma può essere descritto mediante leggi di tipo logaritmico o power-law (Bonan, 2005; Cook, 1997). Risulta pertanto intuitivo osservare che, ad una velocità di aria neutra riferita alla quota della Wind Tunnel (≈ 8 cm), corrisponde una velocità del vento in campo aperto (che generalmente è rilevata alla quota di 10 m) diversa. A questo si aggiunge il fatto che le condizioni fluidodinamiche all'interno della cappa e in campo aperto sono differenti (Bliss et al., 1995).

Il presente lavoro si propone quindi di studiare e valutare i modelli in grado di descrivere il fenomeno di volatilizzazione nelle condizioni di campo aperto e all'interno della Wind Tunnel. Poiché in letteratura non sono presenti modelli di volatilizzazione riferiti al caso specifico di emissione all'interno della cappa, sono stati presi in considerazione i modelli di volatilizzazione riferiti alla teoria dello strato limite di Prandtl (Perry, 1997; Incropera et al., 2007) e sono

state effettuate prove sperimentali al fine di valutarne l'applicabilità al caso reale. A partire da tali considerazioni è stata quindi proposta una correlazione che permetta di calcolare, a partire dalla velocità di aria neutra flussata all'interno della Wind Tunnel in fase di campionamento, la velocità del vento alla quota di 10 m che, in campo aperto, genererebbe lo stesso SOER. In questo modo è pertanto possibile effettuare un riscaldamento del dato di flusso emissivo ottenuto, tenendo in considerazione le differenze esistenti tra la situazione sotto cappa e in campo aperto.

Particolare attenzione è stata posta nel corso dell'intera trattazione al campo di applicabilità dei modelli considerati.

2. MATERIALI E METODI

2.1. La Wind Tunnel

La Wind Tunnel considerata nel presente lavoro e utilizzata al fine dello svolgimento delle prove sperimentali è del tipo sviluppato dal Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano. La struttura di tale cappa, descritta dettagliatamente nel lavoro di Capelli et al. (2009), è illustrata in Figura 1 e 2. La base della sezione centrale della cappa (25×50 cm x 8 cm di altezza) è aperta sul fondo ed è esposta alla superficie liquida emissiva. Le estremità delle sezioni divergente e convergente sono serrate per mezzo di tappi forati per consentire il flussaggio del gas neutro in ingresso e il prelievo del campione in uscita. La Wind Tunnel è realizzata in PVC e in caso di campionamento da sorgente areale liquida può essere dotata di appositi galleggianti.



Figura 1: Rappresentazione della Wind Tunnel

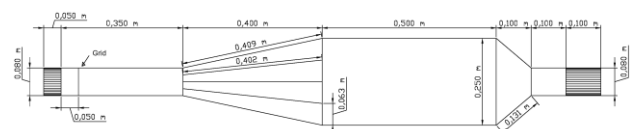


Figura 2. Pianta della Wind Tunnel

2.2. Modello di volatilizzazione in campo aperto

In letteratura sono presenti diversi modelli sviluppati al fine di descrivere il fenomeno di volatilizzazione di composti liquidi in campo aperto. Tali modelli, che generalmente sono reperibili in testi e trattazioni riguardanti la sicurezza industriale, derivano per la maggior parte dalla trattazione di Sutton (1934). Egli nel suo studio ha considerato una pozza contenente un composto liquido puro volatile, soggetto all'effetto del vento in campo aperto, valutandone la dipendenza dai principali fattori in grado di influenzare il fenomeno emissivo. Dalla trattazione di Sutton si ricava quindi una correlazione per il calcolo del flusso emissivo specifico del tipo:

$$SER = K \bar{u}^{0.78} a^{0.89} x_0^{-0.11}$$

in cui: SER= flusso emissivo specifico; K= costante di proporzionalità; \bar{u} = velocità del vento alla quota di interesse; a= costante che dipende dalle caratteristiche fisiche dell'atmosfera; x_0 = lunghezza nella direzione sottovento della pozza.

Prendendo come riferimento tale trattazione, studi successivi hanno determinato per via semiempirica i termini costanti K e a. Tra i modelli così ottenuti, nel presente lavoro sono stati presi come riferimento quello di MacKay e Matsugu (1973) e quello presente nel testo Methods for the calculation of physical effects (Committee for the prevention of disasters, 1992). Le equazioni per il calcolo del SER derivanti da tali lavori sono rispettivamente:

$$SER = 0.0048 u_{10}^{0.78} X^{-0.11} Sc^{-0.67} M_i \frac{P_v(T_{pool})}{RT_{pool}}$$

$$SER = 2 (10)^{-3} u_{10}^{0.78} X^{-0.11} M_i \frac{P_v(T_{pool})}{RT_{pool}}$$

in cui: SER= portata evaporante specifica [kg/m²/s]; M_i = massa molare del composto evaporante [kg/mol]; $P_v(T_{pool})$ = tensione di vapore del liquido alla temperatura della superficie evaporante [Pa]; R= costante universale dei gas= 8.31 [J/mol/K]; T_{pool} = temperatura della superficie evaporante [K]; u_{10} = velocità del vento [m/h] alla quota 10 m; X= lunghezza sottovento della pozza [m]; Sc= numero di Schmidt [-].

2.3. Modelli di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel

Non essendo presenti in letteratura scientifica modelli di volatilizzazione riferiti alle particolari condizioni emissive che si verificano all'interno della

Wind Tunnel, sono stati presi in considerazione i modelli di scambio materiale per convezione forzata derivanti dalla teoria dello strato limite di Prandtl (Perry, 1997; Incropera et al., 2007; Bejan e Kraus, 2003; Shah e London, 1978). Tra questi, quelli ritenuti più significativi per descrivere la situazione in esame sono i modelli di scambio materiale per convezione forzata da singola superficie emissiva e due lastre emissive parallele, in condizioni di moto laminare completamente sviluppato e strato limite di scambio materiale non completamente sviluppato. Tali condizioni fluidodinamiche e di scambio materiale sono verificate per il range di velocità del flusso di aria neutra consigliato da Capelli et al. (2009) ed utilizzato nel corso delle prove sperimentali.

Applicando il bilancio di scambio materiale tra ingresso e uscita dalla Wind Tunnel, si ottiene:

$$Q C_{out} = Q C_{in} + K_{c,ave} (C_i - C_B) A$$

da cui:

$$C_{out} = \frac{K_{c,ave} C_i A}{\left(Q + \frac{K_c A}{2}\right)}$$

$$SER = \frac{C_{out} Q M_i}{A}$$

in cui Q= portata di aria neutra flussata all'interno della Wind Tunnel [m³/s]; C_{out} = concentrazione di composto evaporato in uscita dalla cappa [mol/m³]; C_{in} = concentrazione di composto evaporante in ingresso (se l'aria in ingresso è neutra tale valore è uguale a 0) [mol/m³]; $K_{c,ave}$ = coefficiente convettivo di scambio materiale mediato sulla lunghezza di scambio [m/s]; A= area di base della Wind Tunnel, attraverso la quale avviene l'evaporazione dalla superficie liquida; C_i = concentrazione di composto evaporante all'interfaccia gas-liquido [mol/m³]; C_B = concentrazione del composto evaporante nella fase bulk [mol/m³].

I valori di $K_{c,ave}$ riferiti ai modelli di scambio materiale da singola superficie emissiva e due lastre emissive parallele sono dati rispettivamente dalle:

$$K_{c,ave} = 0.664 \left(\frac{D_i^4}{L_{WT}^3 \nu} \right)^{\frac{1}{6}} u_{WT}^{1/2}$$

$$K_{c,ave} = 1.40 \frac{D_i^{\frac{2}{3}} u_{WT}^{\frac{1}{3}}}{L_{WT}^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{3}}}$$

in cui: D_i = diffusività del composto evaporante in aria [m²/s]; L_{WT} = lunghezza del corpo centrale della Wind Tunnel [m]; ν = viscosità cinematica dell'aria

[m²/s]; h = altezza della Wind Tunnel [m]; u_{WT} = velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel [m/s].

2.4. Svolgimento delle prove sperimentali

Al fine di valutare quale dei modelli di volatilizzazione considerati risulti descrivere meglio il fenomeno emissivo che si verifica all'interno della Wind Tunnel, si è deciso di effettuare delle prove sperimentali utilizzando composti di riferimento puri. Più nel dettaglio, si è deciso di analizzare inizialmente acetone, in quanto è in grado di garantire buona rilevabilità al gascromatografo e una volatilità sufficientemente elevata da avere controllo in fase gas del fenomeno emissivo (Fingas, 1998; 2013), oltre a rispettare i criteri di sicurezza richiesti. Successivamente, al fine di confermare la validità del modello anche per altri composti, si è deciso di ripetere le prove con un altro composto con caratteristiche tali da ottenere una conferma con buon grado di precisione dei risultati precedentemente ottenuti con acetone. Nel caso specifico si è utilizzato butanone. L'analisi dei campioni prelevati è stata effettuata per mezzo di un gascromatografo.

Al fine dello svolgimento delle prove sperimentali, una vasca in polietilene posizionata internamente al corpo centrale della Wind Tunnel è stata riempita del composto liquido considerato e, per mezzo del foro in ingresso, è stata insufflata aria neutra da bombola alle diverse velocità considerate (in un range compreso tra 0.00964 e 0.0527 m/s). Allo scopo di rendere il prelievo del campione gassoso più uniforme possibile, il tappo posto nella sezione di uscita è stato rimosso e un tubo di polietilene con foro di prelievo laterale è stato fissato all'estremità della sezione di sbocco in modo tale da prolungarla. Il campionamento è stato effettuato per mezzo di un bag di Nalophan®, il cui tubicino di ingresso è stato inserito all'interno del foro laterale del tubo di uscita dalla Wind Tunnel e quindi i campioni sono stati prelevati, mediante l'utilizzo di una pompa a depressione.

3. **RISULTATI E DISCUSSIONE**

3.1. Valutazione del modello per evaporazione da pozza in campo aperto

Le differenze esistenti tra i due modelli di volatilizzazione in campo aperto presi in

considerazione nel presente lavoro sono dovute alle diverse modalità tramite le quali, a partire dalla trattazione di Sutton, gli autori hanno ricavato i coefficienti moltiplicativi. In particolare, il modello di MacKay e Matsugu (1973) è stato elaborato a partire da prove sperimentali effettuate utilizzando come composto di riferimento il cumene. Successivamente Kawamura e MacKay (1987) hanno effettuato prove sperimentali con diversi composti al fine di verificare l'esattezza delle previsioni ottenute mediante l'applicazione di tale modello. Essi hanno constatato che i valori di flusso emissivo ricavati sperimentalmente, sebbene si collocano nell'intorno dei valori previsti tramite il modello, denotano errori di stima che in taluni casi raggiungono il 40%.

Il modello elaborato da Committee for the prevention of disasters (1992), invece, è frutto di un confronto tra le trattazioni di Pasquill (1943) e Clancey (1974), oltre che di quella di Kawamura e MacKay (1987). Da tale confronto si evince che i modelli di Pasquill (elaborato per via sperimentale) e Clancey (elaborato per via teorica) si trovano in ottimo accordo, fornendo un coefficiente di proporzionalità ≈ 0.002 , mentre il modello di Kawamura e MacKay risulta discostarsi significativamente. A verifica del modello derivante dalle trattazioni di Pasquill e Clancey, gli autori di Methods for the calculation of physical effect hanno effettuato prove sperimentali, confermando l'accuratezza delle stime fornite tramite tale modello. Il lavoro sperimentale di Jeulink (1983) risulta essere un'ulteriore conferma di tale modello. Si ritiene quindi che la correlazione in grado di fornire le stime più affidabili per quanto riguarda la volatilizzazione in campo aperto è la seguente:

$$SER = 2 (10)^{-3} u_{10}^{0.78} X^{-0.11} M_i \frac{Pv(T_{pool})}{RT_{pool}}$$

Ad ulteriore conferma di ciò è stata effettuata una comparazione tra i modelli precedentemente considerati e il modello di scambio materiale per convezione forzata turbolenta da singola lastra piana derivante dalla teoria classica (Perry, 1997). Quest'ultimo modello non può essere applicato direttamente al caso di volatilizzazione in campo aperto, poiché non considera i fattori ambientali considerati da Sutton nella sua trattazione, ma risulta essere un'ulteriore conferma dell'affidabilità del

modello proposto da Committee for the prevention of disasters.

3.2. Valutazione del modello di emissione all'interno della Wind Tunnel

La situazione emissiva descritta per mezzo del modello di scambio materiale da singola lastra piana emissiva appare differente rispetto a quella riferita alla configurazione della Wind Tunnel il cui corpo centrale, in cui avviene la volatilizzazione, è ricoperto dalla parete superiore della cappa stessa. E' possibile però dimostrare che, sotto l'aspetto dello scambio materiale, l'effetto della lastra superiore è trascurabile. Considerando che, nel range di velocità del flusso di aria neutra considerato come ottimale per il campionamento (Capelli et al., 2009) e utilizzato in fase sperimentale nel presente lavoro, il regime di moto è di tipo laminare completamente sviluppato, si assume che lo spessore dello strato limite fluidodinamico è pari a metà dell'altezza della Wind Tunnel (Bejan e Kraus, 2003). L'equazione per il calcolo dello spessore dello strato limite di scambio materiale è invece la seguente:

$$\delta_m = \delta_f Sc^{-\frac{1}{3}}$$

in cui: δ_m = spessore dello strato limite di scambio materiale [m]; δ_f = spessore dello strato limite fluidodinamico [m].

Da tale correlazione si evince che, per composti aventi numero di Schmidt > 1 , lo strato limite di scambio materiale si sviluppa sempre all'interno dello strato limite fluidodinamico e pertanto, nel caso della Wind Tunnel, ha spessore minore rispetto alla semialtezza della cappa. Dato che, per la maggior parte dei composti liquidi evaporanti in aria, il numero di Schmidt è ≥ 1 , è possibile quindi considerare la parete superiore della Wind Tunnel non influente sul fenomeno dello scambio materiale. Per quanto riguarda il modello di scambio materiale da due lastre piane parallele entrambe emissive, è possibile osservare una marcata discrepanza con il caso reale. Nel caso della Wind Tunnel, infatti, la parete superiore risulta essere non emissiva e pertanto quest'ultimo modello, sebbene sotto l'aspetto fluidodinamico si avvicini alla reale situazione sotto cappa, risulta una forte approssimazione del fenomeno emissivo all'interno della Wind Tunnel.

3.3. Risultati delle prove e convalida sperimentale

L'analisi con gascromatografo ha permesso di ottenere le concentrazioni espresse in parti per milione di acetone e butanone nei campioni ottenuti in fase sperimentale per ciascuna prova. Poiché tale concentrazione è funzione della temperatura della superficie liquida emissiva, per ciascun dato sperimentale si è calcolato un valore di frazione di ppm, dividendo il valore di concentrazione della singola prova per la concentrazione di saturazione dei vapori del composto considerato alla temperatura alla quale è stata condotta tale prova. In questo modo è stato possibile confrontare i risultati sperimentali con le previsioni ottenute tramite applicazione dei modelli singola e doppia lastra emissiva. In Figura 3 e Figura 4 sono riportati i valori di frazione di ppm in funzione della velocità del flusso di aria neutra sotto cappa.

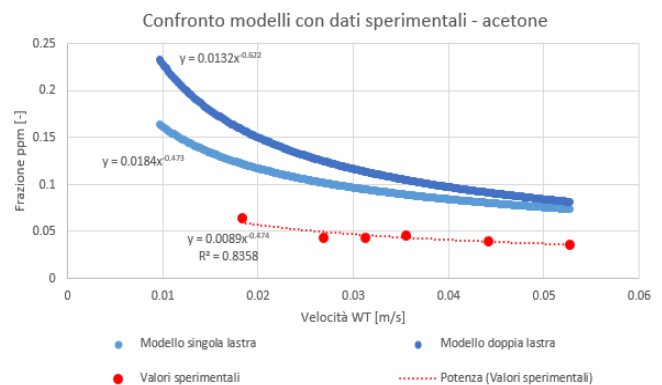


Figura 3: Confronto dati sperimentali con modelli - acetone

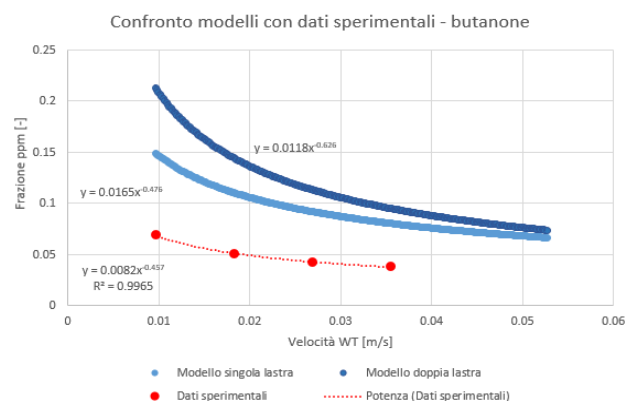


Figura 4: Confronto dati sperimentali con modelli - butanone

E' possibile osservare che la dipendenza esponenziale tra concentrazione e velocità del flusso gassoso ottenuta sperimentalmente è ben descritta tramite il modello di volatilizzazione da singola lastra

piana. Si nota comunque che i dati sperimentali risultano essere ‘traslati’ rispetto al modello.

Poiché i modelli di scambio materiale hanno natura semiempirica e la situazione all’interno della Wind Tunnel presenta differenze rispetto alla situazione descritta dal modello singola lastra, si è ritenuto di ricalcolare il coefficiente di proporzionalità presente nell’equazione per il calcolo del coefficiente di scambio materiale (che nel caso della singola lastra piana è pari a 0.664), al fine di ottimizzare l’interpolazione dei dati sperimentali, ottenendo così un modello specifico per la Wind Tunnel studiata. I valori del coefficiente così ottenuti sono risultati pari a 0.33 per l’acetone e 0.30 per il butanone.

Inserendo tali coefficienti all’interno dell’equazione per il calcolo del coefficiente convettivo di scambio materiale si è ottenuto, rispettivamente nel caso di acetone e butanone:

$$K_{c,ave} = 0.33 \left(\frac{D_i^4}{L_{WT}^3 \nu} \right)^{\frac{1}{6}} u_{WT}^{1/2}$$

$$K_{c,ave} = 0.30 \left(\frac{D_i^4}{L_{WT}^3 \nu} \right)^{\frac{1}{6}} u_{WT}^{1/2}$$

3.4. Correlazione tra velocità in campo aperto e velocità all’interno della Wind Tunnel

Una volta definiti i modelli di volatilizzazione ritenuti maggiormente significativi al fine della modellazione del fenomeno emissivo in campo aperto e all’interno della Wind Tunnel, è possibile ricavare una correlazione tra velocità del vento in campo aperto e velocità del flusso gassoso sotto cappa che permetta di stimare il valore di velocità del vento alla quota di 10 m che, in campo aperto, genererebbe il medesimo flusso emissivo che si ha all’interno della Wind Tunnel. Al fine di tenere in considerazione le differenze esistenti tra le due situazioni emissive, le equazioni per il calcolo del SER nei due casi sono state uguagliate:

$$0.02 U_{10}^{0.78} X^{-0.11} M_i C_i = \frac{0.33 \left(\frac{D_i^4}{L^3 \nu} \right)^{\frac{1}{6}} U_{WT}^{\frac{1}{2}} C_i}{Q + 0.315 \left(\frac{D_i^4}{L^3 \nu} \right)^{\frac{1}{6}} U_{WT}^{\frac{1}{2}} \frac{A}{2}} Q M_i$$

nel caso dell’acetone;

$$0.02 U_{10}^{0.78} X^{-0.11} M_i C_i = \frac{0.30 \left(\frac{D_i^4}{L^3 \nu} \right)^{\frac{1}{6}} U_{WT}^{\frac{1}{2}} C_i}{Q + 0.315 \left(\frac{D_i^4}{L^3 \nu} \right)^{\frac{1}{6}} U_{WT}^{\frac{1}{2}} \frac{A}{2}} Q M_i$$

nel caso del butanone.

Ricavando il valore di U_{10} in funzione di U_{WT} , si ottiene, rispettivamente per acetone e butanone:

$$U_{10} = \sqrt[0.78]{165 \frac{L^{-0.39} \nu^{-\frac{1}{6}} U_{WT}^{1.5} h}{U_{WT} h D_i^{-0.67} + 0.165 L^{0.5} \nu^{-\frac{1}{6}} U_{WT}^{0.5}}}$$

$$U_{10} = \sqrt[0.78]{150 \frac{L^{-0.39} \nu^{-\frac{1}{6}} U_{WT}^{1.5} h}{U_{WT} h D_i^{-0.67} + 0.150 L^{0.5} \nu^{-\frac{1}{6}} U_{WT}^{0.5}}}$$

Applicando tali correlazioni, è possibile associare il dato di flusso emissivo ricavato mediante analisi del campione alla corrispondente velocità del vento in campo aperto. Il valore di flusso emissivo può quindi essere riscaldato alle diverse velocità del vento di interesse mediante l’applicazione della:

$$SOER_{u_2} = SOER_{u_1} \left(\frac{u_2}{u_1} \right)^{0.78}$$

Tale relazione sfrutta la dipendenza con esponente pari a 0.78 esistente tra il flusso emissivo e la velocità del vento in condizioni fluidodinamiche turbolente.

Al fine di valutare le differenze tra questo modello e la modalità di riscaldamento del dato di emissione ad oggi più comunemente utilizzata (Sohn et al., 2005; Sironi et al., 2014b), è stata considerata a titolo di esempio una concentrazione di un campione prelevato per mezzo di Wind Tunnel pari a 1000 ppm, ottenuta flussando aria neutra alla velocità di 0.035 m/s. Applicando i modelli relativi ad acetone e butanone e confrontandoli con la modalità di riscaldamento classica, che considera la velocità all’interno della Wind Tunnel pari alla velocità del vento in campo aperto, si sono ottenuti i risultati riportati in Figura 5 e Figura 6:

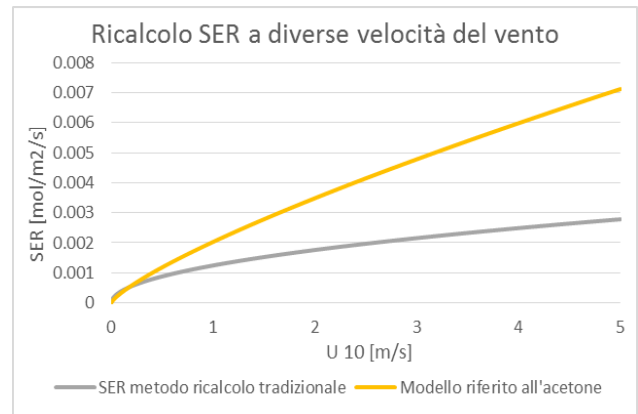


Figura 5: Ricalcolo SER in funzione della velocità del vento – acetone

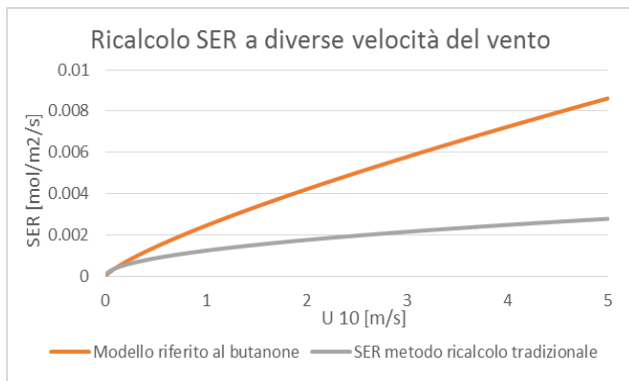


Figura 6: Ricalcolo SER in funzione della velocità del vento – butanone

Come si può notare, la modalità di ricalcolo del dato emissivo proposta nel presente lavoro risulta fornire stime del valore di SER che si discostano significativamente rispetto alla modalità ad oggi più comunemente utilizzata.

Tale differenza è dovuta principalmente dal diverso esponente utilizzato nella correlazione per il ricalcolo del SER alle diverse velocità del vento. Oltre a considerare la velocità del flusso di aria all'interno della Wind Tunnel uguale a quella del vento in campo aperto, la modalità classica di ricalcolo utilizza una correlazione per il riscaldamento del tipo:

$$SOER_{u_2} = SOER_{u_1} \left(\frac{u_2}{u_1} \right)^{0.5}$$

Come discusso in precedenza, l'utilizzo di una correlazione avente esponente pari a 0.78 risulta essere concettualmente corretta, poiché viene utilizzata per riscaldare il dato di flusso emissivo tra due velocità riferite al campo aperto.

4. ESTENSIONE DEI MODELLI STUDIATI AL CASO DELL'ODORE

4.1. Effetto dei parametri considerati nello sviluppo del modello

Le correlazioni tra velocità del vento in campo aperto e velocità del flusso gassoso all'interno della Wind Tunnel precedentemente ricavate nel caso di acetone e butanone differiscono tra di loro per via dei diversi coefficienti di proporzionalità ottenuti per via sperimentale e dell'unico parametro chimico specifico del composto volatilizzato presente in tale correlazione, ossia la diffusività in aria.

Per quanto riguarda la differenza tra i coefficienti di proporzionalità ottenuti per acetone e butanone, mediante test statistico delle ipotesi a due code è stato possibile constatare che non vi sono evidenze tali da

ritenere i due coefficienti significativamente diversi. La differenza tra i due valori può infatti essere dovuta agli errori sperimentali e pertanto nel presente lavoro viene preso come riferimento un modello di volatilizzazione con un coefficiente di proporzionalità valutato come media aritmetica dei coefficienti ottenuti per acetone e butanone.

$$K_{c,ave} = 0.315 \left(\frac{D_i^4}{L_{WT}^3 v} \right)^{\frac{1}{6}} u_{WT}^{1/2}$$

Considerando quest'ultima equazione, è quindi possibile ricavare una correlazione tra velocità del vento alla quota di 10 m e all'interno della Wind Tunnel che sia generalizzabile ai diversi composti di interesse in ambito olfattometrico:

$$U_{10} = \sqrt[0.78]{157.5 \frac{L^{-0.39} v^{-\frac{1}{6}} U_{WT}^{1.5} h}{U_{WT} h D_i^{-0.67} + 0.158 L^{0.5} v^{-\frac{1}{6}} U_{WT}^{0.5}}}$$

Applicando tale correlazione nel caso di acetone e butanone, al fine del riscaldamento dei valori di SER ottenuti nelle medesime condizioni ipotizzate nel paragrafo precedente, si ottiene:

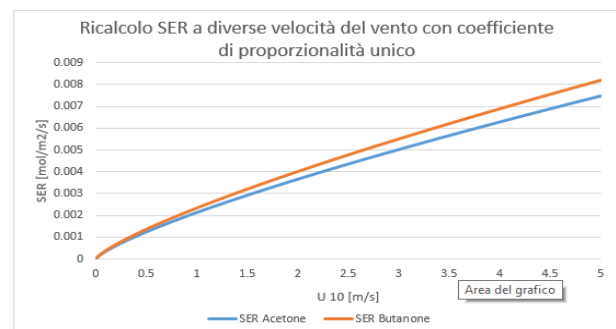


Figura 7: Ricalcolo SER con coefficiente di proporzionalità unico per acetone e butanone

Avendo considerato un unico coefficiente di proporzionalità, si osserva una diminuzione della variabilità tra i valori di SER ottenuti nel caso di acetone e di butanone. Tale variabilità si attesta intorno al 10%.

4.2. Definizione del campo di applicabilità dei modelli

Al fine di estendere i modelli sviluppati nel presente lavoro ai diversi composti di interesse in ambito di olfattometria, si rende necessario definirne il campo di applicabilità.

Secondo gli studi effettuati da Fingas (1998; 2013), infatti, il fenomeno di volatilizzazione di composti con volatilità eccessivamente ridotte (nel caso degli

idrocarburi lineari, quelli con lunghezza di catena maggiore di 10 atomi di carbonio) risulta non soggetto a controllo in fase gas, e pertanto l'effetto della velocità del vento risulta ininfluente sul valore di SER ottenuto.

Gli studi di Parker et al. (2010), riguardanti la volatilizzazione di composti generalmente presenti nei reflui di attività industriali e di allevamento, hanno inoltre evidenziato che, nel caso in cui la sorgente areale sia costituita da una soluzione acquosa diluita, la solubilità dei composti in acqua gioca un ruolo fondamentale nella determinazione del fenomeno controllante la volatilizzazione. Parker et al. hanno infatti constatato che soltanto per composti aventi costante di Henry adimensionale di volatilizzazione inferiore a 10^{-3} la velocità del flusso gassoso che lambisce la superficie emissiva risulta l'unico fenomeno controllante. Per composti aventi costante di Henry elevata, a causa della rapida volatilizzazione, l'effetto della velocità del vento risulta trascurabile. Per valori intermedi di H, invece, sia l'effetto della convezione naturale che di quella forzata risultano determinanti.

Al fine di valutare la variabilità della correlazione tra velocità del vento e velocità sotto cappa dovuta all'effetto della diffusività in aria, si è effettuato un ricalcolo del valore di SER, ricavato a partire dalle ipotesi considerate nell'esempio di cui si è fatto uso nei capitoli precedenti, per diversi composti odorigeni ampiamente presenti nelle sorgenti areali liquide generalmente di interesse in ambito olfattometrico, aventi costante di Henry adimensionale minore di 10^{-3} e quindi appartenenti al campo di applicabilità definito.

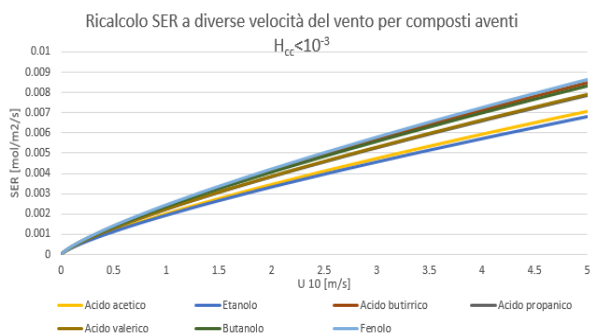


Figura 8: Ricalcolo SER per diversi composti di interesse in olfattometria

I valori di SER così ottenuti hanno mostrato una variabilità massima della previsione ottenuta che si

attesta intorno al 24%. Tale variabilità può essere ritenuta accettabile se si considera che l'incertezza sperimentale in ambito olfattometrico può arrivare al 50% (EN 13725:2003) e pertanto può essere considerato, al fine dell'applicazione del modello, un valore medio di diffusività pari a $9.65 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

5. CONCLUSIONI E OBIETTIVI FUTURI

La necessità di ottenere una modalità di elaborazione del valore di flusso odorigeno specifico, ricavato in seguito a campionamento mediante Wind Tunnel, che permetta di ottenere una stima del SOER (Specific Emission Rate) alle diverse velocità del vento in campo aperto richiede la conoscenza dei modelli che meglio siano in grado di descrivere il fenomeno di volatilizzazione all'interno della cappa e in campo aperto. Per questo motivo, nella prima parte del presente lavoro sono stati analizzati i modelli ritenuti maggiormente significativi per descrivere tali fenomeni. Per quanto riguarda la situazione in campo aperto, si è preso come riferimento il modello proposto dal testo Methods for the calculation of physical effects (Committee for the prevention of disasters, 1992). Al fine di descrivere il fenomeno di volatilizzazione sotto cappa, non essendo presenti in letteratura modelli specifici relativi alla particolare configurazione della Wind Tunnel, sono stati presi in considerazione i due modelli le cui ipotesi di partenza si avvicinano maggiormente alla reale situazione emissiva che si verifica sotto cappa. Tra questi, il modello di scambio materiale per convezione forzata turbolenta da singola superficie emissiva in condizioni di moto laminare completamente sviluppato e strato limite di scambio materiale non completamente sviluppato è risultato essere, sulla base di considerazioni teoriche, quello che meglio descrive il fenomeno di volatilizzazione in Wind Tunnel.

Al fine di verificare l'applicabilità di tale modello al caso specifico della Wind Tunnel, sono state effettuate prove sperimentali, utilizzando acetone e butanone come composti liquidi di riferimento. I risultati ottenuti hanno confermato che il modello di scambio materiale da singola lastra fornisce una dipendenza dalla velocità del vento del tutto analoga a quella ottenuta per via sperimentale. I valori di concentrazione ottenuti risultano comunque traslati rispetto alla previsione ottenuta mediante

applicazione del modello teorico e pertanto è stata proposta una correlazione specifica per il caso di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel, con coefficiente di proporzionalità ricalcolato.

E' stata inoltre elaborata una correlazione che permetta di calcolare, a partire dalla velocità dell'aria neutra flussata all'interno della Wind Tunnel, la velocità del vento alla quota di 10 m che, in campo aperto, genererebbe la medesima emissione. L'utilizzo di tale correlazione permette di tenere in considerazione, nell'elaborazione del dato sperimentale, delle differenze tra la situazione dentro alla Wind Tunnel e in campo aperto. A partire da tale valore di velocità è quindi possibile risalire il SOER alle diverse velocità del vento di interesse.

Durante lo svolgimento del presente lavoro è stata posta anche grande attenzione all'individuazione del campo di applicabilità dei modelli considerati. Sulla base degli studi di Fingas (1998; 2013) è possibile affermare che il fenomeno di volatilizzazione per composti aventi bassa volatilità (nel caso di idrocarburi lineari, le catene aventi un numero di atomi di carbonio maggiore di 10) risulta essere indipendente dalla velocità del vento. Inoltre, gli

studi di Hudson e Ayoko (2008b) e Parker et al. (2010) sono giunti alla conclusione che, in soluzioni diluite, soltanto la volatilizzazione di composti aventi costante di Henry di volatilizzazione adimensionale minore di 10^{-3} risulta essere controllata unicamente dall'effetto della velocità del vento.

Proprio sulla base di queste considerazioni, un possibile sviluppo in prospettiva futura riguarda un'implementazione di tali modelli, in modo tale da renderli applicabili anche a composti il cui fenomeno di volatilizzazione non sia controllato dall'effetto della convezione forzata. Risulta inoltre necessaria un'ulteriore estensione dei modelli elaborati mediante prove sperimentali con composti liquidi diversi da acetone e butanone, sia puri che in soluzione.

Infine, allo scopo di convalidare i modelli sviluppati, sarà importante in futuro studiare e mettere a punto un'opportuna metodica per il confronto delle previsioni modellistiche con dati sperimentali. Tali metodiche potranno prevedere l'esecuzione di analisi chimiche e olfattometriche, anche se, nel caso di queste ultime, risulta particolarmente difficoltosa l'applicabilità in aria ambiente.

1. INTRODUZIONE

Nel corso degli ultimi decenni, lo sviluppo crescente del settore industriale e delle attività ad esso connesse, unitamente allo sviluppo e ampliamento dei centri abitati, ha determinato l'insorgere di un interesse sempre maggiore nei confronti di una problematica quale l'odore che, per molto tempo, è stata considerata secondaria e quindi scarsamente presa in considerazione come vero e proprio fenomeno di inquinamento. Il problema delle emissioni odorogene si distingue infatti da quello legato all'emissione in atmosfera di sostanze tossiche in grado di generare danni anche permanenti alla salute dell'uomo. I composti chimici maleodoranti non sono necessariamente dannosi per la salute, dato che il problema odore inizia a concentrazioni anche molto basse e quindi non ancora pericolose sotto l'aspetto tossicologico (Van Gemert, 2003). Un'elevata esposizione ad agenti odorogeni può comunque avere effetti differenti sull'organismo umano a seconda dell'intensità e delle modalità di esposizione, che vanno dalla perdita di appetito a difficoltà respiratorie, da stati di ansia a sensazioni di nausea e altri problemi riguardanti non solo strettamente l'apparato respiratorio (Frechen, 1988; Wilson et al., 1980). A questo si aggiunge il fatto che l'incremento congiunto delle dimensioni dei poli industriali e dei centri abitati ha condotto ad un inevitabile aumento dell'impatto che le emissioni odorogene generate dalle attività umane ha sulle zone abitate limitrofe.

Come verrà discusso dettagliatamente nei successivi capitoli, le sorgenti in grado di generare flussi odorogeni possono essere di diverso tipo, e non soltanto derivanti da attività industriali. Oltre alle emissioni puntuali costituite tipicamente da camini, vi sono anche sorgenti di odore di tipo volumetrico, come ad esempio edifici o abitazioni dalle cui porte e finestre possono fuoriuscire odori, e sorgenti areali, caratterizzate da una superficie emissiva esposta all'atmosfera. Quest'ultima tipologia di sorgente può essere a sua volta di tipo "attivo", ossia avente un flusso emissivo proprio (e.g. biofiltri), oppure "passivo", ossia privo di flusso (e.g. vasche, cumuli non aerati) (Capelli et al., 2013).

Nel presente lavoro di tesi verranno studiate dettagliatamente le sorgenti areali passive liquide. Questa tipologia di sorgente è generalmente costituita da bacini di acque reflue provenienti da attività di diverso tipo, quali ad esempio reflui industriali, oppure quelli derivanti da attività agricole e di allevamento. Il fenomeno emissivo da sorgenti di questo tipo si verifica per mezzo della volatilizzazione in atmosfera di composti odorigeni e della successiva dispersione nelle zone limitrofe (Sironi et al., 2010). Risulta pertanto di grande importanza, al fine della determinazione dell'impatto olfattivo che una sorgente areale liquida ha sull'ambiente circostante, determinare quali sono i fattori che influiscono sulla dispersione di tali agenti. Oltre alla conformazione morfologica dei territori limitrofi, il fattore determinante nel fenomeno dispersivo dell'emissione odorigena è il vento, il quale, in funzione della velocità, della direzione e di altri fattori, determina una specifica dinamica di dispersione (Sutton, 1934; Mackay e Matsugu, 1973; Pasquill e Smith, 1983).

A partire dalle precedenti osservazioni, è facile intuire l'importanza non soltanto della valutazione istantanea del flusso odorigeno emesso, ma anche di un efficace metodo per il ricalcolo del dato ottenuto mediante campionamento sul campo. Uno studio di tipo olfattometrico da sorgente areale liquida può quindi essere suddiviso in tre principali fasi: la fase di campionamento, la fase di analisi del campione e l'eventuale ricalcolo del valore di flusso emissivo a condizioni atmosferiche diverse da quelle considerate in fase di raccolta del campione (Capelli et al., 2013).

Nel corso degli anni sono state sviluppate diverse normative e linee guida in ambito olfattometrico (EN 13725:2003; VDI 3880, 2008; Linea guida per la caratterizzazione, l'analisi e l'autorizzazione delle emissioni gassose in atmosfera delle attività ad impatto odorigeno, 2007). In particolare, la normativa europea vigente (EN 13725:2003) prescrive, per la fase di campionamento, l'utilizzo dei cosiddetti metodi a cappa. Questa tipologia di campionamento prevede l'isolamento di una porzione della superficie emissiva della sorgente areale liquida considerata mediante una cappa opportunamente progettata. La maggior parte delle cappe utilizzate nel caso di campionamento da sorgenti di questo tipo sono definite dinamiche, poiché esse, sfruttando un flusso di aria neutra introdotto dall'esterno, simulano l'effetto del vento che, lambendo la superficie del liquido, induce l'emissione nell'atmosfera soprastante dei composti volatili. Il campione prelevato tramite un apposito condotto di uscita è quindi costituito da una miscela gassosa di aria neutra contenente i composti volatilizzati dalla porzione di superficie emissiva isolata per mezzo della cappa (Hudson e Ayoko, 2008a; Hudson e Ayoko, 2008b; Capelli et al., 2013). In particolare, la tipologia di cappa considerata nel presente lavoro di tesi è denominata Wind Tunnel ed è caratterizzata da una configurazione allungata, che consente al flusso di aria neutra di svilupparsi parallelamente alla

superficie liquida (Smith e Watts, 1994; Jiang et al., 1995; Gao et al., 1997; Gillis e Miller, 2000; Capelli et al., 2009; Parker et al., 2010).

Per quanto riguarda la fase di analisi del campione, in passato venivano generalmente utilizzate tecniche analitiche di tipo chimico, come ad esempio la gascromatografia e la spettrometria di massa (Feilberg et al., 2010; Graus et al., 2010). Tali tecniche, però, sono state gradualmente abbandonate e ad oggi hanno scarsa applicazione. Quando presenti in miscele contenenti più composti odorigeni, gli odori hanno infatti la caratteristica di non essere additivi (Kim e Park, 2008). Un'analisi di tipo chimico, sebbene sia in grado di individuare i diversi componenti presenti nel campione e di determinarne la concentrazione, risulta pertanto inadatta ad un'applicazione di questo tipo, poiché la concentrazione odorigena risultante può essere anche molto differente rispetto alla somma delle concentrazioni dei singoli composti presenti nel campione ritenuti causa di odore. A questo si aggiunge il fatto che molte classi di agenti odorigeni risultano percepibili all'olfatto umano anche a concentrazioni molto basse e pertanto potrebbero essere difficilmente identificabili per mezzo di strumenti di analisi chimica (Littarru, 2007; Stuez et al., 1999). Ad oggi infatti la normativa EN 13725:2003 prevede l'utilizzo di tecniche di tipo sensoriale per l'analisi del campione gassoso prelevato. Tali tecniche fanno uso direttamente dell'apparato olfattivo di un panel di persone opportunamente selezionate. Al panel viene presentato, per mezzo di un olfattometro, il campione in diverse diluizioni e, in base al rapporto di diluizione al quale il 50 % dei membri del panel percepisce l'odore, è possibile risalire alla concentrazione odorigena del campione di partenza.

E' importante sottolineare che, al fine di determinare il flusso odorigeno emesso da una sorgente areale liquida, il campionamento sul campo e la successiva fase di analisi risultano imprescindibili, poiché le miscele liquide con le quali si ha a che fare in ambito olfattometrico sono generalmente costituite da soluzioni a composizione non nota di un numero di composti talvolta anche molto elevato (Capelli et al., 2013). Risulta pertanto impossibile applicare direttamente i modelli di volatilizzazione da superficie liquida emissiva presenti in letteratura. Tali modelli richiedono infatti la conoscenza di diversi parametri chimico-fisici caratteristici dei composti evaporanti al fine di determinare il valore del flusso emissivo. A questo si aggiunge il fatto che, come detto, l'effetto di diversi agenti odorigeni non è additivo e pertanto, anche se la composizione della sorgente fosse nota, non risulterebbe possibile risalire al valore di flusso odorigeno per mezzo di tali modelli.

La fase di ricalcolo del dato ottenuto mediante analisi olfattometrica nelle condizioni di campionamento risulta quindi di grande importanza al fine di studiare l'impatto che l'emissione odorigena ha sui territori limitrofi in campo aperto. In fase di campionamento effettuato mediante Wind Tunnel, vengono infatti scelte specifiche condizioni operative che comprendono, tra gli altri

parametri, la velocità dell'aria neutra flussata all'interno della cappa. E' facile quindi intuire la necessità di poter correlare il valore di flusso emissivo odorigeno ottenuto alle condizioni che si verificano sotto cappa al relativo valore che si avrebbe in determinate condizioni atmosferiche in campo aperto. Questa problematica rimane ad oggi solo parzialmente risolta. In letteratura sono infatti molteplici i lavori riguardanti le modalità di campionamento e successiva analisi del campione da sorgente areale liquida, mentre, per quanto riguarda il ricalcolo alle diverse condizioni che si verificano in campo aperto del dato ottenuto per via sperimentale, gli studi sono ancora pochi e conducono spesso a risultati soggetti a forti approssimazioni (Parker et al., 2008; Parker et al., 2010; Capelli et al., 2009).

Come verrà dettagliatamente discusso nel corso del presente lavoro, le condizioni fluidodinamiche e di scambio materiale che si verificano all'interno della Wind Tunnel risultano essere significativamente diverse rispetto a quelle che si hanno in campo aperto (Bliss et al., 1995; Hudson e Ayoko, 2008a; Parker et al., 2008). Per molti anni, comunque, diversi lavori presenti in letteratura hanno considerato trascurabili le differenze tra il fenomeno di volatilizzazione che si verifica sotto cappa e quelle in campo aperto (Sohn et al., 2005; Sironi et al., 2014). Per questo motivo, in tali studi si è considerato che la velocità di aria neutra flussata all'interno della Wind Tunnel corrispondesse alla velocità del vento in campo aperto in grado di causare il medesimo valore di flusso emissivo ottenuto sotto cappa. Le differenze fluidodinamiche tra i flussi gassosi che lambiscono la superficie della sorgente areale dentro e fuori dalla cappa sono però evidenti, in particolare se si considera che il profilo di velocità del vento non è piatto, ma può essere descritto per mezzo di leggi di tipo logaritmico oppure power law (Bonan, 2005; Cook, 1997). Per mezzo di tali leggi, la velocità del vento che lambisce una superficie piana orizzontale è pari a zero in corrispondenza della superficie, per poi crescere gradualmente in funzione della quota, fino ad un valore costante, nel momento in cui si esaurisce l'effetto di contatto con la superficie. Sulla base di queste considerazioni, Parker et al. (2008) propongono un modello che permetta di calcolare, a partire dalla velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel, la velocità del vento che, in campo aperto, genererebbe il medesimo flusso emissivo. Essi considerano a tal proposito una quota di riferimento per il flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel pari all'altezza della cappa stessa, mentre per quanto riguarda la velocità del vento in campo aperto considerano la quota di riferimento di 10 m. Tramite una legge di tipo logaritmico, essi correlano la velocità del flusso gassoso che si verifica sotto cappa (altezza variabile a seconda del dispositivo utilizzato) alla relativa velocità del vento alla quota di 10 m. In questo modo è possibile affermare che, alla velocità dell'aria neutra flussata all'interno della

Wind Tunnel, corrisponde un diverso valore di velocità del vento misurata alla quota di 10 m, in grado di causare lo stesso flusso emissivo.

Il modello proposto da Parker et al. risulta essere un'importante evoluzione nelle modalità di ricalcolo del dato ottenuto sperimentalmente mediante campionamento con Wind Tunnel, ma appare ancora una forte approssimazione della realtà. Come detto, infatti, le differenze tra le condizioni di volatilizzazione che si verificano sotto cappa e in campo aperto non risiedono soltanto nella quota alla quale viene riferita la velocità del flusso gassoso che lambisce la superficie liquida. E' necessario pertanto tenere in considerazione il fatto che i profili di velocità del flusso gassoso nei due casi sono molto diversi. A questo si aggiunge il fatto che, mentre il moto del vento in campo aperto può essere ritenuto turbolento (Sutton et al., 1934), all'interno della Wind Tunnel si opera generalmente in condizioni di flusso gassoso di tipo laminare (Capelli et al., 2009). Da qui la necessità di sviluppare modelli in grado di tenere in considerazione anche questi ultimi fattori.

Alla luce delle considerazioni fin qui effettuate, il presente lavoro di tesi si propone di studiare in modo approfondito il fenomeno di volatilizzazione di composti odorigeni presenti all'interno di sorgenti areali liquide, nelle condizioni fluidodinamiche e di scambio materiale che si verificano sia all'interno di una Wind Tunnel, che in campo aperto. Soltanto in seguito ad un'attenta valutazione dei diversi modelli è possibile individuare quelli in grado di descrivere con maggiore precisione il fenomeno emissivo nelle due condizioni considerate.

Per quanto riguarda la modellazione del fenomeno di volatilizzazione in campo aperto, in letteratura sono reperibili diverse correlazioni che permettono di calcolare il flusso emissivo specifico dalla sorgente liquida considerata in funzione della velocità del vento (Mackay e Matsugu, 1973; Kawamura e MacKay, 1987; Committee for the prevention of disasters, 1992). La maggior parte di questi modelli deriva dalla trattazione di Sutton (1934), ma, a causa della semiempiricità di tali correlazioni, le previsioni ottenute mediante la loro applicazione possono risultare anche significativamente diverse tra di loro. Nel presente lavoro verranno quindi analizzati nel dettaglio tali modelli, al fine di determinare quale sia maggiormente affidabile ed applicabile nelle condizioni operative di interesse.

Per quanto riguarda invece la modellazione del fenomeno di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel, in letteratura scientifica non sono reperibili modelli riferibili direttamente alla particolare configurazione della Wind Tunnel e alle condizioni emissive che si verificano al suo interno. Per tale motivo, nel corso della trattazione verranno studiati nel dettaglio i modelli derivanti dalla teoria classica dello scambio materiale per convezione forzata che meglio approssimino le reali condizioni

che si verificano sotto cappa (Incropera et al., 2007; Bird et al., 2002; Capelli et al., 2009; Bliss et al., 1995). Tali modelli, riferiti al fenomeno di scambio materiale per convezione forzata da singola superficie piana emissiva e da due superfici emissive parallele, sebbene presentino diverse analogie nei confronti della reale situazione all'interno della Wind Tunnel, non possono essere ritenuti direttamente applicabili. Si è pertanto ritenuto necessario effettuare prove sperimentali in modo di verificare l'applicabilità di tali modelli al fenomeno di volatilizzazione sotto cappa ed individuare quale tra i modelli considerati sia applicabile con maggiore precisione al caso in esame.

Le prove sperimentali sono state effettuate riproducendo le condizioni che si verificano all'interno della Wind Tunnel in fase di campionamento. Al fine di poter confrontare i risultati sperimentali con le previsioni ottenute mediante applicazione dei modelli di volatilizzazione, si è deciso di utilizzare composti liquidi puri, i cui parametri chimico-fisici richiesti per l'applicazione dei modelli siano noti. Per l'analisi del campione gassoso ottenuto si è invece optato un'analisi di tipo chimico, quale la gascromatografia, in grado di individuare il valore di concentrazione espressa in parti per milione del composto volatilizzato. Si sottolinea comunque che, sia il fatto di operare con composti di riferimento puri che l'utilizzo di una tecnica di analisi di tipo chimico, non introducono alcun tipo di approssimazione al modello, sebbene in ambito olfattometrico si abbia generalmente a che fare con sorgenti areali liquide costituite da miscele diluite di diversi composti e le analisi del campione siano di tipo sensoriale. Nel corso della trattazione verrà infatti discussa in modo dettagliato la possibilità di estendere i risultati delle prove sperimentali e i modelli considerati al caso dell'odore e al caso di miscele liquide a composizione non nota.

Una volta individuati i modelli in grado di descrivere con maggiore precisione il fenomeno di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel e in campo aperto, verrà infine proposta una correlazione che permetta di calcolare, a partire dalla velocità del flusso aria neutra all'interno della Wind Tunnel in fase di campionamento, la velocità del vento alla quota di 10 m che, in campo aperto, genererebbe il medesimo flusso emissivo che si verifica sotto cappa. Per fare ciò, i valori di flusso emissivo specifico ricavati mediante i modelli di volatilizzazione in campo aperto e sotto cappa sono stati ugualizzati, isolando il termine di velocità del vento alla quota di 10 m. In questo modo tale velocità è direttamente calcolabile a partire dalla velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel, tenendo in considerazione le differenze esistenti tra i due modelli, ovvero le differenze tra le condizioni fluidodinamiche e di scambio materiale che si verificano sotto cappa e in campo aperto.

2. STATO DELL'ARTE

2.1. Metodi di campionamento per sorgenti areali

La caratterizzazione e la misura di una grandezza come l'odore è indubbiamente un argomento di grande rilevanza, che nel corso degli ultimi anni è stato oggetto di numerosi studi, volti in particolar modo a rendere oggettiva e il più possibile ripetibile la quantificazione di una grandezza che per molto tempo è stata considerata soltanto come qualcosa di puramente soggettivo. Solo nel corso degli ultimi decenni infatti la misura dell'odore è stata oggetto di legislazione e quindi uniformata e standardizzata.

La normativa europea vigente riguardante l'olfattometria è la EN 13725:2003, la quale standardizza l'analisi del campione, ma appare carente nel definire le modalità di campionamento dell'odore. Tale normativa, i cui punti fondamentali verranno discussi più dettagliatamente nel seguito, fornisce infatti soltanto delle indicazioni sulle modalità di prelievo del campione, senza entrare nel merito della standardizzazione delle apparecchiature di campionamento e delle modalità di correlazione del dato campionato con l'effettiva emissione. Ciò va a discapito della possibilità di confrontare dati ottenuti con differenti tecniche di campionamento. Per questo motivo sono state sviluppate normative a livello nazionale e regionale volte ad integrare quanto prescritto dalla EN 13725:2003.

Un importante aspetto che deve essere considerato nella fase di scelta della modalità di campionamento è la conformazione della sorgente emissiva di odore, che determina diverse modalità di emissione. Le sorgenti odorigene possono infatti avere caratteristiche molto diverse, e per questo motivo il campionamento della sostanza odorosa richiede l'utilizzo di metodologie specifiche, volte a non introdurre alcun tipo di modificazione o manipolazione al campione prelevato. La EN 13725:2003 fornisce a tal proposito una suddivisione delle sorgenti emissive in tre gradi categorie: le sorgenti puntuali, caratterizzate da un'emissione proveniente da un singolo punto, come ad esempio un camino; le sorgenti volumetriche, costituite principalmente da edifici dai quali fuoriescono odori

attraverso tubazioni di ventilazione, porte e finestre, ma anche da impianti industriali che presentano dispersioni di odore; le sorgenti areali, ovvero superfici, solide o liquide, di grandi dimensioni rispetto alle distanze a cui si vogliono studiare gli effetti odorigeni.

Le sorgenti areali possono a loro volta essere ulteriormente suddivise in attive e passive: si definiscono attive le sorgenti con flusso indotto, in cui cioè sia presente una corrente di aria uscente (i biofiltri e i cumuli areati sono esempi di sorgenti attive). Si parla invece di sorgenti senza flusso indotto, o passive, quando l'unico flusso di materia presente è quello dovuto alla differenza di concentrazione tra la superficie stessa e l'aria sovrastante. Sorgenti di questo tipo sono ad esempio i terreni agricoli, i cumuli di rifiuti e le vasche di trattamento delle acque reflue.

La distinzione tra sorgente areale attiva e passiva può non essere sempre ovvia. Possono esistere infatti sorgenti con flussi indotti così ridotti da poter essere considerate passive (Capelli et al., 2013). In questi casi è possibile stabilire un flusso gassoso limite che distingua tra le due tipologie di sorgente: la recente linea guida tedesca in materia di campionamento olfattometrico VDI 3880 stabilisce tale flusso al valore di $50 \frac{m^3}{h m^2}$.

Il presente lavoro di tesi focalizza la propria attenzione sulle sorgenti areali passive liquide, e per tale motivo nei seguenti paragrafi verranno descritte con maggiore grado di dettaglio le normative con particolare riferimento alle modalità di campionamento riguardanti questa tipologia di sorgente.

A differenza del campionamento da sorgente areale attiva, nella quale, grazie alla presenza di un flusso indotto, è necessario soltanto isolare un'opportuna porzione di superficie tramite una cappa per favorire il prelievo del campione, per quanto riguarda le sorgenti di tipo passivo la questione è sicuramente più complessa. In tali sorgenti, infatti, non è presente un flusso gassoso sufficiente a consentire un prelievo diretto dalla superficie senza l'introduzione di aria dall'esterno. Per tale motivo si rende necessario elaborare dispositivi in grado di simulare le reali condizioni ambientali della superficie emissiva, ottenendo un campione che sia il più possibile rappresentativo dell'emissione in atmosfera.

2.1.1. Normativa in ambito olfattometrico

Come detto in precedenza, il primo passo in termini di standardizzazione della tecnica olfattometrica in ambito legislativo è stato fatto nel 2003, con l'introduzione della Normativa Europea EN 13725:2003. Tale norma ha permesso di uniformare le procedure in uso nell'olfattometria dinamica, ossia la tecnica sensoriale di riferimento per la determinazione della concentrazione dell'odore.

Mediante tale tecnica la concentrazione di odore viene quantificata tramite un panel di persone opportunamente selezionate che, per mezzo del proprio olfatto, fungono da sensori.

La EN 13725:2003 “Air quality-Determination of odor concentration by dynamic olfactometry” introduce innanzi tutto una definizione univoca di concentrazione di odore e ne stabilisce l’unità di misura di riferimento. Viene così definita l’Unità Odorimetrica Europea (ou_E), ovvero la quantità di sostanza odorigena che, evaporata in 1 m^3 di gas neutro in condizioni standard per l’olfattometria (20°C e 1 atm), solleciti all’olfatto una reazione equivalente a quella prodotta da $123\text{ }\mu\text{g}$ di n-butanolo evaporati in una pari quantità di gas nelle medesime condizioni. Il n-butanolo è infatti la sostanza presa come riferimento, e tale quantità viene definita European Reference Odour Mass (EROM). Con gas neutro si intende un gas non nocivo per l’uomo e non rilevabile all’olfatto, come per esempio l’aria neutra da bombola.

Mentre le modalità di analisi sono regolamentate con un buon grado di dettaglio, la EN 13725:2003 fornisce soltanto alcune indicazioni per quanto riguarda il campionamento dalle diverse tipologie di sorgente. In primo luogo vengono stabiliti quali materiali possono essere utilizzati per la realizzazione di apparecchiature e contenitori di campionamento, basandosi su scelte relative alle caratteristiche meccaniche, chimiche e termiche dei materiali. Questi materiali dovranno perciò possedere le seguenti proprietà (Capelli et al., 2013):

- inerzia: la possibilità di interazione del materiale con il campione deve essere minimizzata. I materiali inerti indicati sono: politetrafluoroetilene (PTFE - Teflon®), copolimero tetrafluoroetilene – esafluoropropilene (FEP), polietilentereftalato (PET - Nalophan®), acciaio inossidabile e vetro;
- superficie liscia;
- assenza di odori propri;
- bassa permeabilità, al fine di evitare perdite di campione e contaminazione con sostanze esterne. Problemi di permeabilità sono tipici in particolar modo dei materiali utilizzati per la realizzazione dei bag di campionamento e sono stati analizzati dettagliatamente in diversi studi (Kozziel et al., 2005; Beghi e Guillot, 2008; Mochalski et al., 2009; Sironi et al., 2014c).

Al fine di minimizzare le dispersioni degli agenti odorigeni presenti nel campione prelevato, viene inoltre stabilito un tempo massimo di 30 ore che può intercorrere tra il prelievo e l’analisi. Durante questo periodo di tempo è necessario evitare di esporre il campione alla luce solare e alle fonti di calore.

Successivamente, la normativa si sofferma su alcuni aspetti relativi alle fasi di prelievo del campione, fornendo una pianificazione delle campagne di campionamento, e sulle metodologie di campionamento per ciascuna delle diverse tipologie di sorgente. Per quanto riguarda nello specifico le superfici areali passive, vengono indicate due tipologie di tecnica di valutazione dell'emissione: le misure indirette tramite metodi micrometeorologici e le misure dirette, ovvero i cosiddetti metodi a cappa, in cui il campione viene direttamente prelevato in uno o più punti della superficie areale. Nei paragrafi successivi verranno approfondite le caratteristiche di entrambe le metodologie.

Un importante sviluppo alla normativa europea è stato successivamente apportato dalla linea guida tedesca VDI 3880 "Olfattometria – Campionamento Statico" (2011). Tale normativa, nel rispetto delle linee guida imposte dalla EN 13725:2003, pone particolare attenzione alla standardizzazione delle modalità di campionamento, descrivendo con buona precisione le procedure da seguire e gli accorgimenti da adottare a seconda della tipologia di sorgente da caratterizzare.

Una sostanziale modifica apportata dalla normativa tedesca è la scelta del periodo massimo che può intercorrere tra il campionamento e l'analisi dell'odore, diminuendolo da 30 ore a 6 ore. Tale restrizione è volta a minimizzare ogni possibile dispersione degli odoranti campionati.

Per quanto riguarda invece specificamente il campionamento da sorgenti areali passive, la VDI 3880 si concentra su un particolare tipo di cappa di tipo dinamico: la Wind Tunnel. Tramite questa tipologia di cappa, che verrà dettagliatamente descritta nel seguito, è possibile campionare emissioni anche da sorgenti areali passive, per mezzo dell'applicazione di un flusso di gas neutro che lambisce la porzione di superficie emissiva ricoperta dalla Wind Tunnel.

A livello nazionale, invece, Regione Lombardia ha emesso una legislazione specifica in ambito olfattometrico (DGR IX-3018, 2012), basandosi sulle indicazioni provenienti dalla normativa europea. La "Linea guida per la caratterizzazione, l'analisi e l'autorizzazione delle emissioni gassose in atmosfera delle attività ad impatto odorigeno" contiene quanto presente in campo legislativo riguardo le emissioni e propone una modalità per la standardizzazione della metodologia. Grazie all'esaustività con la quale tale documento definisce le modalità di campionamento e analisi, esso è stato utilizzato anche in altre regioni del territorio italiano per l'applicazione di un comune metodo di campionamento (Pagani et al., 2010; Rivilli et al., 2010).

La linea guida, a differenza della VDI 3880, mantiene un tempo di stoccaggio massimo del campione di 30 ore, in quanto in tempi inferiori non è sempre possibile effettuare l'analisi. Inoltre si è dedicata una buona attenzione al campionamento da sorgente areale passiva mediante Wind Tunnel,

indicandone principi di funzionamento, equazioni per il calcolo della portata di odore e le condizioni operative.

2.1.2. Metodi micrometeorologici

Con metodi micrometeorologici si intendono quelle tecniche di misura dell'emissione da una sorgente che prevedono l'applicazione inversa dei modelli di dispersione atmosferica di inquinanti in aria (Havens e Spicer, 1985; Farrel et al., 2002).

Mediante l'utilizzo di correlazioni analitiche o semiempiriche, con i modelli di dispersione, è possibile determinare i valori di concentrazione di sostanze odorogene emesse da una sorgente, in funzione della distanza da essa e dell'altezza dal suolo. Applicando inversamente questo procedimento sarà quindi possibile risalire alla portata emessa, in termini di Odour Emission Rate, rilevando le concentrazioni in atmosfera in vari punti sottovento, a varie quote e distanze dalla sorgente (Denmead et al., 2000; Gostelow et al., 2003; Magiulo et al., 2004; Kim et al 2005).

I modelli di dispersione atmosferica cui si fa riferimento nell'elaborazione dei metodi micrometeorologici richiedono la conoscenza delle caratteristiche della sorgente emissiva, quali in particolare forma e dimensioni, la portata dell'emissione gassosa, la sua composizione, la velocità del flusso e la quota di emissione. La fase di dispersione nell'ambiente dell'agente odorigeno emesso dalla sorgente è svolta dal vento, il quale, a seconda delle sue specifiche caratteristiche nella zona dell'emissione, determina le modalità con le quali gli odori si disperdono. Risulta quindi di fondamentale importanza conoscere le caratteristiche microclimatiche della zona presa in esame. Temperatura, pressione, insolazione e velocità del vento sono i fattori principali che determinano tali caratteristiche e consentono di ricavare un profilo verticale di temperatura.

Al fine di agevolare la modellazione dei fenomeni micrometeorologici, Pasquill e Smith (1983) hanno proposto una suddivisione in classi di stabilità delle possibili condizioni atmosferiche. E' pertanto previsto l'utilizzo di 7 diverse classi (da condizioni estremamente instabili a condizioni estremamente stabili, passando per la condizione di atmosfera neutra) che permettono di uniformare la classificazione delle specifiche condizioni presenti nella zona studiata.

Stability	Atmospheric conditions
A	Extremely unstable condition Very strong thermodynamic turbulence Very weak wind shear
B	Moderately unstable condition Moderate thermodynamic turbulence Moderate wind shear
C	Weakly unstable condition Very weak thermodynamic turbulence Moderate wind shear
D	Neutral adiabatic condition Very weak thermodynamic turbulence Strong wind shear
E	Weakly stable condition Very weak thermodynamic turbulence Strong wind shear
F+G	Extremely stable condition No thermodynamic turbulence Very strong wind shear

Figura 1: Classi di stabilità atmosferica

L'effetto che ciascuna di queste classi ha sulla dispersione degli agenti odorigeni può essere efficacemente osservato, prendendo come esempio il caso di emissione da camino (Figura 1). La forma del pennacchio, come si può osservare nel seguente schema, può assumere diverse conformazioni, che quindi investono in modi molto differenti i territori limitrofi.

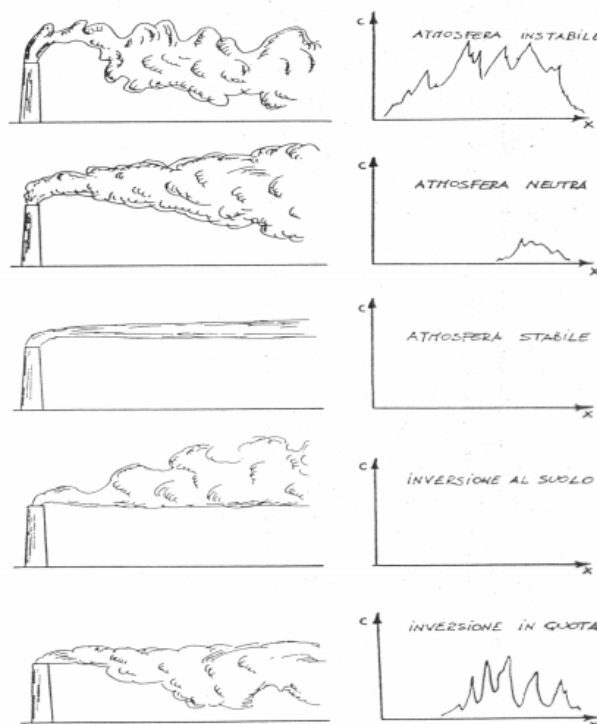


Figura 2: Conformazione del pennacchio in funzione della tipologia di atmosfera

Anche la rugosità macroscopica del terreno e la tipologia di area presa in considerazione hanno un'influenza determinante sulla dispersione degli odoranti, poiché possono modificare velocità e direzione del vento.

Al fine della valutazione dell'emissione stessa di agenti odorigeni dalla sorgente, i metodi micrometeorologici prevedono l'applicazione inversa del processo di modellazione della dispersione, conoscendo le caratteristiche micrometeorologiche della zona di interesse. Andando a misurare la concentrazione in atmosfera ad una determinata altezza in vari punti sottovento rispetto ad una sorgente, è infatti possibile risalire alla portata emessa dalla sorgente stessa.

I metodi micrometeorologici sono impiegati principalmente per la determinazione dell'Odour Emission Rate da superfici areali passive di grandi dimensioni, specialmente se esse presentano disomogeneità di emissione che renderebbero inaffidabile un prelievo di tipo puntuale. Ne sono esempi i terreni agricoli, le zone industriali e i bacini. Per sorgenti puntuali, invece, risulta inutile l'applicazione di metodi micrometeorologici, poiché l'OER può essere determinato direttamente alla sorgente.

Nonostante il metodo sopra riportato sia ormai obsoleto e attualmente soppiantato dai metodi a cappa, decisamente più pratici e meno costosi, in letteratura sono presenti diversi studi riguardo al loro utilizzo. Risultati rappresentativi del caso reale sono stati infatti ottenuti da Smith (1995), il quale, al fine di stimare l'emissione da un allevamento, ha proposto un modello di tipo gaussiano definito STINK, che si basa su forma e dimensioni della sorgente. Galvin et al. (2004) hanno successivamente validato tale modello, confrontando i valori calcolati con quelli rilevati direttamente sulla superficie emissiva considerata. Tali modelli di dispersione di tipo gaussiano sono ottenuti partendo dalla derivazione delle equazioni di Navier-Stokes tramite metodi RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes) e da osservazioni sperimentali (Pasquill 1974; Pasquill e Smith, 1983; Gifford, 1968).

L'analisi di sensitività effettuata da Smith (1993) ha messo in evidenza quali parametri influenzano maggiormente il risultato della modellazione: velocità del vento e omogeneità dell'Odour Emission Rate sono ritenuti parametri molto influenti, mentre la classe di stabilità atmosferica e la rugosità del suolo contano di meno. E' stato inoltre rilevato che forma e dimensioni della sorgente perdono di importanza all'aumentare della distanza dalla stessa.

Al contrario degli studi sopra citati, Wang et al. (2006) hanno osservato, dalla comparazione dei modelli di dispersione CALPUFF e ISCT3, che i risultati ottenuti in termini di OER sono diversi tra loro, ad indicare che sicuramente è presente qualche tipo di imprecisione nei modelli micrometeorologici.

Il principale vantaggio dei metodi micrometeorologici risiede quindi nel fatto che, essendo metodi indiretti, non influenzano in alcun modo la reale situazione emissiva. I metodi a cappa invece richiedono necessariamente un prelievo diretto sul campo, mediante strumenti che possono in diversi modi alterare le reali caratteristiche della sorgente nel punto di prelievo. D'altro canto i metodi micrometeorologici risultano attualmente di scarsa applicazione, a causa degli eccessivi costi dovuti alla richiesta di un elevato numero di campioni.

2.1.3. Metodi a cappa

Come detto in precedenza i cosiddetti metodi a cappa sono attualmente la metodologia di campionamento più diffusa per quanto riguarda la valutazione delle emissioni odorigene da sorgenti areali. Grazie alla praticità di impiego delle cappe e alla possibilità di elaborare dispositivi con diverse forme, dimensioni e tipologie di flusso è possibile infatti ottimizzare lo strumento al fine del prelievo dalla specifica categoria di sorgente considerata.

Questa ampia variabilità nella struttura dei dispositivi è comunque un aspetto da tenere in particolare considerazione in fase di progettazione e utilizzo di un dispositivo di questo tipo. La stima dell'Odour Emission Rate è infatti fortemente influenzata dalla tipologia di cappa utilizzata per il campionamento (Hudson e Ayoko, 2008a; Hudson e Ayoko, 2008b).

A differenza dei metodi indiretti (e.g. metodi micrometeorologici), infatti, l'utilizzo di una cappa in una determinata zona della superficie areale emissiva comporta una modificazione delle condizioni emissive che si hanno realmente in campo aperto. A ciò si aggiunge il fatto che il prelievo tramite cappa viene effettuato su uno o più punti al di sopra della sorgente, le cui caratteristiche possono essere disomogenee. Proprio per questo motivo, nella pratica comune, i metodi micrometeorologici vengono preferiti a quelli diretti nel caso di sorgenti areali di grandi dimensioni e con un forte grado di disomogeneità. Per tutti gli altri casi, invece, si preferisce generalmente l'utilizzo di una cappa opportunamente selezionata e posizionata in punti di campionamento rappresentativi dell'emissione della sorgente areale.

Per questi motivi l'obiettivo del campionamento tramite cappa è proprio quello di incidere il meno possibile sulle condizioni emissive della sorgente areale, e per questo motivo i dispositivi utilizzati sono progettati in modo da riprodurre e considerare i fattori che, in campo aperto, hanno influenza sull'OER. Le cappe utilizzate in ambito olfattometrico possono quindi essere suddivise in due categorie principali:

- le cappe statiche, all'interno delle quali non sono presenti flussi provenienti dall'esterno;
- le cappe dinamiche, caratterizzate dall'utilizzo di un flusso di gas neutro (laminare o turbolento) che lambisce la superficie emissiva ricoperta dal dispositivo.

Per quanto riguarda le cappe statiche, esse vengono principalmente utilizzate per campionamenti da sorgente areale attiva. Tramite esse è possibile isolare una porzione della superficie emissiva e incanalare il flusso gassoso in uscita. Come si può osservare in Figura 3, una cappa statica è costituita da due parti principali: una zona conica a base circolare o rettangolare che poggia sulla superficie di prelievo, alla cui sommità si trova un camino, generalmente cilindrico e con diametro di 10-20 cm. Una o più aperture sono situate lungo la superficie del camino, al fine di consentire la raccolta del campione e la misura di parametri fisici quali la temperatura, l'umidità relativa o la pressione.

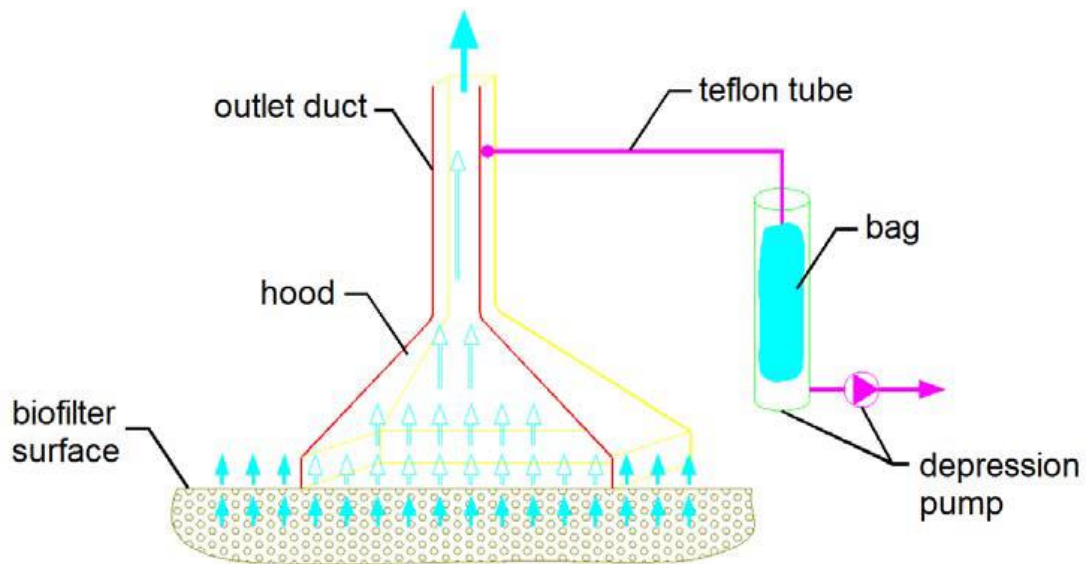


Figura 3: Rappresentazione di una cappa statica

La necessità di convogliare i gas emessi dalla sorgente areale attiva analizzata è dovuta al fatto che, in molte applicazioni di questa metodologia di campionamento su campo, la velocità del flusso uscente dalla superficie emissiva è molto ridotta e quindi un campionamento diretto senza l'utilizzo della cappa risulterebbe difficoltoso e impreciso, a causa del possibile effetto diluente causato dal vento.

Al fine di ottenere un risultato sperimentale in termini di Odour Emission Rate che sia rappresentativo dell'emissione dell'intera sorgente, i campioni devono essere raccolti in punti differenti, distribuiti sull'intera superficie considerata (Capelli et al., 2009). In generale, la porzione di superficie campionata deve essere l'1% del totale (VDI, 2004).

E' importante, sempre per quanto riguarda il campionamento da sorgenti areali attive, verificare l'uniformità del flusso emesso, al fine di definire la concentrazione media di odore, da cui è possibile calcolare l'OER. Si distinguono due casi: superfici attive con distribuzione omogenea del flusso e superfici attive con distribuzione del flusso non omogenea. Nel primo caso la concentrazione media di odore è ottenuta come la media geometrica dei valori di concentrazione di odore dei campioni analizzati, secondo l'equazione:

$$C_{od} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n C_{od,i}}$$

in cui C_{od} è la concentrazione media di odore [ou/m³], mentre $C_{od,i}$ corrisponde alla singola concentrazione di odore rilevata dal prelievo i-esimo [ou/m³].

Nel caso di distribuzione non omogenea del flusso, la concentrazione media di odore deve essere pesata in relazione alla velocità effluente, secondo l'equazione:

$$C_{od} = \frac{\sqrt[n]{\prod_{i=1}^n C_{od,i} v_i}}{\sum_{i=1}^n v_i}$$

in cui v_i è la velocità dell'effluente rilevata in corrispondenza dell'i-esimo prelievo [m/s].

Per quanto riguarda invece il campionamento da sorgenti areali passive, le metodologie di campionamento più diffuse prevedono l'utilizzo di cappe dinamiche, con flussaggio di gas dall'esterno al fine di indurre il fenomeno di volatilizzazione dalla superficie considerata, simulando l'effetto del vento. I campionamenti da sorgente passiva tramite cappa statica sono stati infatti quasi completamente soppiantati a causa di diverse problematiche che conducono inevitabilmente ad una sottostima particolarmente rilevante dell'OER. Quest'ultima tipologia di campionamento consiste nell'isolamento di una porzione della superficie emissiva considerata per mezzo di una cappa statica, prelevando campioni gassosi a diversi intervalli di tempo dalla posa della cappa. Dall'analisi di tali campioni è possibile ricavare la variazione di concentrazione odorigena all'interno della cappa e quindi ottenere l'Odour Emission Rate. Diversi studi hanno però dimostrato che l'utilizzo di una cappa senza alcun flusso di gas al suo interno può portare, in particolare per lunghi tempi di posa, ad un accumulo di composti allo stato gassoso entro la cappa, causando una diminuzione del gradiente di concentrazione tra strato limite gas-liquido e fase gas. Questo fatto conduce inevitabilmente ad una graduale diminuzione del flusso emissivo. Lo studio di Bekku et al. (1997) ha a tal proposito comparato l'utilizzo di cappe statiche e dinamiche per il campionamento dell'emissione di anidride

carbonica dal suolo. Confrontando i risultati delle prove, essi hanno constatato una sottostima dell'emission rate nelle prove condotte con cappa statica. Anche il lavoro di Conen e Smith (1998) è giunto alla stessa conclusione, evidenziando come i valori di emissione ottenuti tramite campionamento con cappa dinamica sono fino a cinque volte maggiori rispetto a quelli derivanti da campionamento con cappa statica. Altre problematiche di instabilità sono state evidenziate dallo studio di Feilberg et al. (2011).

A causa delle sopra citate problematiche relative all'utilizzo di cappe statiche per il campionamento da sorgenti areali passive, nel corso degli anni le cappe dinamiche hanno avuto uno sviluppo sempre maggiore per il prelievo da questa tipologia di sorgente. Questi dispositivi possono essere suddivisi in due categorie: le Flux Chamber, all'interno delle quali la miscelazione tra gas flussato e composti volatilizzati è non direzionale, e le Wind Tunnel, con struttura a sviluppo orizzontale e flusso di carrier gas parallelo alla superficie di campionamento.

Per quanto riguarda le Flux Chamber, esse hanno generalmente una struttura di base circolare, che viene posta al di sopra della porzione di superficie emissiva considerata (Christensen et al., 1996). Un flusso di gas neutro generalmente proveniente da bombola viene iniettato all'interno della sua struttura ad una portata generalmente compresa tra 5 e 24 l/min. In questo modo si viene a creare un moto a vortici in fase gassosa all'interno della cappa che favorisce il fenomeno di volatilizzazione dalla superficie considerata (Capelli et al., 2013). Il prelievo dei campioni viene effettuato invece mediante una seconda apertura presente sulla superficie della Flux Chamber.



Figura 4: Rappresentazione di una Flux Chamber

Le Wind Tunnel, che verranno dettagliatamente trattate nel paragrafo seguente, hanno invece una struttura allungata nella direzione parallela a quella della superficie emissiva sulla quale verrà posta per il campionamento. La caratteristica principale di questa tipologia di cappa dinamica è la

direzionalità del flusso di aria neutra immessa dall'esterno. Il gas è infatti immesso nella Wind Tunnel ad una delle estremità e viene campionato, dopo aver lambito parallelamente la superficie emissiva, mediante un punto di prelievo situato all'estremità opposta (Bliss et al., 1995; Parker et al., 2013; Capelli et al., 2009). Le Wind Tunnel possono operare a diverse velocità del flusso di aria neutra: l'utilizzo di elevate portate (e.g. 0.3 – 1.0 m/s) ha il vantaggio di riuscire a simulare le tipiche condizioni ambientali che possono verificarsi in campo aperto, ma allo stesso tempo conducono all'ottenimento di campioni con concentrazione di composti volatilizzati bassa. Nel caso dell'odore, questo può comportare difficoltà e imprecisioni nei risultati della successiva analisi olfattometrica, che difficilmente è in grado di misurare con accuratezza soddisfacente valori di concentrazione al di sotto delle 50 – 100 ou/m³ (Capelli et al., 2013b). Per questo motivo le Wind Tunnel con velocità di carrier gas ridotte sono generalmente preferite (Frenchen et al., 2004).

La scelta della velocità del flusso di gas neutro nei campionamenti mediante Wind Tunnel è quindi una questione che richiede particolare attenzione, al fine di ottenere risultati sperimentali che siano effettivamente rappresentativi per la sorgente areale considerata. Lo studio di Gao e Yates (1998) ha infatti dimostrato come non solo un flusso troppo elevato all'interno della cappa può essere problematico, ma anche un flusso troppo basso può condurre ad errori nella stima dell'emissione: per velocità del flusso eccessivamente ridotte potrebbero infatti verificarsi problemi di saturazione della cappa, simili a quelli tipici delle cappe statiche. Capelli et al. (2013) indicano come ottimali velocità del flusso di gas neutro comprese tra 1 e 10 cm/s.

2.2. La Wind Tunnel

Se da un lato le cappe dinamiche rappresentano uno strumento molto più preciso rispetto alle cappe statiche per quanto riguarda lo studio di superfici areali passive, dall'altro esse presentano un maggior numero di gradi di libertà che, in fase di progettazione, è necessario tenere in considerazione e ottimizzare (Hudson e Ayoko, 2008a; Hudson e Ayoko; 2008b).

L'aspetto più importante e che caratterizza le cappe dinamiche è indubbiamente il flusso di gas che, attraversando internamente la cappa, lambisce la porzione di superficie areale ricoperta dalla stessa. Il flusso di aria utilizzato in fase di campionamento può quindi essere costituito o direttamente da aria dell'ambiente esterno che viene convogliata all'interno dello strumento, oppure aria neutra proveniente da bombola che, tramite un'apposita sezione di imbocco, viene fatta fluire all'interno della cappa.

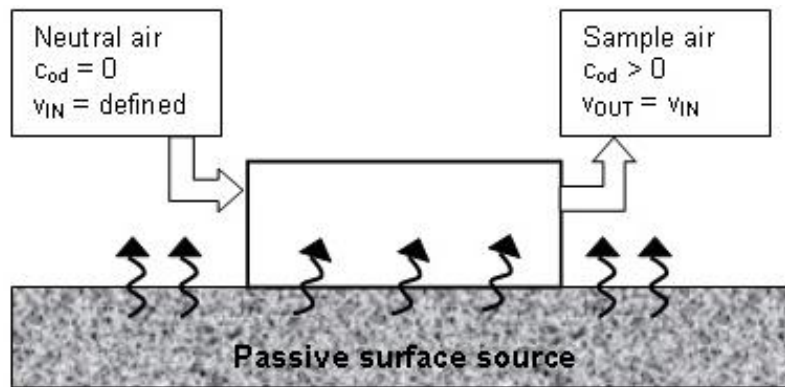


Figura 5: Schema di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel

Le principali problematiche connesse all'utilizzo dell'aria presente sul sito sono:

- la possibile presenza di impurezze;
- la velocità del vento;
- la direzione del vento.

Per ovviare a questi inconvenienti sono state elaborate alcune strategie, come ad esempio l'utilizzo di filtri a carboni attivi per eliminare le impurezze (Gillis et al., 2000) oppure l'impiego di ventilatori per orientare e regolare il flusso. Al fine di utilizzare un flusso gassoso privo di ogni impurezza può inoltre essere utilizzata aria neutra da bombola.

Gli studi sulle cappe dinamiche hanno condotto all'elaborazione di dispositivi, denominati Wind Tunnel, che consentono il campionamento da sorgenti areali liquide e solide in condizioni ottimali. Le differenze sostanziali tra le Wind Tunnel e gli altri dispositivi di campionamento dinamici risiede nell'ampia gamma di velocità del flusso di gas neutro utilizzabili, nelle particolari modalità di sviluppo del flusso all'interno del dispositivo e nelle modalità di prelievo.

Generalmente una Wind Tunnel presenta un corpo centrale a forma di parallelepipedo con la faccia inferiore, esposta alla superficie emissiva, aperta, in modo da permettere lo scambio con la fase gassosa interna alla cappa. Il corpo centrale è preceduto da una zona di imbocco, generalmente costituita da un divergente, nella quale il flusso di gas neutro si uniforma prima di raggiungere la zona di scambio. Diverse strategie possono essere applicate al fine di uniformare il flusso, come ad esempio l'introduzione di una griglia forata in ingresso e dei deflettori di flusso (Capelli et al., 2009, Jiang et al., 1995).

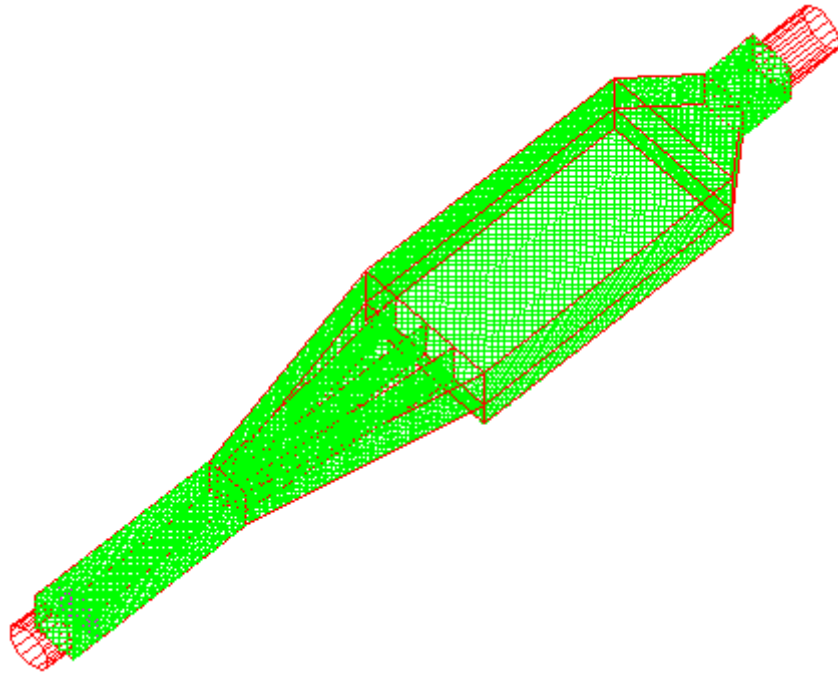


Figura 6: Schema della Wind Tunnel con vista interna

Lo studio delle strategie volte a rendere il flusso di gas immesso il più uniforme possibile è di fondamentale importanza al fine di evitare che si creino vortici o zone di ristagno dell'aria neutra (Jiang et al., 1995). Queste possibili disomogeneità condurrebbero inevitabilmente ad un'emissione non uniforme, con possibilità di sottostima del valore di Odour Emission Rate, a causa dell'accumulo di sostanze all'interno della cappa. I lavori di Gao et al. (1997) e Gillis e Miller (2000) concordano infatti nel sottolineare l'importanza della determinazione delle condizioni ottimali di flusso all'interno della cappa. Il primo studio infatti evidenzia come l'utilizzo di un divergente e di un convergente al fine di convogliare in maniera ottimale il flusso gassoso garantisca una maggiore accuratezza del dato ottenuto, confermata tramite il confronto con il valore di Emission Rate calcolato tramite metodi micrometeorologici. Il lavoro di Gillis e Miller (2000), effettuato per emissioni di mercurio dal suolo, ha confermato quanto affermato da Gao et al.. Infine, le prove effettuate da Kienbusch (1986) e Gholson et al., (1989) individuano quali sono i principali fattori ambientali che possono influire sul campionamento: l'irraggiamento solare nella zona di prelievo e la profondità della superficie emissiva (nel caso di sorgente areale liquida) possono infatti influenzare il dato campionato. Inoltre si è riscontrato che, a velocità del flusso di gas neutro troppo ridotte, l'emissione all'interno della cappa può risentire dell'effetto della velocità del vento esterna, in particolare quando quest'ultima è elevata. Si può quindi concludere che, al fine di mantenere il flusso gassoso sufficientemente elevato, è necessario definire un limite inferiore di velocità al di sotto del quale non è consigliato operare.

L'obiettivo in termini progettuali per quanto riguarda la realizzazione di una Wind Tunnel sarà quindi quello di ricreare condizioni di flusso più uniformi possibili, rendendo i filetti di fluido paralleli alla sorgente e omogenei.

Oltre alla velocità del vento, gli altri principali fattori che influenzano l'emissione odorigena sono le caratteristiche chimico-fisiche degli odoranti presenti e le temperature di aria e sorgente areale. Il parametro chimico-fisico che caratterizza il rapporto tra odorante in fase liquida e in fase gas è, per soluzioni diluite, la costante di Henry (Parker et al., 2010). L'effetto che il valore di tale costante ha sull'Odour Emission Rate e le modalità tramite cui essa può essere ricavata verranno approfonditi nei successivi capitoli; è importante comunque sottolineare che, per quanto riguarda l'equilibrio gas-liquido di uno specifico composto possono verificarsi tre casi, in cui i fattori controllanti l'emissione sono diversi: per valori di costante di Henry di volatilizzazione adimensionale inferiori a 10^{-3} il processo controllante è lo scambio tra la fase gassosa e lo strato limite; per valori di H maggiori di 10^{-1} si ha invece controllo in fase liquida; per valori intermedi, invece, entrambe le fasi del processo emissivo sono determinanti (Hudson e Ayoko, 2008b; Parker et al., 2010).

Come detto, anche la temperatura è una grandezza determinante nel fenomeno emissivo, poiché grandezze come la viscosità cinematica, la diffusività molecolare e la stessa costante di Henry, sono dipendenti dalla temperatura.

Infine, un altro aspetto caratteristico delle Wind Tunnel è la modalità di raccolta del campione. Nel caso di campionamento di odore, il campione viene prelevato per mezzo di appositi bag realizzati in Nalophan® o altro materiale inerte previsto dalla normativa EN 13725:2003. Il bag, che può essere realizzato con volumi diversi a seconda della quantità di gas necessaria per l'analisi, viene collegato direttamente allo sbocco di uscita della cappa per mezzo di un tubicino di Teflon e, al termine del prelievo del campione, viene sganciato dall'attacco all'uscita dalla Wind Tunnel e chiuso con un apposito tappo in attesa dell'analisi olfattometrica.

In base a tutte le considerazioni sopra riportate, si può concludere che l'obiettivo principale di una Wind Tunnel è quello di riprodurre all'interno della cappa condizioni emissive che siano rappresentative della reale situazione in campo aperto. Questo non significa che la Wind Tunnel debba necessariamente simulare la condizione in campo aperto presenti al momento del prelievo (e.g. la reale velocità del vento), ma l'obiettivo principale in fase di progettazione è quello di creare condizioni operative che consentano un campionamento ottimale (senza errori di sottostima o sovrastima) e uniforme. La velocità del flusso verrà quindi regolata al fine di garantire la miglior condizione operativa possibile; una corretta modellazione di ciò che avviene all'interno della cappa,

correlata con la descrizione della volatilizzazione in campo aperto, consentirà invece successivamente il corretto ricalcolo alla reale velocità del vento in campo.

2.2.1. Tipologie di Wind Tunnel

I molteplici studi effettuati negli ultimi decenni in ambito di campionamento da sorgenti areali passive hanno portato allo sviluppo di diverse tipologie di Wind Tunnel, al fine di realizzare un dispositivo che rispondesse a tutti i requisiti esposti nel paragrafo precedente. Il processo di miglioramento e ottimizzazione di questa tipologia di cappa dinamica ha infatti condotto alla realizzazione di Wind Tunnel di forme e dimensioni diverse, con particolare attenzione alla realizzazione, all'interno del corpo centrale, di un flusso di aria uniforme e controllato. Anche i materiali di costruzione sono stati modificati nel corso degli studi, al fine di garantire inerzia nei confronti del campione prelevato, resistenza ai fattori ambientali esterni e maneggevolezza del dispositivo.

Tra i diversi studi che hanno condotto allo sviluppo e all'ottimizzazione di Wind Tunnel, il lavoro di Rayden et al. (1985) ha grande rilevanza. Essi si sono occupati di emissioni di ammoniaca dal suolo, dimostrando un'ottima corrispondenza tra dato ottenuto mediante campionamento con Wind Tunnel e flusso emissivo ricavato tramite l'utilizzo di metodi micrometeorologici. A tal proposito sono state utilizzate quattro Wind Tunnel, le cui caratteristiche costruttive sono riportate nel lavoro di Lockyer (1984). Ciascuna delle cappe utilizzate è suddivisa in due parti (Figura 7): il tunnel vero e proprio e il condotto metallico a sezione circolare, all'interno del quale si trova un ventilatore alimentato elettricamente. Il tunnel è realizzato con una singola lastra di policarbonato con dimensioni di 2.0 x 1.2 x 0.002 m, incastrata in una base metallica di alluminio. L'area ricoperta dalla cappa è di 1 m² e il punto più alto del tunnel raggiunge la quota di 45 cm. La seconda parte della Wind Tunnel è invece schematizzata in Figura 8. Il condotto di metallo, avente diametro di 38 cm, è collegato ad un'estremità al tunnel. All'altra estremità sono invece posizionati un ventilatore coassiale a 10 pale e il relativo motore elettrico di azionamento. Alla massima potenza, il ventilatore è in grado di generare un flusso di aria all'interno della Wind Tunnel che raggiunge i 4.5 m/s. L'aria aspirata dal tunnel viene accelerata per mezzo di una flangia circolare (D), al fine di migliorare la misura, che viene effettuata tramite anemometro (E). La turbolenza in fase gassosa generata dal ventilatore è attenuata per mezzo di un raddrizzatore di flusso con sezione a nido d'ape (H).

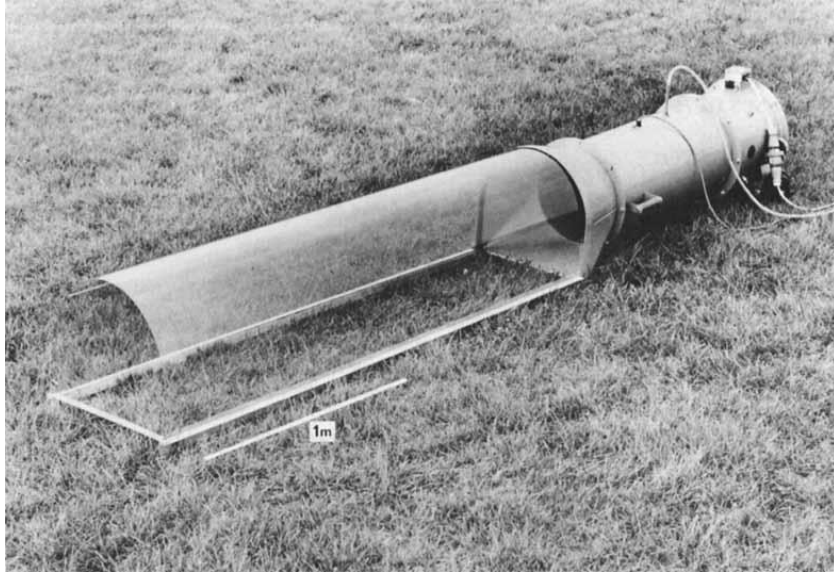


Figura 7: Wind Tunnel utilizzata da Rayden et al. (1985)

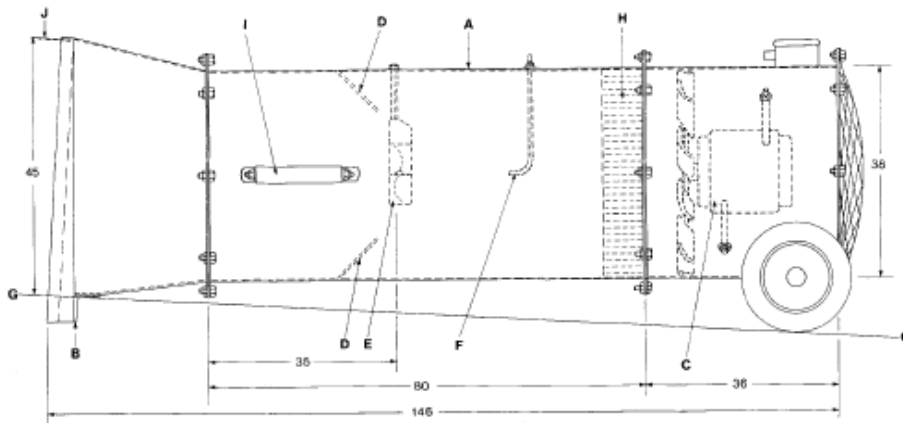


Figura 8: Rappresentazione con vista interna del condotto a sezione metallica della Wind Tunnel di Rayden et al. (1985)

In tempi più recenti, Smith e Watts (1995) hanno condotto uno studio volto al confronto dei valori di Odour Emission Rate ottenuti mediante campionamento con due diverse tipologie di Wind Tunnel aventi forma simile, ma diverse dimensioni. La prima cappa da essi considerata (Figura 9) ricopre un'area di 0.25 m^2 , con lunghezza pari a 1 m e larghezza di 0.25 m. La sezione di base è rettangolare e l'altezza del tunnel è di 0.2 m. Il flusso di aria all'interno della Wind Tunnel è generato per mezzo di un ventilatore connesso al convergente di uscita. Il campionamento del gas da sottoporre ad analisi viene effettuato all'altezza della sezione convergente, tramite un condotto di prelievo che permette di raccogliere il gas al centro della sezione trasversale del tunnel.



Figura 9: Wind Tunnel 1 utilizzata da Smith e Watts (1995)

La seconda Wind Tunnel utilizzata da Smith e Watts (Figura 10) è simile a quella descritta da Lockyer (1984) e ricopre un'area emissiva di 1.0 m^2 . La lunghezza della cappa è di 2 m, mentre la larghezza è di 0.5 m. La sezione del tunnel è semicircolare, con altezza pari a 0.45 m. Anche in questo caso il flusso di aria è generato da un ventilatore posizionato a valle del tunnel. Il campione gassoso è prelevato all'estremità del convergente di uscita.

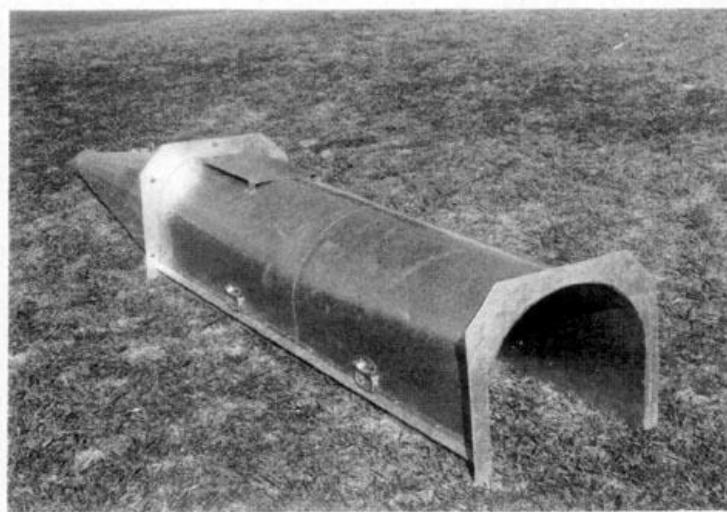


Figura 10: Wind Tunnel 2 utilizzata da Smith e Watts (1995)

Per il campionamento da entrambe le Wind Tunnel, Smith e Watts ritengono adeguato il prelievo in un solo punto, grazie all'effetto di miscelazione del gas causato dalla presenza del convergente. Entrambe le cappe da essi considerate sono realizzate in acciaio. I risultati di OER ottenuti in seguito a campionamento con queste due tipologie di Wind Tunnel sono stati ritenuti in buon accordo, anche se alcune differenze sono state riscontrate. Il principale fattore responsabile di queste differenze è la diversa altezza delle Wind Tunnel utilizzate, che porta a profili di velocità non del tutto uguali tra loro.

Il lavoro di Bliss et al. (1995) ha invece portato allo sviluppo di una tipologia di Wind Tunnel con caratteristiche costruttive di particolare interesse. Questo tipo di cappa risulta infatti particolarmente maneggevole per campionamenti su diversi tipi di sorgente areale. Nel loro lavoro, infatti, gli autori hanno elaborato un modello di Wind Tunnel basato sui risultati del lavoro di Lindvall (1970), al fine di valutarne le performance aerodinamiche ed elaborare un modello matematico di volatilizzazione all'interno della cappa.

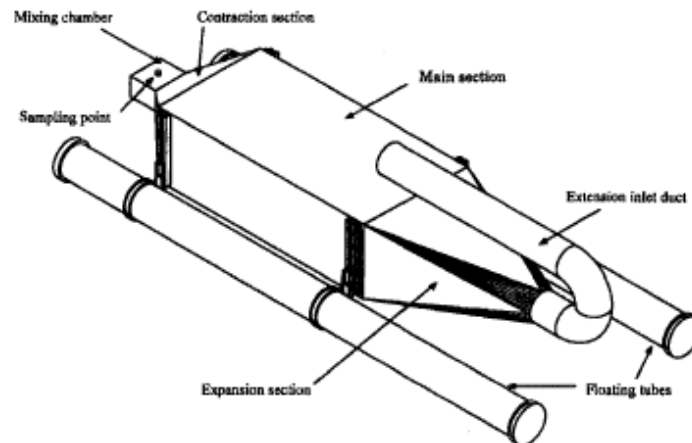


Figura 11: Schema della Wind Tunnel utilizzata da Bliss et al. (1995)

Questo tipo di Wind Tunnel (Figura 11) è composto da un ventilatore che fornisce il flusso di aria, dalla cappa vera e propria e da una pompa da vuoto, che crea una depressione che agevola la raccolta del gas in uscita tramite bag. La cappa è realizzata in Plexiglas e presenta una zona divergente al fine di incrementare l'uniformità fluidodinamica del gas in ingresso. Il corpo centrale ha invece lunghezza di 0.800 m, altezza di 0.250 m e larghezza di 0.400 m, con una superficie esposta al liquido di 0.32 m². Il campionamento è effettuato tramite un foro nella zona finale contratta della Wind Tunnel, mentre l'aria immessa dall'esterno è convogliata all'interno della cappa per mezzo di un tubo flessibile. Le prove fluidodinamiche effettuate in tale lavoro hanno portato ad osservare che il profilo di velocità all'interno della Wind Tunnel è notevolmente modificato al variare della posizione del tubo flessibile di immissione dell'aria. Questo risultato ha quindi condotto gli studi successivi ad elaborare tecniche di immissione del carrier gas più uniformi.

Parker et al. (2010) hanno invece realizzato una Wind Tunnel di dimensioni ridotte rispetto alle tipologie precedentemente descritte, al fine di valutare l'influenza della costante di Henry sulle emissioni di composti organici volatili (VOC).



Figura 12: Wind Tunnel utilizzata da Parker et al. (2010)

Tale cappa presenta forma rettangolare e ha lunghezza di 0.305 m, altezza di 5.1 cm e larghezza di 0.152 m, con un'area esposta alla superficie liquida di 0.046 m². La struttura di base della Wind Tunnel è realizzata in acciaio, con ricopertura superiore in Plexiglas. In questa versione di cappa non sono presenti convergente e divergente per il flussaggio dell'aria; l'aria in ingresso è infatti distribuita lungo tutta la sezione del lato di immissione tramite sei fori di diametro di 5 mm, mentre l'uscita del flusso avviene tramite tre fori del diametro di 1.3 cm posizionati sulla superficie superiore di Plexiglas. L'aria neutra in ingresso viene flussata tramite compressore e successivamente fatta passare attraverso un filtro a carboni attivi, al fine di rimuovere gli eventuali VOC presenti nel gas. Grazie alla sua struttura semplificata e compatta, questo tipo di cappa risulta particolarmente pratico per prove sperimentali di laboratorio.

Di particolare importanza anche ai fini del presente lavoro di tesi risulta essere infine la Wind Tunnel sviluppata dal Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano. Tale cappa è stata progettata nel rispetto della normativa EN 13725:2003, seguendo le indicazioni fornite dalla Linea guida di Regione Lombardia (Capelli et al., 2009). Questo tipo di Wind Tunnel, le cui caratteristiche costruttive verranno dettagliatamente descritte nel paragrafo 3.2.1, può essere utilizzato sia per campionamenti da superfici liquide che da superfici solide. Il lavoro di Capelli et al. (2009) ha permesso perciò di elaborare un dispositivo con diversi accorgimenti tecnici in grado di migliorare la stabilità fluidodinamica della fase gassosa flussata, rispetto ai modelli già presenti in letteratura.



Figura 13: Wind Tunnel sviluppata dal laboratorio olfattometrico del Politecnico di Milano (Capelli et al., 2009)

Tale Wind Tunnel, realizzata in PVC secondo normativa, presenta le seguenti caratteristiche costruttive:

- sviluppo della cappa completamente in orizzontale (lunghezza del corpo centrale di 0.500 m), senza alcuna curva di inversione di flusso in ingresso o in uscita;
- utilizzo di un condotto in ingresso e di un divergente allungati (rispettivamente lunghi 0.350 m e 0.400 m), al fine di garantire un completo sviluppo dello strato limite fluidodinamico;
- utilizzo di alette di deflessione del flusso d'aria all'interno del divergente, in modo che la portata di aria venga suddivisa in filetti omogenei e paralleli tra loro;
- altezza costante lungo tutta la cappa, per evitare alterazioni fluidodinamiche.

Le caratteristiche fluidodinamiche sono state verificate nel medesimo studio: le misure della velocità del flusso di aria neutra flussata dall'esterno sono state raccolte in 27 punti distribuiti lungo il corpo centrale della cappa; tali prove hanno condotto alla conclusione che il flusso di aria all'interno della Wind Tunnel è effettivamente uniforme. Al fine del mantenimento di condizioni operative ottimali e di una condizione fluidodinamica del gas che lambisce la superficie emissiva di moto laminare con strato limite completamente sviluppato, Capelli et al. indicano come ottimali velocità del flusso comprese tra 1 e 10 cm/s. Come si può osservare in Figura 13, la Wind Tunnel può essere anche munita di appositi galleggianti, per analisi da sorgente areale liquida.

E' importante sottolineare inoltre che il lavoro di review effettuato da Hudson e Ayoko (2008b) raccoglie le caratteristiche costruttive e di impiego di un gran numero di Wind Tunnel realizzate da

diversi autori nel corso degli anni. A scopo di confronto, nella tabella seguente sono riportate le principali:

Lunghezza [m]	Larghezza [m]	Altezza [m]	Area di base [m ²]	Volume [m ³]	Flusso aria tipico [m ³ /s]	Velocità lineare [m/s]	Riferimento
0.198	0.2	0.05	0.04	0.002	0.00035	0.035	Gao e Yates (1997)
0.198	0.2	0.05	0.04	0.002	0.0022	0.005	Gao e Yates (1998)
0.3	0.1	0.1	0.03	0.003	0.00025	0.025	Lindberg (2002)
0.4	0.35	0.05	0.14	0.007	0.00097	0.0539	Haghighat e Zhang (1999)
0.405	0.402	0.095	0.163	0.0155	0.00041	0.0108	Gao et al. (1997)
0.415	0.115	0.08	0.048	0.0038	0.00013	0.0144	Wang et al. (2001)
0.415	0.415	0.08	0.172	0.0138	0.0005	0.0152	Wang et al. (2001)
0.5	0.25	0.08	0.125	0.01	0.006	0.3	Sironi et al. (2005)
0.55	0.6	0.08	0.33	0.0264	0.00317	0.066	Zhang et al. (1996)
0.6	0.2	0.2	0.12	0.024	0.0005	0.0125	Lindberg et al. (2002)
0.8	0.4	0.25	0.32	0.08	0.03333	0.333	Jiang et al. (1995)
0.8	0.4	0.25	0.32	0.08	0.03	0.3	Navaratnasamy et al. (2004)
0.8	0.4	0.25	0.32	0.08	0.03	0.3	Schmidt et al. (1999)
0.8	0.4	0.25	0.32	0.08	0.019	0.19	Taha et al. (2005)
1	0.33	0.08	0.33	0.0264	0.00068	0.0262	Frechen et al. (2004)
1	0.5	0.5	0.5	0.25	0.025	0.1	Sohn et al. (2005)
1.2	0.15	0.18	0.18	0.0324	0.081	3	Leyris et al. (2005)
1.5	1	0.4	1.5	0.6	0.03833	0.0958	Lindvall et al (1974)
1.52	0.25	0.115	0.38	0.0437	0.00067	0.0231	Pelletier et al. (2004)
1.6	1.3	0.51	2.08	1.0608	0.1326	0.2	Gholson et al. (1991)
15.6	7.3	4.5	113.89	512.46	3.75	0.1142	Hansen et al. (2008)
2	0.5	0.45	1	0.45	0.1125	0.5	Meisinger et al. (2001)
2	0.5	0.45	1	0.45	0.125	0.5556	Loubet et al. (1999)

Tabella 1: Caratteristiche delle principali Wind Tunnel considerate nel lavoro di Hudson e Ayoko (2008b)

Dal lavoro di Hudson e Ayoko (2008b) è possibile osservare l'elevato numero di diverse Wind Tunnel esistenti. Come accennato, in riferimento agli studi precedentemente citati, i risultati possono variare notevolmente in funzione della tipologia di cappa utilizzata per il campionamento. Per questo motivo risulta di grande importanza lo studio dei fenomeni che regolano la volatilizzazione all'interno delle cappe, allo scopo di rendere confrontabili fra loro i risultati indipendentemente dalla tipologia di dispositivo utilizzata.

2.2.2. Calcolo dell'Odour Emission Rate

Secondo la normativa vigente (EN 13725:2003), i campioni prelevati tramite Wind Tunnel e stoccati negli appositi bag vengono successivamente sottoposti ad analisi olfattometrica. Mediante l'uso di un olfattometro il campione viene presentato ai membri del panel secondo rapporti di diluizione via via decrescenti, finché il 50% dei panelisti non percepisce l'odore.

Una volta individuato il grado di diluizione al quale si raggiunge la cosiddetta 'soglia olfattiva', è possibile risalire alla concentrazione odorigena nel campione di aria analizzato. A tale scopo si assegna alla concentrazione di sostanza odorosa incognita corrispondente alla soglia olfattiva il valore di 1 ou/m³ (secondo la definizione di Unità Odorimetrica fornita dalla EN 13725:2003); così facendo si ottiene la concentrazione odorigena del campione originale espressa in unità odorimetriche al metro cubo: questa grandezza corrisponde al numero di diluizioni con aria neutra per il quale si raggiunge la soglia olfattiva. A titolo di esempio, quindi, se la diluizione alla quale il 50% del panel percepisce l'odore è di 1:1000, allora la concentrazione odorigena del campione sarà di 1000 ou/m³.

Il valore di concentrazione odorigena così ricavato può essere utilizzato per calcolare lo Specific Odour Emission Rate (SOER), ovvero la portata odorigena emessa dalla sorgente areale considerata per unità di superficie [ou/m²/s]. Si ottiene quindi:

$$SOER = \frac{Q_{aria} C_{od}}{A_{base}}$$

in cui Q_{aria} è la portata di aria flussata all'interno della Wind Tunnel [m³/s]; C_{od} è la concentrazione di odore [ou/m³]; A_{base} è l'area di base della Wind Tunnel, ovvero la sezione della cappa esposta alla superficie emissiva [m²].

Il valore di Odour Emission Rate, ovvero la portata emissiva totale della sorgente areale passiva [ou/m³], può quindi essere calcolata tramite la:

$$OER = SOER \cdot A_{em}$$

in cui A_{em} corrisponde all'area dell'intera superficie emissiva considerata.

Il valore di OER ricavato tramite queste equazioni è funzione della specifica velocità del flusso di aria neutra flussata all'interno della Wind Tunnel (Capelli et al., 2009; Hudson e Ayoko, 2008a; Bliss et al., 1995). I modelli di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel, che verranno approfonditi nel seguito, individuano una relazione tra Emission Rate e velocità del flusso del tipo:

$$SOER, OER \propto v^\alpha$$

in cui α è un coefficiente dipendente dalla fluidodinamica all'interno della Wind Tunnel. Il valore di α più comunemente considerato per il successivo ricalcolo del dato di OER a diverse velocità del vento è 0.5, ovvero l'esponente della correlazione esistente tra Emission Rate e velocità nel caso di moto laminare completamente sviluppato su lastra piana (Sohn et al., 2005; Sironi et al., 2014). Da queste considerazioni si ottiene quindi la correlazione più comunemente utilizzata per il ricalcolo di SOER e OER:

$$SOER_{u_2} = SOER_{u_1} \left(\frac{u_2}{u_1} \right)^{0.5}$$

in cui u_1 [m/s] e $SOER_{u_1}$ [ou/m²/s] sono rispettivamente la velocità del flusso a cui è stato effettuato il campionamento e il relativo Specific Emission Rate ricavato dalla successiva analisi olfattometrica; u_2 corrisponde invece alla velocità del vento alla quale si vuole effettuare il ricalcolo [m/s]; $SOER_{u_2}$ è il valore di emissione ricalcolato [ou/m²/s].

Seguendo questa metodologia è quindi possibile ottenere, tramite campionamento effettuato ad una specifica velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel, l'equivalente emissione che si avrebbe a diverse velocità del vento. Ciò risulta di grande importanza al fine della stima del valore di emissione di composti, odorigeni e non, da una sorgente areale soggetta all'effetto del vento in campo aperto. L'applicazione di una correlazione di questo tipo permette quindi di ottenere una stima del flusso emissivo alle diverse condizioni di velocità del vento misurato sul campo, facendo riferimento a campionamenti effettuati ad un'unica velocità del flusso di aria neutra. Questo è importante anche ai fini dell'applicazione di modelli di dispersione per la simulazione delle emissioni in atmosfera (e.g. CALPUFF), i quali necessitano di dati emissivi per la caratterizzazione della sorgente per ogni ora del dominio della simulazione.

Per quanto riguarda il campionamento di odore, l'utilizzo di cappe risulta particolarmente importante, poiché generalmente non è nota la composizione chimica della sorgente. Per questo motivo non è

possibile applicare direttamente un modello di volatilizzazione tipo quelli proposti da Kawamura e MacKay (1987) e dal testo *Methods for the calculation of physical effects* (1992) al fine della valutazione dell'Odour Emission Rate. Se la composizione chimica della sorgente fosse nota, non sarebbe infatti necessario un dato sperimentale di riferimento, ma basterebbe ricavare i parametri chimico-fisici della soluzione e ricavare il flusso emissivo per mezzo dei modelli di volatilizzazione precedentemente descritti, applicati al caso di miscele (Capelli et al., 2013). Nel caso di soluzioni a composizione chimica non nota, si rende invece necessario l'utilizzo di un dato sperimentale che possa essere successivamente esteso al caso di emissione in campo aperto.

2.2.3. Fonti di imprecisione nel ricalcolo dell'Odour Emission Rate

L'equazione più comunemente utilizzata per il ricalcolo del SOER alle diverse velocità del vento, è una correlazione particolarmente pratica e di semplice applicazione. Da un'attenta analisi dei fenomeni che coinvolgono il processo di emissione di odore da sorgente areale passiva liquida, è però possibile notare che diversi aspetti in grado di influenzare notevolmente il valore di SOER vengono trascurati.

Alla base di questa considerazione vi è la constatazione che le condizioni fluidodinamiche del gas che lambisce la superficie della sorgente sono molto diverse all'interno della cappa rispetto a quelle del vento in campo aperto. Il flusso all'interno della Wind Tunnel, infatti, è mantenuto a velocità opportunamente selezionate e controllate e che, in riferimento alle indicazioni fornite da Capelli et al. (2009), vengono mantenute tali da operare con flusso di gas neutro in condizioni di moto laminare. Gli studi sulle condizioni micrometeorologiche dell'atmosfera (Pasquill e Smith, 1983) hanno invece dimostrato come in campo aperto sia possibile un'elevata variabilità della stabilità. In generale comunque si assume il moto del vento in campo aperto di tipo turbolento (Sutton, 1934; Kawamura e MacKay, 1987).

Analizzando le differenze tra emissione all'interno della Wind Tunnel e in campo aperto è inoltre importante sottolineare come la configurazione stessa della cappa possa influenzare l'emissione odorosa. All'interno della Wind Tunnel, infatti, il flusso di aria è confinato e libero di muoversi senza ostacoli soltanto nella direzione longitudinale: questo fatto determina l'inevitabile accumulo di sostanza evaporata nella fase bulk della cappa. In condizioni di campo aperto invece la situazione è molto diversa e il gradiente di concentrazione di odorante emesso risente in maniera trascurabile della sua concentrazione in fase bulk (Kawamura e MacKay, 1987).

Queste importanti differenze in termini di condizioni fluidodinamiche e di scambio materiale, unitamente ad altre considerazioni alla base dei modelli di volatilizzazione in campo aperto e sotto cappa (si veda il paragrafo 2.3), conducono quindi alla necessità di un nuovo modello di ricalcolo dell'Odour Emission Rate.

Nel corso dell'ultimo decennio alcuni studi hanno rivolto la propria attenzione a questa problematica, cercando di fornire una soluzione che consenta di ottenere un valore finale di emission rate che non sia affetto dalla forte approssimazione di considerare le condizioni di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel uguali a quelle in campo aperto. In particolare, Parker et al. (2010; 2013) hanno condotto due studi proponendo diversi tipi di approccio alla questione. Nel lavoro risalente al 2010, essi si sono occupati dello studio del fenomeno emissivo di composti organici volatili da sorgenti areali passive. A tal proposito essi hanno sviluppato due metodi di correzione dei valori di emissione ricavati dalle prove effettuate tramite Wind Tunnel. Il primo metodo consiste nell'associare alla velocità del flusso gassoso all'interno della Wind Tunnel un valore di velocità del vento in campo aperto alla quota di 10 m, cui corrisponde il medesimo valore di flusso emissivo. Per fare ciò gli autori considerano il profilo di velocità del flusso gassoso all'interno della Wind Tunnel e in campo aperto uguale e di tipo logaritmico (Ham, 2005). Tale profilo risulta funzione della rugosità della superficie emissiva considerata, come si può osservare in Figura 14, a titolo di esempio, per rugosità di 0.0001 m e 0.01m.

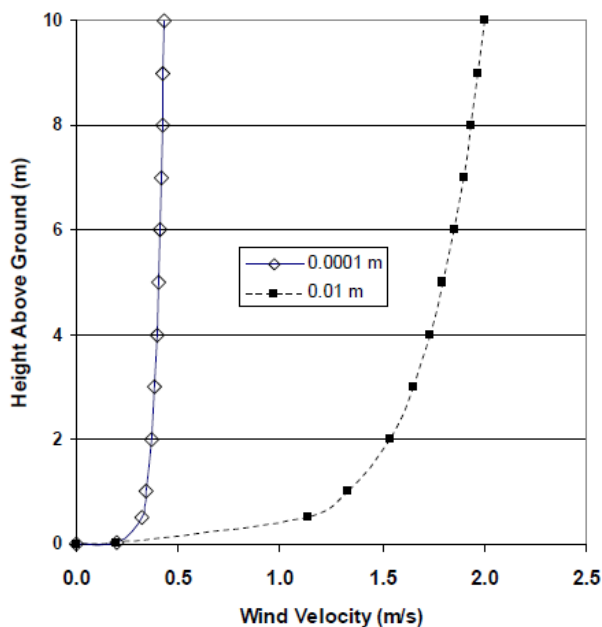


Figura 14: Profili di velocità del vento per rugosità superficiali pari a 0.0001 m e 0.01 m (Parker et al., 2010)

Parker et al. considerano la quota relativa alla velocità del flusso all'interno della Wind Tunnel pari all'altezza della cappa stessa. Tramite l'equazione seguente è possibile calcolare il corrispondente valore di velocità alla quota di 10 m:

$$u_{10} = u_{WT} \frac{\ln\left(\frac{z_2}{z_0}\right)}{\ln\left(\frac{z_1}{z_0}\right)}$$

in cui u_{10} = velocità del vento alla quota di 10 m [m/s]; u_{WT} = velocità del flusso gassoso all'interno della Wind Tunnel [m/s]; $z_2=10$ m; z_1 = altezza della Wind Tunnel [m]; z_0 = rugosità della superficie emissiva [m].

Essi ritengono quindi che u_{10} sia la velocità del vento che causerebbe un flusso emissivo pari a quello ottenuto sperimentalmente per un flusso gassoso all'interno della Wind Tunnel pari a u_{WT} . Un approccio di questo tipo ha però il limite di non considerare le differenze fluidodinamiche tra il flusso gassoso sotto cappa e quello in campo aperto. Per quanto riguarda il secondo metodo, esso consiste nel ricalcolare il valore di flusso emissivo, ottenuto ad una certa velocità del flusso gassoso nella Wind Tunnel, al valore di velocità del vento in campo aperto, utilizzando una correlazione di tipo lineare. Parker et al. sostengono infatti che la correlazione tra velocità del vento e flusso emissivo per la maggior parte dei composti organici volatili derivanti da attività di allevamento è di tipo lineare in un determinato range di velocità. Effettuato il campionamento e calcolato il valore di flusso emissivo associato alla velocità di gas neutro sotto cappa, è quindi necessario applicare una correlazione lineare precedentemente ricavata per una specifica classe di composti. Alla luce di quanto affermato da Parker et al., le difficoltà di applicazione di quest'ultimo metodo appaiono evidenti. La correlazione tra flusso emissivo e velocità del vento può infatti essere approssimata a lineare soltanto all'interno di un campo ristretto di velocità. A questo si aggiunge la problematica già discussa per il metodo precedente e riguardante la differenza tra le condizioni fluidodinamiche all'interno della Wind Tunnel e in campo aperto.

Nel lavoro del 2013, invece, Parker et al. propongono l'utilizzo di fattori correttivi denominati EFRCF (Evaporative Flux Ratio Correction Factors) che, moltiplicati al valore di flusso emissivo ricavato mediante campionamento con Wind Tunnel, forniscono una stima dell'emissione in campo aperto più precisa. Al fine di calcolare il valore del parametro EFRCF, durante il campionamento si pongono due capsule di Petri riempite di acqua, una all'interno e una all'esterno della Wind Tunnel nella zona di campionamento, andando a ricavare, trascorso un tempo standard, il rapporto tra i flussi evaporativi

del liquido all'interno delle due capsule. Tale rapporto corrisponde proprio al fattore EFRCF nelle condizioni di campionamento:

$$EFRCF = \frac{J_{out}}{J_{in}}$$

in cui J_{out} e J_{in} sono rispettivamente i flussi evaporativi di acqua fuori e dentro alla cappa [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$].

Nello studio effettuato da Parker et al., l'applicazione di questa metodologia ha portato a rendere confrontabili i valori di emissione ottenuti tramite campionamento con Flux Chamber e Wind Tunnel, a dimostrazione di un probabile perfezionamento della stima del reale valore di emissione. E' importante sottolineare che tali studi sono stati incentrati sulla stima dell'emissione di VOC e ammoniaca da sorgenti areali passive. Il discorso però, come visto nel capitolo introduttivo, può essere applicato direttamente anche alle emissioni odorose.



Figura 15: Flux Chamber e Wind Tunnel utilizzate da Parker et al. (2013)

Il limite all'applicabilità del metodo proposto da Parker et al. (2013) risiede nel fatto che il valore del fattore EFRCF è riferito alla specifica velocità del vento in campo aperto nel momento del campionamento. Il valore di flusso emissivo ricalcolato tramite moltiplicazione per tale fattore fornisce infatti una stima dell'emissione ad una specifica velocità del vento, non consentendo il ricalcolo in condizioni diverse, che potrebbero presentarsi in momenti diversi rispetto a quello del campionamento. A questo si aggiunge il fatto che lo studio considera come sostanza di riferimento per il calcolo del fattore EFRCF l'acqua, non dimostrando in alcun modo che il comportamento in termini di flusso emissivo dell'acqua sia lo stesso rispetto a quello dei composti emessi dalla sorgente areale considerata.

Un'altra possibilità al fine di ottenere una correlazione tra il dato di OER ottenuto nelle condizioni all'interno della Wind Tunnel e quello reale in campo aperto è quella di utilizzare un approccio basato sui modelli di volatilizzazione nelle specifiche condizioni fluidodinamiche dentro e fuori dalla cappa. In questo modo è possibile ottenere un'equazione in grado di correlare la velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel alla velocità del vento che, in campo aperto, provocherebbe il medesimo OER. Questo metodo verrà discusso maggiormente nel dettaglio nei successivi capitoli, poiché è quello adottato per il presente lavoro di tesi.

2.3. Modelli di volatilizzazione

L'analisi dei diversi modelli di volatilizzazione, sia per la situazione di emissione all'interno della Wind Tunnel sia per la situazione in campo aperto, è di fondamentale importanza al fine della creazione di una correlazione tra la velocità del gas neutro flussato sotto cappa e la velocità reale del vento, in modo da permettere di correlare il dato emissivo derivante dal campionamento sotto cappa alla reale emissione in campo aperto. E' pertanto opportuno selezionare, tra i modelli presenti in letteratura, quelli che meglio descrivano la situazione studiata.

Poiché non esistono nella letteratura scientifica modelli di volatilizzazione specifici per gli agenti odorigeni, sono state considerate le correlazioni riferite allo scambio materiale per composti specifici.

2.3.1. Analogia scambio termico/materiale di Chilton-Colburn

E' importante sottolineare che nella maggior parte delle trattazioni presenti in letteratura, lo studio dei coefficienti di scambio convettivo viene effettuata per quanto riguarda il fenomeno di scambio termico. A livello sperimentale è infatti molto più agevole valutare tali coefficienti, per mezzo di prove nelle quali gli effetti dello scambio termico possono essere determinati tramite semplice misura della temperatura (Incropera et al., 2007).

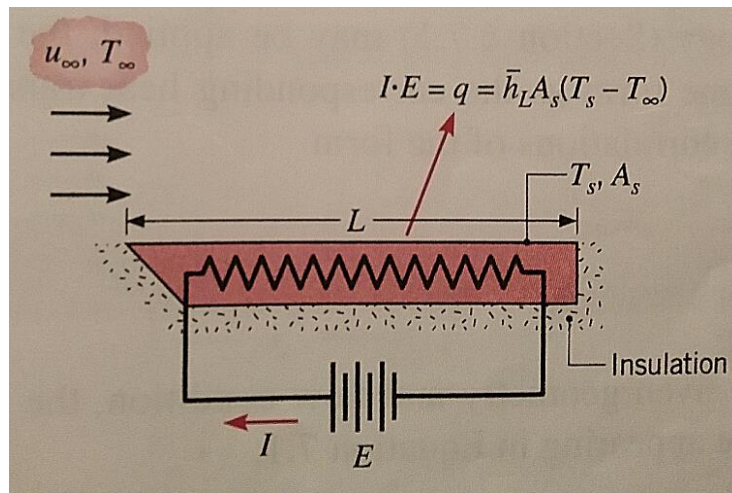


Figura 16: Rappresentazione schematica della prova sperimentale effettuata al fine di ricavare i coefficienti di scambio termico (Incropera et al., 2007)

Nel caso ad esempio della valutazione del coefficiente di scambio termico in condizioni di flusso che lambisce una lastra piana emissiva mantenuta a temperatura costante, è infatti possibile ricavare tale coefficiente effettuando la prova sperimentale schematizzata in Figura 16. Una lastra piana viene a tal proposito riscaldata tramite una resistenza, mentre un flusso di gas viene flussato al di sopra della lastra a velocità e temperatura note. Tramite la relazione seguente:

$$q = \bar{h}_L A (T_s - T_\infty)$$

è perciò possibile ricavare il coefficiente di scambio \bar{h}_L . Variando le condizioni operative sarà inoltre possibile valutare la dipendenza di tale coefficiente dalle diverse variabili in gioco.

Per passare dalle equazioni caratteristiche dello scambio termico a quelle riferite allo scambio materiale, si fa invece uso dell'analogia tra scambio termico e scambio materiale di Chilton-Colburn (Incropera et al., 2006). Tramite questa analogia è infatti possibile, a partire da un modello convettivo di scambio termico, ottenere il corrispondente modello riferito allo scambio materiale nelle medesime condizioni fluidodinamiche. A tal fine si fa riferimento alla relazione:

$$\frac{Nu}{Sh} = \left(\frac{Pr}{Sc}\right)^n$$

in cui: Nu e Pr sono rispettivamente il numero di Nusselt [-] e il numero di Prandtl [-], riferiti allo scambio termico per convezione; mentre Sh e Sc sono rispettivamente il numero di Sherwood [-] e il numero di Schmidt [-] riferiti allo scambio materiale; il coefficiente n è invece l'esponente della proporzionalità che lega Nu a Pr e Sh a Sc, secondo relazioni del tipo:

$$Nu \propto Pr^n$$

$$Sh \propto Sc^n$$

Applicando tale analogia è quindi possibile ottenere il valore del numero di Sherwood per semplice sostituzione, all'interno dell'equazione per il calcolo di Nusselt, del numero di Prandtl con il numero di Schmidt, mantenendo invariati gli altri termini.

I numeri adimensionali precedentemente riportati sono definiti come segue:

- Numero di Nusselt: esprime il rapporto tra il flusso di calore scambiato per convezione e il flusso di calore scambiato per conduzione.

$$Nu = \frac{h d}{k}$$

con: h= coefficiente convettivo di scambio termico [W/m²/K]; d= lunghezza caratteristica [m];
k= conducibilità termica [W/m/K].

- Numero di Prandtl: esprime il rapporto della diffusività cinematica rispetto alla diffusività termica.

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha}$$

con: ν = viscosità cinematica [m²/s]; α = diffusività termica [m²/s].

- Numero di Reynolds: esprime il rapporto tra le forze di inerzia e le forze viscosive.

$$Re = \frac{u d}{\nu}$$

con: u= velocità del flusso di gas [m/s], oltre alle grandezze già definite.

- Numero di Sherwood: rappresenta il rapporto tra trasferimento convettivo e diffusivo di massa:

$$Sh = \frac{K_c d}{D_i}$$

con: K_c= coefficiente convettivo di scambio materiale [m/s]; D_i= diffusività del composto evaporante in aria [m²/s].

- Numero di Schmidt: esprime il rapporto tra la diffusività cinematica e la diffusività di materia.

$$Sc = \frac{\nu}{D_i}$$

2.3.2. Modelli di volatilizzazione in campo aperto

Per quanto riguarda la modellazione del fenomeno emissivo da sorgenti areali liquide in campo aperto, sono presenti in letteratura diversi studi riguardanti per lo più il tema della sicurezza industriale. Tali modelli, infatti, vengono spesso utilizzati al fine della modellazione delle conseguenze dovute al rilascio accidentale di liquidi pericolosi e quindi alla determinazione del flusso evaporante dalla pozza venutasi a formare.

L'utilizzo di questi modelli, che portano alla determinazione di un flusso emissivo materiale, possono essere applicati anche in ambito odorigeno, mediante la correlazione esistente tra concentrazione di odore e concentrazione del composto odoroso espressa in termini di kg/m^3 che verrà esposta nel seguito.

E' importante sottolineare che il fenomeno emissivo da sorgente areale liquida è governato da due effetti: il primo è quello dovuto alla convezione naturale e governato dalla diffusività della sostanza evaporante nell'aria. Gli effetti di tale fenomeno sono dominanti in caso di assenza di vento, e vengono trattati nel dettaglio da Kelly-Zion et al. (2009): essi si sono a tal proposito occupati di determinare un modello di volatilizzazione per idrocarburi in condizioni di assenza di vento, proponendo una correlazione nella quale l'emissione è funzione della temperatura del liquido, della diffusività dei vapori in aria, della tensione di vapore del composto evaporante e della lunghezza del cammino diffusivo dell'evaporato.

Nel caso di evaporazione in ambiente aperto in presenza di vento, però, l'effetto convettivo naturale diventa trascurabile rispetto a quello della convezione forzata (Mackay and Matsugu, 1973). L'azione del vento che lambisce la superficie liquida diventa il parametro controllante del flusso emissivo della sostanza evaporante, mentre la forza motrice rimane la differenza tra la concentrazione della sostanza evaporante all'interfaccia gas-liquido e quella in atmosfera.

E' importante sottolineare come, nel corso degli anni, gli studi riguardanti i modelli di volatilizzazione in campo aperto si siano discostati dai relativi modelli derivanti dalla teoria classica dello scambio materiale da superficie piana (Perry, 1997), pur mantenendo una buona concordanza in termini di risultati numerici. Questo è dovuto alla necessità, al fine di una corretta modellazione del fenomeno emissivo in campo aperto, di considerare diversi fattori ambientali, che diversamente non verrebbero considerati. A tal proposito, Sutton (1934) ha effettuato una trattazione specifica, in grado di modellare la volatilizzazione di composti chimici in ambiente aperto. Nel corso degli anni diversi studi sono quindi partiti da tale trattazione, al fine di ottimizzare la formula per il calcolo del coefficiente di scambio.

L'equazione per il calcolo del coefficiente di scambio materiale da superficie piana in condizioni di convezione forzata turbolenta secondo la teoria classica è stata comunque riportata nel paragrafo 2.3.2.3 e può risultare utile per un confronto con i modelli sviluppati per l'emissione in campo aperto.

2.3.2.1. La trattazione di Sutton

La trattazione effettuata da Sutton (1934) parte dalla considerazione di fondo che, in un mezzo turbolento, i processi diffusivi di massa, calore e momento sono dominati dall'azione dei vortici generati dal vento. Tali vortici generano un processo continuo di rimescolamento che avviene lungo tutto il cammino del vortice stesso.

Partendo da un sistema rettangolare di assi, si considerano le componenti della velocità istantanea del vento (u, v, w) distribuite nelle direzioni degli assi x, y, z rispettivamente. Le velocità medie istantanee ($\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}$) possono quindi essere definite come segue:

$$\bar{u} = \frac{1}{T} \int_{t-\frac{1}{2}T}^{t+\frac{1}{2}T} u dt$$

$$\bar{v} = \frac{1}{T} \int_{t-\frac{1}{2}T}^{t+\frac{1}{2}T} v dt$$

$$\bar{w} = \frac{1}{T} \int_{t-\frac{1}{2}T}^{t+\frac{1}{2}T} w dt$$

in cui T = temperatura [K]; t = tempo [s].

Le velocità dei vortici (u', v', w') possono quindi essere espresse secondo le relazioni:

$$u = \bar{u} + u' \qquad v = \bar{v} + v' \qquad w = \bar{w} + w'$$

Si considera quindi che l'asse x sia quello posto lungo la direzione del vento, l'asse y quello nella direzione trasversale rispetto al vento, mentre l'asse z corrisponde alla direzione verticale. Si assume inoltre nella trattazione che, lungo l'asse z , non ci siano variazioni dell'orientazione del vento e che la velocità media lungo tale coordinata sia uguale a zero. Dalle precedenti assunzioni si ottengono quindi le seguenti semplificazioni:

$$\bar{v} = \bar{w} = 0$$

$$\bar{u}' = \bar{v}' = \bar{w}' = 0$$

in cui \bar{u}' , \bar{v}' , \bar{w}' sono le velocità medie dei vortici rispettivamente lungo le coordinate x, y, z.

Il moto lungo l'asse z è dovuto alla diffusione della sostanza evaporata negli strati superiori dell'atmosfera e pertanto l'effetto della velocità w' è responsabile del trasferimento dell'emissione E dallo strato di aria ad altezza z allo strato ad altezza z+1, secondo la:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\rho \overline{w'l} \frac{\partial E}{\partial z} \right) \partial z$$

in cui ρ corrisponde alla densità dell'aria [kg/m³].

Il termine $\rho \overline{w'l}$ ricopre invece il ruolo di coefficiente di scambio in fase gas. Lo scopo della trattazione sarà quindi quello di trovare una correlazione che permetta di ricavare $\rho \overline{w'l}$ in funzione della velocità media del vento \bar{u} e della quota z, in modo da rendere possibile l'integrazione dell'equazione di scambio e ottenere il valore di emissione E.

A tal fine viene definito il termine R_ξ , ovvero il coefficiente di correlazione tra la velocità di spostamento verticale associata ad una quantità di fluido evaporante al tempo t, e la velocità associata alla medesima quantità al tempo t+ ξ :

$$R_\xi = \frac{\overline{w'(t) w'(t + \xi)}}{\overline{w'^2}}$$

Il valore di R_ξ può essere ricondotto alla forma:

$$R_\xi = (\bar{u} \xi)^{-n}$$

in cui n è una costante positiva, funzione del grado di turbolenza del mezzo gassoso.

R_ξ può a questo punto essere integrato in modo da ricavare la distanza verticale X percorsa da una particella nel tempo T:

$$\overline{X^2} = 2 \overline{w'^2} \int_0^T \int_0^t R_\xi d\xi dt$$

da cui, risolvendo, si ottiene:

$$\overline{w'l} = \frac{v^n}{1-n} (\overline{w'^2} t_0)^{1-n}$$

A partire da questa correlazione, Sutton, avvalendosi della trattazione di Prandtl (Ewald et al., 1936) ha ottenuto il coefficiente di scambio di materia nella forma:

$$A = \overline{\rho w' l} = \frac{0.251^{1-n}}{1-n} \rho v^n \left(\left| \frac{\partial u}{\partial z} \right|^3 \left| \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right|^{-2} \right)^{1-n}$$

Tale coefficiente varia al variare della quota, poiché il profilo di velocità del vento segue un andamento che viene ben approssimato, ad eccezione delle immediate vicinanze della superficie emissiva, da un modello di tipo power law:

$$u_2 = u_1 \left(\frac{z_2}{z_1} \right)^{\frac{n}{2-n}}$$

in cui u_1 e u_2 sono rispettivamente le velocità del vento [m/s] alle quote z_1 e z_2 [m].

E' a questo punto necessario individuare un valore del coefficiente n che ben approssimi le reali condizioni in campo aperto. Da considerazioni di tipo meteorologico Sutton individua un range di valori attribuibili al parametro n compreso tra 0 e 1, in funzione della stabilità e della turbolenza nella bassa atmosfera.

Al fine di determinare un valore di riferimento per il parametro n , lo stesso Sutton si riconduce all'analogia tra flusso all'interno di tubazioni e effetto del vento in campo aperto. L'equazione che correla la velocità del flusso di un fluido all'interno di un tubo liscio per un ampio range di numeri di Reynolds alla distanza dalla superficie della condotta è (Ewald et al., 1936):

$$u_2 = u_1 \left(\frac{z_2}{z_1} \right)^{\frac{1}{7}}$$

Da essa, per analogia con la formula per il campo aperto, si ricava il valore di n , andando ad uguagliare gli esponenti delle correlazioni:

$$\frac{n}{2-n} = \frac{1}{7}$$

$$n = 0.25$$

A partire dalle considerazioni fin qui esposte, Sutton ricava quindi un'equazione differenziale alle derivate parziali rispetto alla variabile χ , ovvero la quantità di sostanza evaporata dalla superficie liquida in atmosfera. L'equazione per la diffusione del vapore dalla superficie è la seguente:

$$\rho \frac{D\chi}{Dt} = \frac{\partial}{\partial x} \left(A(x) \frac{\partial \chi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(A(y) \frac{\partial \chi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(A(z) \frac{\partial \chi}{\partial z} \right)$$

Considerando le ipotesi di atmosfera priva del composto evaporante al tempo 0, emissione soltanto nella direzione sottovento e raggiungimento della concentrazione di saturazione all'interfaccia gas-liquido, l'equazione precedente può essere risolta, ottenendo una correlazione del tipo:

$$\chi(x, z) = F \left[\frac{x}{x_0}, \left(\frac{\bar{u}^n}{ax_0} \right)^{\frac{1}{2}} z^{m+\frac{1}{2}} \right]$$

in cui a è una costante che dipende dalle costanti fisiche dell'atmosfera.

m invece corrisponde a:

$$m = \frac{n}{2-n}$$

Il valore dell'emissione rate (ER) può quindi essere ricavato, risolvendo la:

$$ER = \int_0^{\infty} \bar{u} z^m F \left[\frac{x}{x_0}, \left(\frac{\bar{u}^n}{ax_0} \right)^{\frac{1}{2}} z^{m+\frac{1}{2}} \right] dz$$

Risolvendo, si ottiene:

$$ER = K \frac{2-n}{\bar{u}^{2+n}} a^{\frac{2}{2+n}} x_0^{\frac{2}{2+n}}$$

in cui K è una costante di proporzionalità e x_0 è la lunghezza nella direzione sottovento della pozza di liquido.

In termini di emissione specifica (SER), ovvero il flusso emissivo per unità di superficie [kg/m²/s], si ottiene:

$$SER = K \frac{2-n}{\bar{u}^{2+n}} a^{\frac{2}{2+n}} x_0^{-\frac{n}{2+n}} = K \bar{u}^{0.78} a^{0.89} x_0^{-0.11}$$

Le successive trattazioni derivanti dalla modellazione di Sutton si proporranno quindi di valutare i valori di K e a che meglio rappresentino le reali condizioni in campo aperto.

2.3.2.2. Modelli derivanti dalla trattazione di Sutton

Tra i modelli sviluppati a partire dalla trattazione di Sutton al fine di descrivere la volatilizzazione di composti liquidi da superficie areale liquida, sicuramente uno dei più significativi è quello elaborato da Kawamura e MacKay (1987). Nella loro trattazione, essi hanno proposto un modello funzione

della velocità del vento ad una quota di 10 metri per individuare il flusso emissivo di composti liquidi volatili e non-bollenti alla temperatura ambiente. Gli esperimenti da essi svolti sono stati effettuati al fine di valutare sperimentalmente l'emissione di idrocarburi liquidi puri con numero di atomi di carbonio fino a C6, posti in un bacino areato di dimensioni costanti e con lunghezza caratteristica compresa tra 0.61m e 0.91m. I dati sperimentali hanno validato con buona approssimazione la formula semiempirica da essi proposta, la quale considera come stadio determinante del processo l'allontanamento da parte del vento del vapore presente all'interfaccia gas liquido, che altrimenti, in condizioni di calma di vento, raggiungerebbe la saturazione:

$$SER = K M_i \frac{Pv(T_{pool})}{RT_{pool}}$$

in cui K è un coefficiente di mass transfer [m/h] definito da Mackay e Matsugu (1973) a partire da prove effettuate sul cumene:

$$K = 0.029 u_{10}^{0.78} X^{-0.11} Sc^{-0.67}$$

in cui: SER= portata evaporante specifica [kg/m²/h]; M_i= massa molare del composto evaporante [kg/mol]; Pv(T_{pool})= tensione di vapore del liquido alla temperatura della superficie evaporante [Pa]; R= costante universale dei gas=8.31 [J/mol/K]; T_{pool}= temperatura della superficie evaporante [K]; u₁₀= velocità del vento [m/h] alla quota 10 m; X= lunghezza sottovento della pozza [m]; Sc= numero di Schmidt [-], che rappresenta il rapporto tra viscosità cinematica dell'aria (v_{aria}) e la diffusività dei vapori del composto considerato in aria (D_i).

Il valore di viscosità dell'aria può essere ricavato a partire da quello caratteristico alla temperatura di 30°C (Dixon, 2007). Tale valore può essere scalato alle diverse temperature per mezzo della formula di Sutherland (1893):

$$v = v_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{2.5} \frac{(T_0 + s)}{(T + s)}$$

in cui v= viscosità cinematica dell'aria alla temperatura T [m²/s]; s= 110 [K]; v₀= viscosità dell'aria a 30°C [m²/s]; T= temperatura considerata [K]; T₀= 303.15 [K].

Per quanto riguarda invece il calcolo della diffusività dei vapori del composto in aria è possibile fare uso della formula di Wilke e Lee (Prausnitz e O'Connell, 2007):

$$D_i = \frac{\left[3.03 - \left(\frac{0.98}{M_{AB}^{0.5}} \right) \right] * (10^{-3}) T^{\frac{3}{2}}}{P M_{AB}^{0.5} \sigma_{AB}^2 \Omega_D}$$

43

in cui D_i = coefficiente binario di diffusione [cm^2/s]; $M_{AB}= 2[(1/M_A) + 1/M_B]^{-1}$; M_A, M_B = masse molecolari del composto e dell'aria [g/mol]; T = temperatura considerata [K]; P = pressione [bar]; $\sigma_{AB}= (\sigma_A + \sigma_B)/2$; σ_A, σ_B = lunghezze caratteristiche di Lennard Jones per il composto e per l'aria= $1.18 V_b^{0.33}$; V_b = volume molare del liquido alla temperatura normale di ebollizione [cm^3/mol]; il coefficiente Ω_D , che corrisponde all'integrale collisionale per la diffusione, può invece essere ricavato tramite la relazione di Neufield et al. (Prausnitz, O'Connell, 2007):

$$\Omega_D = \frac{1.06036}{(T^*)^{0.15610}} + \frac{0.19300}{\exp(0.47635 T^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996 T^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411 T^*)}$$

in cui $T^*= T k/\varepsilon_{AB}$; $\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{\frac{1}{2}}$; $\varepsilon_A, \varepsilon_B$ = energie caratteristiche di Lennard-Jones del composto considerato e dell'aria, ricavate tramite la relazione:

$$\frac{\varepsilon_i}{k} = 1.15 T_b$$

in cui T_b = temperatura normale di bolla alla pressione atmosferica [K].

Per quanto riguarda l'aria si riportano i valori già tabulati $\sigma=3.62 \text{ \AA}$; $\varepsilon/k =97.0 \text{ K}$.

E' importante inoltre sottolineare che, nell'equazione per il calcolo dello Specific Emission Rate, il termine $\frac{Pv(T_{pool})}{RT_{pool}}$ corrisponde alla concentrazione di saturazione del composto evaporante all'interfaccia gas-liquido. Gli autori hanno invece ritenuto trascurabile la concentrazione di bulk in atmosfera del composto evaporato.

Il testo Methods for the calculation of physical effects (Committee for the prevention of disasters, 1992) riporta invece la relazione:

$$SER = 2 (10)^{-3} u_{10}^{0.78} X^{-0.11} \frac{M_i}{R T_{pool}} (Pv(T_{pool}) - P_{\infty})$$

In questa formula, oltre ai parametri già definiti, si ha P_{∞} = pressione parziale del composto a distanza infinita dalla superficie liquida [Pa], ritenuta trascurabile; u_{10} = velocità del vento alla quota di 10m, in questo caso espressa in [m/s].

Il parametro costante $2 (10)^{-3}$ che compare nella precedente relazione è frutto dei lavori di Pasquill (1942) e Clancey (1974), i cui risultati sono in ottimo accordo tra di loro. Tali risultati sono confermati anche dall'eccellente accordo tra i valori previsti dal modello contenente il parametro $2 (10)^{-3}$ e il coefficiente di scambio materiale determinato sperimentalmente per l'acrilonitrile.

I lavori di Pasquill e di Clancey hanno infatti condotto ad ottenere una formula per il calcolo del coefficiente di scambio materiale del tipo:

$$K = C z^{-\frac{n}{n+2}} u_z^{\frac{2-n}{2+n}} X^{-\frac{n}{2+n}}$$

in cui C è una costante dipendente da n; z è la quota alla quale viene considerata la velocità del vento [m]; u_z è invece la velocità del vento alla quota z [m/s].

Considerando $z = 10$ m, i due studi sopra considerati hanno portato all'ottenimento del medesimo valore del termine $C z^{-\frac{n}{n+2}}$, che potrà quindi essere ritenuto costante.

2.3.2.3. Modello di scambio materiale per convezione forzata turbolenta

Particolarmente funzionale ai fini della valutazione della consistenza dei modelli di volatilizzazione in campo aperto presi in considerazione è la correlazione derivante dalla teoria classica sulla convezione forzata turbolenta da lastra piana emissiva. Tale correlazione infatti, pur non considerando l'effetto di alcuni fattori ambientali quali ad esempio la stabilità dell'atmosfera e la quota alla quale viene rilevata la velocità del vento, può essere utilizzata a scopo di verifica dei modelli derivanti dalla trattazione di Sutton.

La formula utilizzata, corrispondente alla condizione fluidodinamica di moto turbolento completamente sviluppato, è la seguente (Perry, 1997):

$$Sh_{ave} = \frac{K_{ave} L}{D_i} = 0.0365 Re^{0.8}$$

in cui L è la lunghezza del tratto interessato dallo scambio materiale [m].

Tale equazione permette di calcolare direttamente il numero di Sherwood mediato sulla lunghezza considerata, mentre K_{ave} [m/s] corrisponde al relativo coefficiente di scambio materiale medio.

Esplicitando il valore di K_{ave} , si ottiene quindi:

$$K_{ave} = 0.0365 \frac{u_{10}^{0.8} D_i}{L^{0.2} \nu^{0.8}}$$

Applicando quindi la:

$$SER = K_{ave} M_i \frac{Pv(T_{pool})}{RT_{pool}}$$

sarà infine possibile calcolare il flusso emissivo specifico della pozza considerata.

2.3.3. Modelli di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel

Per quanto riguarda la modellazione del fenomeno di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel, è necessario rifarsi ai modelli di scambio materiale per convezione forzata presenti in letteratura. Tra questi modelli, quelli che sono stati ritenuti i più significativi al fine della descrizione della reale emissione sotto cappa sono quelli riferiti alle situazioni di singola e doppia superficie emissiva.

Per quanto riguarda le condizioni fluidodinamiche e di scambio materiale, sono state fatte le seguenti ipotesi, in seguito verificate nel capitolo 4, valide per le condizioni operative alle quali Capelli et al. (2009) consigliano di operare:

- Moto laminare con strato limite fluidodinamico completamente sviluppato;
- Strato limite di scambio materiale non completamente sviluppato.

Anche le prove sperimentali condotte nell'ambito di questo studio, sono infatti svolte seguendo tali indicazioni.

2.3.3.1. Modello per singola superficie emissiva

Il primo modello preso in considerazione è quello secondo il quale la situazione all'interno della Wind Tunnel può essere approssimata da una singola superficie emissiva e la trattazione è basata sulla teoria dello strato limite di Prandtl (Dente e Ranzi, 1995).

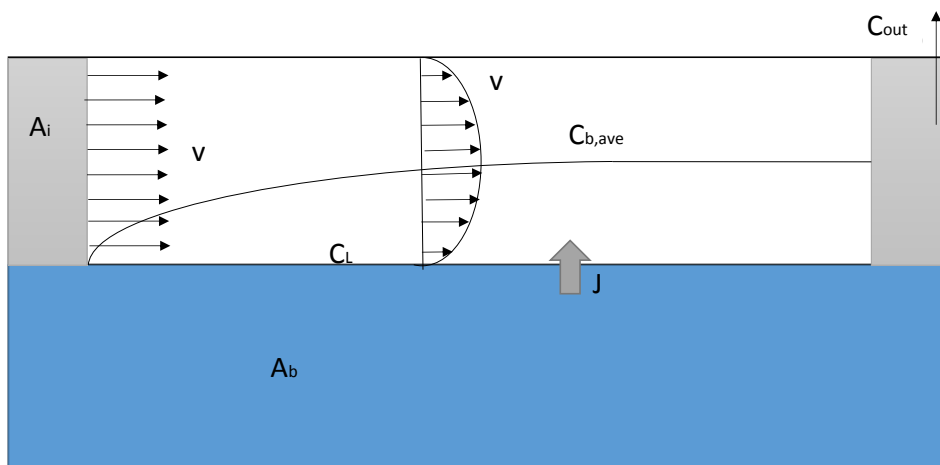


Figura 17: Rappresentazione schematica del modello emissivo da singola lastra piana

Tale modello è attualmente il più utilizzato in letteratura scientifica (Capelli et al., 2009; Bliss et al., 1995) e individua come contributo predominante allo scambio di materia tra superficie del liquido e fase gas il movimento dell'aria sovrastante la superficie stessa (trasferimento di massa convettivo), piuttosto che la diffusione chimica.

Al fine di determinare il coefficiente di scambio convettivo, è necessario considerare la correlazione riferita allo scambio termico convettivo da singola lastra piana (Incropera et al., 2007):

$$Nu = 0.332 Re^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{3}} \quad Pr > 0.6$$

Applicando l'analogia scambio termico-materiale è quindi possibile ottenere l'analoga correlazione per lo scambio materiale:

$$Sh = 0.332 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}} \quad Sc > 0.6$$

Al fine di ricavare il coefficiente convettivo di scambio materiale locale, si ottiene:

$$Sh = \frac{K_c^{loc} x}{D_i} = 0.332 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}}$$

$$K_c^{loc} = \frac{0.332 D_i}{x} Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}} = 0.332 \left(\frac{D_i^4}{x^3 \nu} \right)^{\frac{1}{6}} u_{WT}^{1/2}$$

in cui x [m] corrisponde alla lunghezza del tratto di superficie al quale si vuole ricavare il coefficiente K_c^{loc} ; u_{WT} = velocità del flusso di aria all'interno della Wind Tunnel [m/s].

Integrando l'equazione riferita al coefficiente di scambio locale tra la lunghezza 0 m e la lunghezza della cappa e dividendo per la lunghezza stessa della Wind Tunnel, si ottiene il valore di K_c medio caratteristico della reale situazione all'interno della cappa:

$$K_{c,ave} = \frac{1}{L_{WT}} \int_0^{L_{WT}} K_c^{loc} dx = \frac{1}{L_{WT}} \int_0^{L_{WT}} 0.332 \left(\frac{D_i^4}{x^3 \nu} \right)^{\frac{1}{6}} u_{WT}^{1/2} dx$$

da cui:

$$K_{c,ave} = 0.664 \left(\frac{D_i^4}{L_{WT}^3 \nu} \right)^{\frac{1}{6}} u_{WT}^{1/2}$$

in cui L_{WT} = lunghezza della Wind Tunnel [m].

E' a questo punto necessario, a partire dal coefficiente di scambio materiale, ricavare il valore previsto di concentrazione della sostanza evaporante nel gas in uscita dalla Wind Tunnel; a partire da tale valore sarà quindi possibile ricavare il flusso emissivo.

Si sfrutta quindi il seguente bilancio, riferito al gas flussato all'interno della cappa tra ingresso e uscita dalla Wind Tunnel:

$$Q C_{out} = Q C_{in} + J A = Q C_{in} + K_{c,ave} (C_i - C_B) A$$

in cui Q= portata di aria neutra flussata all'interno della Wind Tunnel [m³/s]; C_{out}= concentrazione di composto evaporato in uscita dalla cappa [mol/m³]; C_{in}= concentrazione di composto evaporante in ingresso (se l'aria in ingresso è neutra tale valore è uguale a 0) [mol/m³]; J= flusso specifico evaporante [mol/m²/s]; K_{c, ave}= coefficiente di trasferimento materiale [m/s]; A= area di base della Wind Tunnel, attraverso la quale avviene l'evaporazione dalla superficie liquida; C_i= concentrazione di composto evaporante all'interfaccia gas-liquido [mol/m³]; C_B= concentrazione del composto evaporante nella fase bulk [mol/m³].

La concentrazione di composto evaporante all'interfaccia, nel caso di superficie liquida emissiva composta da una sostanza pura, può essere calcolata secondo la:

$$C_i = \frac{P_v(T)}{R T}$$

in cui P_v(T) [Pa] corrisponde alla tensione di vapore del composto alla temperatura della superficie liquida.

Nel caso in cui il composto sia presente in soluzione diluita, il valore di C_i può essere calcolato facendo uso della costante di Henry, secondo la (Capelli et al., 2009; Bliss et al., 2012):

$$C_i = \frac{H x_i}{R T}$$

con: H= costante di Henry [Pa]; x_i= frazione molare del composto nella soluzione emissiva.

La costante di Henry può essere calcolata, per un composto (composto 2) disciolto in acqua (composto 1) alla temperatura di 25°C, secondo la formula di Sherman (Poling, Prausnitz e O'Connell, 2007):

$$\ln H_{2,1} = -0.536 \log L_2^{16} - 5.508 \pi_2^{*H} - 8.251 \alpha_2^H - 10.54 \beta_2^H - 1.598 \left[\ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{0.75} + 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{0.75} \right] + 16.10$$

in cui L^{16} corrisponde al coefficiente di partizione esadecano-aria; V_2 e V_1 sono rispettivamente i volumi molali del composto disciolto e dell'acqua; π^{*H} , α^H , β^H sono coefficienti caratteristici del composto considerato che, insieme ai valori di L^{16} e V_i , sono tabulati per un gran numero di composti.

Al fine di calcolare la costante di Henry a diverse temperature si applica la relazione:

$$H(T) = H^\theta e^{\frac{-\Delta_{sol}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\theta} \right)}$$

in cui H^θ è la costante di Henry calcolata alla temperatura di 25°C; $T^\theta = 298\text{K}$; il termine $\Delta_{sol}H$ corrisponde all'entalpia di dissoluzione [$\text{Pa m}^3/\text{mol}$].

I valori del termine $\frac{\Delta_{sol}H}{R}$ sono tabulati per un elevato numero di composti nell'articolo di Sander (2015).

Ritornando al bilancio materiale tra ingresso e uscita dalla Wind Tunnel, il valore di C_B , corrispondente alla concentrazione di composto evaporante nella fase gas all'interno della Wind Tunnel, può essere approssimato come media tra la concentrazione di tale sostanza nell'aria in ingresso e in uscita:

$$C_B = \frac{C_{in} + C_{out}}{2}$$

Considerando il valore di C_{in} uguale a 0 nelle condizioni di normale utilizzo della Wind Tunnel, si ottiene, rielaborando il bilancio tra ingresso e uscita, la formula per il calcolo della concentrazione del composto nel gas in uscita dalla cappa:

$$C_{out} = \frac{K_c C_i A}{\left(Q + \frac{K_c A}{2} \right)}$$

Da essa è quindi possibile ricavare la formula per il calcolo dello Specific Emission Rate:

$$SER = \frac{C_{out} Q M_i}{A}$$

in cui M_i è la massa molare del composto evaporante [kg/mol].

2.3.3.2. Modello per doppia superficie emissiva

Al fine di individuare il modello di volatilizzazione che meglio descriva la reale situazione emissiva all'interno della Wind Tunnel, è stato considerato anche il modello riferito allo scambio materiale da due superfici emissive parallele mediante convezione forzata in condizioni di moto laminare completamente sviluppato e strato limite materiale non completamente sviluppato.

Sebbene nella reale condizione sotto cappa l'emissione avvenga soltanto per mezzo di un'unica superficie, si è ritenuto importante considerare questo modello, poiché a livello fluidodinamico tiene in considerazione la presenza di una superficie al di sopra della superficie emissiva.

Le condizioni fluidodinamiche che possono venirsi a creare tra le due superfici parallele possono essere schematizzate nella seguente figura:

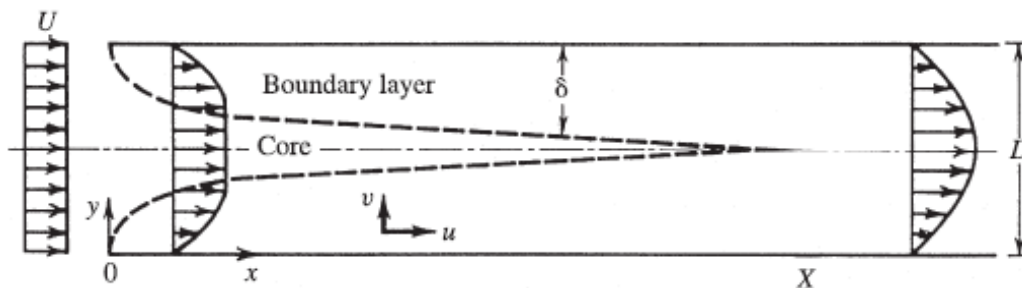


Figura 18: Rappresentazione schematica dello sviluppo dello strato limite fluidodinamico tra due lastre parallele

in cui si possono notare le differenze fluidodinamiche tra regione di ingresso e zona con moto laminare completamente sviluppato. Come per il caso di singola lastra piana, anche in questo caso le assunzioni fatte sulla fluidodinamica all'interno della Wind Tunnel verranno verificate nel capitolo 4.

Assumendo quindi di considerare condizioni di moto laminare completamente sviluppato, si consideri la seguente figura, utile ai fini della modellazione del fenomeno di volatilizzazione:

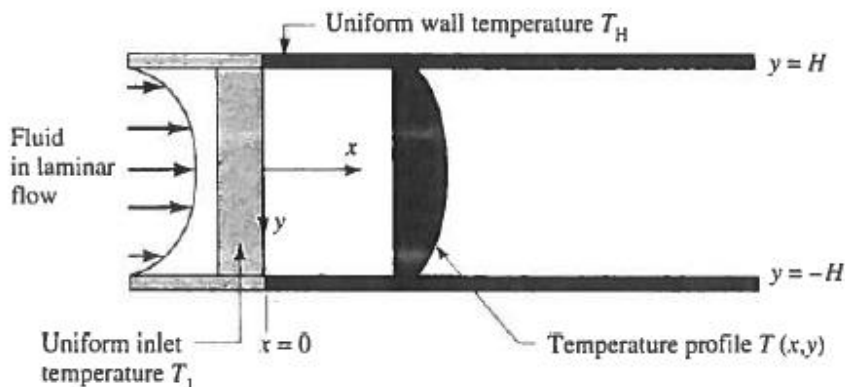


Figura 19: Schematizzazione della fluidodinamica nel modello per doppia superficie emissiva

Come si può notare, anche in questo caso si farà riferimento alla trattazione riguardante lo scambio termico, da cui però, applicando l'analogia di Chilton-Colburn, sarà in seguito possibile ricavare il coefficiente di scambio materiale (Incropera et al., 2006). Si consideri a tal proposito una lastra orizzontale a temperatura costante T_H che scambia calore con un flusso gassoso laminare che lambisce parallelamente la sua superficie e che si trova alla temperatura iniziale T_1 .

Avendo considerato condizioni di strato limite materiale (e quindi termico) non sviluppato, si assuma che il gradiente di temperatura tra gas e lastra emissiva sia confinato in una regione sufficientemente vicina alla superficie calda. Questo permette di approssimare il profilo di velocità ad una funzione lineare rispetto a y .

L'equazione che descrive il profilo di velocità del gas in condizioni di flusso laminare tra due lastre piane parallele è la seguente (Shah e London, 1978):

$$u(y) = \frac{3}{2}U \left[1 - \left(\frac{y}{H}\right)^2 \right]$$

in cui U = velocità media del gas [m/s]; y = posizione rispetto al profilo di velocità; H = semidistanza tra le due lastre emissive [m].

Il flusso volumetrico di gas è invece ricavato tramite la:

$$Q_w = 2H U$$

Assumendo il profilo di velocità e di scambio termico bidimensionale, si ottiene il seguente bilancio convettivo di energia nella regione $[-H; H]$, che in condizioni stazionarie assume la forma:

$$u(y) \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right)$$

La quantità di calore scambiato per conduzione (cioè il termine $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$) è generalmente molto minore rispetto a quella scambiata per effetto convettivo. Per questo l'equazione precedente può essere semplificata, ottenendo:

$$u(y) \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}$$

con le seguenti condizioni al contorno:

- $T = T_1$ per $x = 0$; per ogni y
- $T = T_H$ per $y = 0$ per ogni $x \geq 0$

Si noti che la coordinata y è stata modificata rispetto alla Figura 19, associando la superficie della lastra emissiva inferiore al valore di $y=0$, mentre la quota $y=H$ corrisponderà alla zona intermedia tra le due lastre parallele.

Al fine di ottenere una terza condizione al contorno, si assuma che lo strato limite di scambio termico abbia spessore piccolo rispetto alla distanza tra le due superfici emissive, e quindi che si possa ritenere il profilo di velocità lineare nella zona in cui avviene lo scambio termico. Per questo motivo possiamo riscrivere il bilancio nella forma:

$$\beta y \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}$$

in cui β è il gradiente di velocità in $y=0$.

Dalla linearizzazione del profilo di velocità, si ottiene quindi il valore di β :

$$\beta = \frac{3U}{H}$$

La terza condizione al contorno può quindi essere espressa come:

- $T = T_1$ per $y = \infty$

L'equazione differenziale può a questo punto essere risolta tramite metodo della combinazione delle variabili, da cui si ottiene la temperatura adimensionale Θ :

$$\theta = 1 - \frac{\int_{\eta}^{\infty} \exp(-\eta^3) d\eta}{\int_0^{\infty} \exp(-\eta^3) d\eta} = \frac{T - T_H}{T_1 - T_H}$$

in cui η è un parametro che raccoglie le variabili spaziali:

$$\eta = y \left(\frac{\beta}{9 \alpha x} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Si noti che il termine $\int_0^{\infty} \exp(-\eta^3) d\eta$ è un numero puro, che nel caso considerato è definito come:

$$\int_0^{\infty} \exp(-\eta^3) d\eta = \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) = 0.893$$

Impostando l'equazione del flusso di calore lungo la superficie emissiva ($y=0$), si ottiene:

$$q_y(x) = -k \frac{\partial T}{\partial y} = k (T_H - T_1) \frac{\left(\frac{\beta}{9 \alpha x}\right)^{\frac{1}{3}}}{0.893}$$

Risolvendo per unità di larghezza, si ottiene un coefficiente di scambio termico locale espresso dalla:

$$h(x) = \frac{q_y(x)}{T_H - T_1} = k \frac{\left(\frac{\beta}{9 \alpha x}\right)^{\frac{1}{3}}}{0.893}$$

Volendo ricavare il corrispondente coefficiente di scambio termico medio tra $x=0$ e $x=L$, è necessario integrare $h(x)$ tra 0 m e la lunghezza della Wind Tunnel:

$$h_L = \int_0^{L_{WT}} h(x) dx = \int_0^{L_{WT}} k \frac{\left(\frac{\beta}{9 \alpha x}\right)^{\frac{1}{3}}}{0.893} dx = \frac{3k}{2 \Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \left(\frac{\beta}{9 \alpha L}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Si ricava quindi il numero di Nusselt medio:

$$Nu = \frac{4 h_L H}{k} = 4.425 \left(Re Pr \frac{H}{4L} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Applicando l'analogia di Chilton-Colburn, si ottiene il numero di Sherwood per lo scambio materiale:

$$Sh = 4.425 \left(Re Sc \frac{H}{4L} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{4 K_c H}{Di}$$

da cui si ricava:

$$K_{c,ave} = 1.40 \frac{D_i^{\frac{2}{3}} u_{WT}^{\frac{1}{3}}}{L^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{3}}}$$

in cui h = altezza della Wind Tunnel.

Seguendo gli stessi passaggi già visti nel paragrafo precedente, sarà a questo punto possibile ricavare i valori di concentrazione del composto nel gas in uscita dalla Wind Tunnel e il flusso emissivo specifico, sfruttando le:

$$C_{out} = \frac{K_c C_i A}{\left(Q + \frac{K_c A}{2}\right)}$$

$$SER = \frac{C_{out} Q M_i}{A}$$

3. MATERIALI E METODI

3.1. Scopo delle prove sperimentali

Come introdotto nel capitolo 1, l'obiettivo del presente lavoro di tesi è quello di studiare i fenomeni di volatilizzazione che avvengono all'interno della Wind Tunnel, con lo scopo di poter correlare i dati derivanti da campionamento mediante Wind Tunnel alla effettiva emissione in campo aperto. A tale scopo, in particolare, si è cercato di ottenere un'equazione in grado di correlare la velocità del gas neutro flussato all'interno della Wind Tunnel alla velocità del vento in campo aperto rilevata alla quota di 10 m in grado di causare lo stesso Odour Emission Rate. Per fare ciò è quindi necessario individuare i modelli di volatilizzazione, sia per quanto riguarda l'emissione sotto cappa che per quella in campo aperto, che siano in grado di descrivere con esattezza le reali condizioni di emissione in queste due situazioni.

La scelta del modello di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel richiede particolare attenzione, poiché in letteratura non sono presenti modelli specificamente sviluppati per descrivere il fenomeno emissivo in tali condizioni. Per questo motivo si fa uso dei modelli derivanti dalla teoria classica di scambio materiale in condizioni di convezione forzata riportati nel paragrafo 2.3.3. Come verrà discusso dettagliatamente nel seguito, a causa della particolare conformazione della Wind Tunnel, non è possibile trovare nei modelli derivanti dalla teoria classica una correlazione che descriva perfettamente il fenomeno emissivo nelle reali condizioni fluidodinamiche sotto cappa. I modelli di volatilizzazione considerati nel presente lavoro si riferiscono infatti a condizioni di scambio materiale analoghe a quelle presenti all'interno della Wind Tunnel, ma che sotto certi aspetti si discostano dalle reali condizioni emissive. Per tale motivo, scopo delle prove sperimentali è anche quello di ottimizzare i parametri dei coefficienti di scambio materiale considerati, al fine di adattarli ad un utilizzo ottimale nel caso di volatilizzazione all'interno di una Wind Tunnel.

Lo scopo delle prove sperimentali effettuate è quindi quello di riprodurre in laboratorio le reali condizioni emissive che si verificano durante un prelievo su campo da sorgente areale liquida. Per fare ciò sono state effettuate due serie di prove, utilizzando due composti liquidi puri di riferimento (acetone e butanone) opportunamente selezionati. Ciascuna delle due sostanze è stata posta all'interno della Wind Tunnel secondo le modalità che verranno dettagliatamente descritte nel seguito e, flussando all'interno della cappa aria neutra da bombola a diverse velocità, i campioni gassosi in uscita sono stati analizzati per mezzo di un gascromatografo, con cui sono state misurate le concentrazioni in termini molari della sostanza di riferimento registrate. Si noti che il range entro cui sono state scelte le velocità del flusso di gas sono in accordo con le direttive fornite da Capelli et al. (2009) al fine dell'ottenimento di condizioni fluidodinamiche di moto laminare completamente sviluppato.

I dati di concentrazione ottenuti tramite le prove sperimentali sono stati in seguito tabulati e confrontati con i rispettivi valori di concentrazione ottenuti per mezzo dei modelli teorici calcolati nelle medesime condizioni. Tramite tale confronto è possibile individuare quale tra i modelli considerati descriva con maggiore precisione il fenomeno emissivo all'interno della Wind Tunnel. Sulla base di queste considerazioni è stato possibile proporre una modifica ai coefficienti numerici di proporzionalità presenti all'interno delle equazioni dei coefficienti di scambio materiale in modo tale da adattarli alla reale situazione emissiva sotto cappa.

E' necessario a questo punto fare due importanti precisazioni riguardo alcune scelte operative che per necessità si discostano dalle consuete condizioni di campionamento sul campo, ma che, come si vedrà, non incidono sul risultato ottenuto, permettendo di estendere i risultati sperimentali alle reali condizioni di prelievo senza introdurre errori o approssimazioni. La prima riguarda la scelta di operare facendo uso di composti puri, mentre la seconda precisazione è relativa alla scelta di analizzare il campione in uscita dalla Wind Tunnel per mezzo di analisi chimica e non olfattometrica.

Per quanto riguarda la scelta di operare con composti di riferimento puri, si nota che le sorgenti areali liquide responsabili di emissioni odorigene, caratteristiche per esempio delle attività agricole o industriali, sono generalmente costituite da miscele anche molto complesse di composti volatili odorigeni in soluzione acquosa in proporzioni non definite. Le azioni odorigene di tali composti, inoltre, non sono cumulative e quindi la concentrazione di odore risultante (e quindi il relativo SOER) non può essere ricavata per semplice somma delle concentrazioni di odore attribuibili ai singoli composti. Nasce quindi da queste considerazioni la necessità di fare uso di composti puri in fase sperimentale, le cui caratteristiche chimico-fisiche sono facilmente ricavabili ed utilizzabili nei modelli di volatilizzazione ai fini del calcolo dei valori di concentrazione previsti in uscita. In questo

modo è possibile effettuare un confronto tra dato sperimentale e previsione calcolata, senza introdurre approssimazioni di alcun tipo. Inoltre, tale scelta è legata anche al fatto che, volendo applicare i modelli di volatilizzazione da pozza in campo aperto per stabilire la correlazione fra ciò che accade nella Wind Tunnel e all'esterno, tali modelli sono stati sviluppati per pozze di composti puri. Osservando le equazioni per il calcolo della concentrazione di composto liquido volatile all'interfaccia gas-liquido, rispettivamente nelle condizioni di sostanza liquida pura e in miscela gassosa, si può inoltre constatare che tali valori di concentrazione hanno lo stesso significato fisico all'interno del bilancio materiale tra ingresso e uscita dalla Wind Tunnel. Per questo motivo è possibile lavorare sia facendo uso di composti puri che di soluzioni diluite, a patto di utilizzare la corretta correlazione per il calcolo della concentrazione di composto all'interfaccia gas-liquido.

$$C_{i,puro} = \frac{P_V(T)}{R T}$$

$$C_{i,dil} = \frac{H x_i}{R T}$$

La scelta di analizzare i campioni di gas prelevati in uscita dalla Wind Tunnel mediante analisi chimica con gascromatografo è anch'essa dovuta alla necessità di poter confrontare il risultato sperimentale con il valore di concentrazione calcolato mediante i modelli di volatilizzazione. Il dato sperimentale ottenuto sarà quindi una misura di concentrazione del composto evaporato in uscita dalla Wind Tunnel, espresso in termini di parti per milione. La Soglia Olfattiva è infatti stabilita soltanto per alcuni composti chimici puri e per questo motivo sarebbe difficoltosa la conversione del valore di concentrazione in uscita dalla cappa prevista tramite i modelli teorici, con rischio di ottenere risultati imprecisi.

L'utilizzo di una tecnica di analisi chimica del campione prelevato dalla Wind Tunnel risulta quindi il metodo più appropriato ai fini del confronto che si vuole effettuare. Come si può infatti notare dalla relazione esistente tra concentrazione in termini molari e concentrazione odorosa nel seguito riportata (Capelli et al., 2009), il confronto tra risultato sperimentale e previsione dei modelli di volatilizzazione può essere effettuato indistintamente in termini di concentrazione molare e concentrazione odorigena:

$$C_{od} = C_{mol} \frac{M_i}{Soglia\ Olfattiva}$$

in cui C_{od} = concentrazione di odore [ou/m³]; M_i = massa molare del composto analizzato [kg/mol]; Soglia Olfattiva espressa in termini di [kg/ou].

3.2. La strumentazione utilizzata

3.2.1. La Wind Tunnel

La Wind Tunnel utilizzata al fine dello svolgimento delle prove sperimentali è del tipo elaborato dal Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano, secondo le indicazioni fornite dalla normativa EN 13725:2003. La particolare conformazione della cappa, che verrà nel seguito dettagliatamente descritta, consente di ottenere condizioni ottimali del flusso di aria neutra insufflata al suo interno. L'obiettivo è infatti quello di ottenere, in fase di campionamento, un flusso laminare completamente sviluppato di gas neutro che lambisce la superficie liquida emissiva.



Figura 20: Wind Tunnel elaborata presso il laboratorio olfattometrico del Politecnico di Milano

Come è possibile osservare in Figura 20, la Wind Tunnel è costituita da due componenti principali: la cappa vera e propria, realizzata in PVC, all'interno della quale avviene il flussaggio dell'aria e alla cui uscita viene effettuato il campionamento, e il sistema di galleggianti posizionati lateralmente, in grado di garantire il galleggiamento della struttura nel caso di campionamento da sorgente areale liquida.

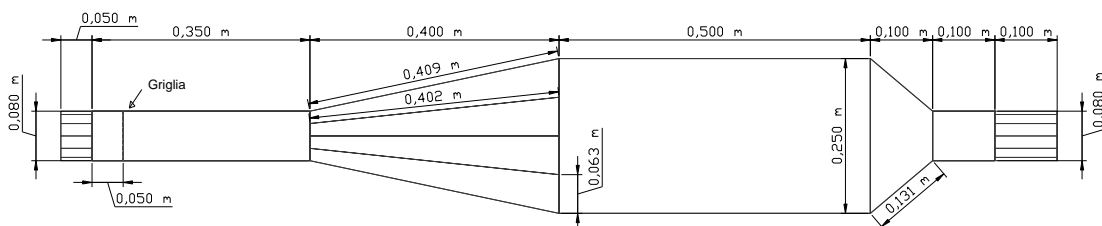


Figura 21: Schema con dimensioni della Wind Tunnel utilizzata

L'ingresso dell'aria flussata all'interno della Wind Tunnel avviene per mezzo di un condotto al quale è applicato un tappo di chiusura. Al centro di tale tappo è presente una valvola di imbocco del diametro di 8mm, alla quale può essere agganciato il tubo di immissione gas. Il condotto di ingresso è di sezione circolare nel primo tratto, con lunghezza di 50 mm e diametro di 80 mm, e sezione quadrata nel secondo, di lunghezza 350 mm lato di 80 mm, per permettere l'inserimento del gas nel divergente senza la formazione di ulteriori turbolenze.

Il divergente ha lunghezza pari a 400 mm e si sviluppa orizzontalmente passando da una sezione quadrata di 80 mm x 80 mm ad una rettangolare di 250 mm x 80 mm, mantenendo un'altezza costante (pari a 80 mm). All'interno di tale divergente sono posizionate tre alette che hanno la funzione di deflettere il fluido in ingresso, in modo da uniformarlo e renderlo parallelo alla superficie da campionare.

La lunghezza e la larghezza del corpo centrale della cappa sono rispettivamente di 500 mm x 250 mm. L'altezza rimane invece uguale a quella del condotto di ingresso e del divergente (80 mm). Solo in questo tratto la superficie di base della Wind Tunnel è aperta e quindi libera di esporre la superficie liquida sopra la quale è posizionata al flusso di aria neutra flussata sotto cappa. Al di sotto del corpo centrale è posto un bordo dell'altezza di 50 mm su tutto il perimetro, che funge da bordo di contenimento nel caso di leggere instabilità della cappa sulla superficie da campionare.

Il convergente di uscita del flusso permette il passaggio da una sezione rettangolare di 250 mm x 80 mm ad una sezione quadrata di 80 mm x 80 mm. La brusca convergenza del flusso di aria in uscita dal corpo centrale della cappa ne provoca una miscelazione che consente di uniformare la concentrazione di odore.

Il condotto di uscita ha dimensioni abbastanza ridotte al fine di minimizzare l'ingombro del sistema di campionamento. In uscita infatti non vi è la necessità di mantenere i filetti fluidi omogenei o paralleli tra loro, al contrario è auspicabile una situazione di turbolenza e di perfetta miscelazione dell'aria uscente. La lunghezza del convergente in uscita è pari a 100 mm, mentre il condotto di uscita è di sezione quadrata nel primo tratto lungo 100 mm e di sezione circolare nell'ultimo tratto, lungo anch'esso 100 mm. Il tutto è serrato nuovamente da un tappo delle medesime dimensioni di quello presente in ingresso, dalla cui valvola centrale si ha lo sbocco del gas.

Al fine delle prove sperimentali che sono state condotte in laboratorio, si sono rese necessarie alcune modifiche alla struttura originale della Wind Tunnel. In particolare, poiché l'acetone e il butanone, composti utilizzati come sostanze liquide emissive di prova, non sono compatibili con il materiale di

costruzione della cappa, il quale per immersione diretta in tali sostanze verrebbe chimicamente intaccato, è stata usata come contenitore del liquido una vasca in polietilene, appositamente realizzata in modo da poter essere posizionata all'interno del bordo di base della sezione centrale della Wind Tunnel, aderendo perfettamente ad essa. Così facendo è stato quindi possibile preservare l'integrità della struttura della cappa e garantire un buon grado di isolamento tra la zona emissiva e l'esterno (Figura 23).

Poiché nelle condizioni sperimentali alle quali si è operato la Wind Tunnel non necessita dei galleggianti laterali, essi sono stati rimossi e i fori di aggancio alla cappa serrati tramite nastro isolante.



Figura 22: Wind Tunnel in seguito alla rimozione dei galleggianti



Figura 23: Wind Tunnel con vasca interna in polietilene

Il fatto di operare in condizioni in cui la superficie emissiva è confinata all'interno della Wind Tunnel, ha reso necessari altri accorgimenti, con lo scopo di minimizzare le dispersioni nell'ambiente esterno, le quali avrebbero potuto condurre ad una diminuzione del dato di concentrazione in uscita. La differenza sostanziale tra le condizioni sperimentali utilizzate e le reali condizioni di prelievo in campo aperto riguardano proprio il fatto che, nei prelievi su campo da sorgente areale liquida, il bordo di contenimento situato alla base della cappa è completamente immerso all'interno del liquido

campionato e ciò determina una perfetta tenuta rispetto alle dispersioni del flusso di gas neutro. In fase sperimentale si è invece osservato che anche piccoli interstizi tra struttura di base della Wind Tunnel e vasca interna in polietilene conducono a dispersioni di gas inaccettabili ai fini della prova. Per risolvere questo inconveniente, sono quindi stati presi due ulteriori accorgimenti: per prima cosa si è provveduto a sigillare mediante nastro isolante ogni raccordo presente nella struttura della Wind Tunnel, ed in particolare il raccordo di base tra la struttura della cappa e la vasca interna in polietilene; in secondo luogo il tappo di uscita è stato rimosso, poiché esso, avendo una valvola di prelievo circolare di piccolo diametro, avrebbe introdotto una perdita di carico non trascurabile. Le modalità tramite le quali è stata effettuata la verifica di tenuta alle dispersioni della Wind Tunnel verranno approfondite nel corso del paragrafo 3.4.1.

Un altro importante aspetto che è stato necessario ottimizzare in seguito alla rimozione del tappo di uscita è stato quello di porsi in condizioni di flusso uniforme in uscita dalla Wind Tunnel, in modo da ottenere un flusso di gas prelevato che non sia influenzato da vortici e infiltrazioni di gas dall'esterno. Si è infatti notato che, essendo la sezione di sbocco senza tappo di grande diametro, un prelievo diretto tramite siringa per gas-cromatografo da tale punto porterebbe alla raccolta di un campione non omogeneo e influenzabile da fattori esterni. Al termine della sezione di uscita è stato quindi applicato un tubo in polietilene con medesimo diametro di 8 cm e della lunghezza di 107.5 cm, come mostrato in Figura 24. Il raccordo tra sezione di uscita della Wind Tunnel e tubo è stato rinforzato con nastro isolante, al fine di evitare ogni dispersione, mentre lo sbocco finale del tubo è libero in atmosfera. Tale tubo presenta un foro di diametro 10 mm sulla superficie laterale ad una distanza di 57 cm dal raccordo con la Wind Tunnel: questo è il punto da cui i diversi prelievi di gas sono stati effettuati, con scopo di garantire una buona uniformità del flusso al punto di raccolta del campione.



Figura 24: Tubo in polietilene con foro di prelievo

Nella figura seguente è riportata la Wind Tunnel utilizzata per le prove sperimentali, cui sono stati applicati tutti gli accorgimenti sopra descritti.



Figura 25: Apparato sperimentale

3.2.2. Il gascromatografo

Come anticipato in precedenza, lo strumento utilizzato per l'analisi chimica dei campioni prelevati è il gascromatografo. Tramite iniezione di una quantità definita di aria campionata in uscita dalla Wind Tunnel, tale strumento fornisce un cromatogramma nel quale sono individuabili due picchi caratteristici: quello relativo all'aria e quello relativo al composto evaporato. Mediante retta di calibrazione sarà quindi possibile risalire, a partire dall'area sottesa dai picchi, alla concentrazione del campione analizzato.

Il gascromatografo utilizzato è un Hewlett Packard 6890 con colonna Supelco di lunghezza 30 m, diametro interno di 0,53 mm e con spessore del film di 0,50 μm .



Figura 26: Gascromatografo Hewlett Packard 6890

Il rivelatore installato sul gascromatografo è di tipo TCD (Thermal Conductivity Detector), ossia a conducibilità termica. All'interno del detector, il gas uscente dalla colonna cromatografica lambisce un filo conduttore inserito in un ponte di misura. Quando un gas con conducibilità termica diversa rispetto a quella del carrier entra nel rivelatore, la quantità di calore scambiato dal filamento col gas nell'unità di tempo si modifica e dunque la temperatura del filamento stesso si modifica. Poiché la conduttività elettrica del filamento è funzione della temperatura, allora una variazione della composizione del gas che giunge al rivelatore viene rilevata, poiché il ponte di misura viene sbilanciato.

Per questo motivo è necessario selezionare un carrier gas con conducibilità termica sufficientemente diversa rispetto a quella del composto di interesse. Nella presente sperimentazione è stato utilizzato a tal proposito il gas elio: questa scelta ha permesso di ottenere picchi con buona definizione anche nelle prove a bassa concentrazione.

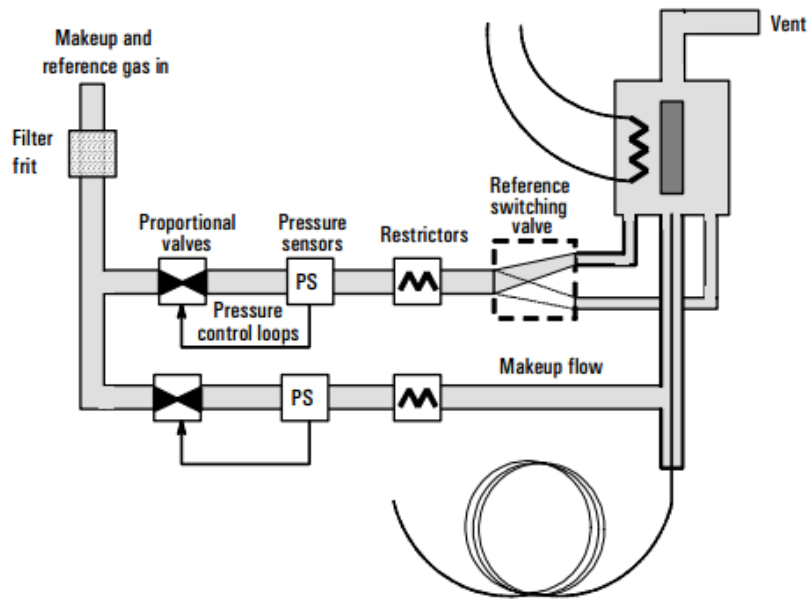


Figura 27: Schema del rivelatore TCD

Nell'immagine seguente è riportata inoltre l'interfaccia di controllo dei parametri operativi, che possono essere impostati e modificati tramite apposito software su computer.

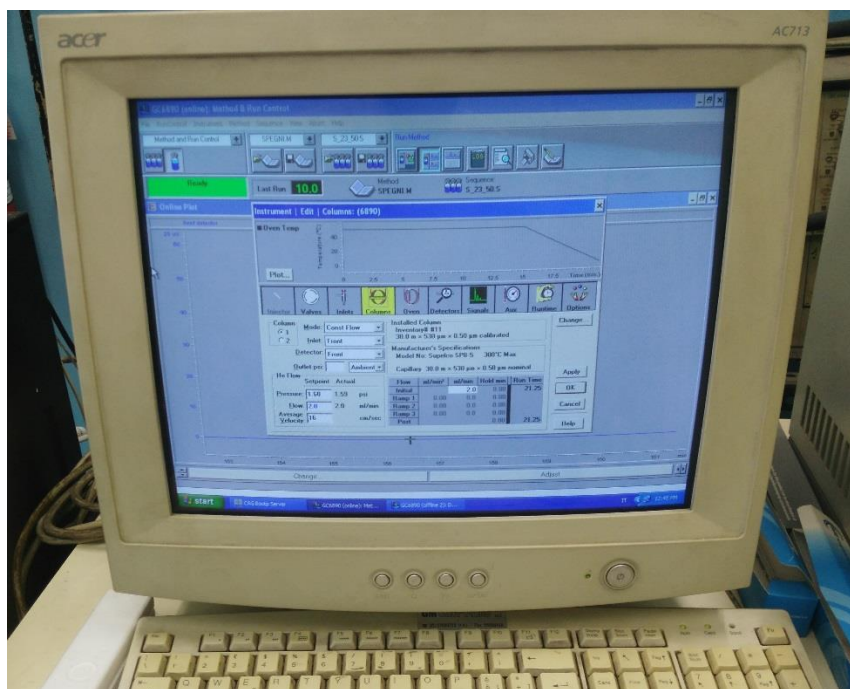


Figura 28: Interfaccia di controllo dei parametri operativi del gascromatografo

3.2.3. Strumentazione ausiliaria

Oltre alla Wind Tunnel utilizzata in fase di campionamento e al gascromatografo usato per l'analisi dei gas in uscita dalla cappa, diversi strumenti e apparecchiature ausiliari sono stati utilizzati durante le prove sperimentali, sia in fase di immissione dell'aria neutra che in fase di raccolta e analisi del campione. Tale strumentazione è costituita da:

- Rotametro per misura di portate gassose.
Campo di applicabilità: tra $0.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ e $4.25 \text{ Nm}^3/\text{h}$.
Sensibilità: $0.25 \text{ Nm}^3/\text{h}$.



Figura 29: Rotametro

- Bag di Nalophan® il prelievo del campione in uscita dalla Wind Tunnel.
Volume: 3 dm^3 .
Essi sono costituiti da un bag opportunamente chiuso all'estremità superiore per mezzo di una fascetta autobloccante a cui è applicato, all'altra estremità, un tubicino di Teflon del diametro di 8 mm provvisto di tappo. Anche il raccordo tra bag e tubicino è effettuato per mezzo di fascetta autobloccante.



Figura 30: bag per il campionamento

- Pompa elettrica a depressione per gas.

Tale strumento è stato appositamente progettato per il prelievo mediante bag: esso viene infatti posto all'interno della struttura della pompa, mentre il tubicino di Teflon rimane all'esterno per mezzo di un foro posizionato ad una estremità dello strumento. In questo modo la depressione che si viene a creare all'interno della pompa agevola l'ingresso dell'aria nel bag tramite il tubicino di imbocco, consentendone il riempimento.



Figura 31: Pompa elettrica a depressione per gas

- Siringa per iniezione in gascromatografo.

Sensibilità: 20 μ l.

Portata: 1.0 ml.



Figura 32: Siringa per iniezione in gascromatografo

Per quanto riguarda invece il gas neutro flussato all'interno della Wind Tunnel nel corso delle prove, esso è prelevato direttamente da bombola da 14 l di aria neutra fornita da Sapió. La scelta di utilizzare gas puro da bombola ha consentito di evitare l'immissione nella cappa di ogni tipo di inquinante che potesse alterare i risultati dell'analisi gascromatografica.

I tubi di giunzione per l'immissione dell'aria proveniente dalla bombola sono realizzati in Teflon con diametro interno di 8 mm e sono dello stesso tipo di quelli utilizzati nella realizzazione del bag di prelievo.

A completamento della strumentazione vi è infine un termometro con sensibilità di 0.1 °C e campo di misura compreso tra -10 °C e 40 °C.

L'utilizzo della Wind Tunnel e le operazioni di prelievo del campione sono stati svolti sotto cappa aspirante a flusso laminare, al fine di evitare l'inalazione dei composti di prova.

3.3. Sostanze di riferimento analizzate

Uno degli aspetti di maggiore rilevanza in fase di impostazione delle prove sperimentali è senza dubbio la scelta dei composti puri di riferimento da utilizzare come sostanza liquida evaporante all'interno della Wind Tunnel. Tali composti devono infatti rispondere a diversi requisiti al fine di poter essere utilizzati nelle prove effettuate in laboratorio e di essere in grado di fornire un dato rappresentativo, che possa essere confrontato con i risultati ottenuti mediante l'applicazione dei modelli di volatilizzazione nelle medesime condizioni.

A tale proposito i composti selezionati devono rispondere a quattro principali requisiti:

- Sicurezza

Poiché durante le prove sperimentali è necessario l'utilizzo di grandi quantità dei composti liquidi selezionati (circa 5 l per ciascuna sostanza), particolare attenzione deve essere rivolta nella scelta dei reagenti. Ad essi infatti è richiesta una buona volatilità, in modo da essere facilmente rilevabili mediante analisi chimica, ma allo stesso tempo è necessario che tali sostanze, in particolar modo per

inalazione, non siano pericolose per l'operatore che effettua la prova. A tal proposito in scheda di sicurezza sono riportati due valori, introdotti dalla American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), che definiscono le soglie di esposizione limite per il composto considerato: il TLV-TWA e il TLV-STEL. Il primo di questi (TLV-TWA – Threshold Limit Value-Time Weighted Average) viene definito come la concentrazione media ponderata nel tempo di una giornata lavorativa, alla quale si ritiene che quasi tutti i lavoratori possano essere ripetutamente esposti senza effetti negativi. Il TLV-STEL (Threshold Limit Value-Short Term Exposure Limit) è invece definito come l'esposizione media ponderata su un periodo di tempo di 15 minuti che non deve mai essere superata nella giornata lavorativa (Rota e Nano, 2007). Anche le frasi di rischio dei composti sono state prese in considerazione, al fine di evitare l'insorgere di situazioni di pericolo in fase sperimentale.

- Rilevabilità mediante gas-cromatografo

Diversi tipi di composto sono stati presi in considerazione in fase di pianificazione delle prove sperimentali e in molti casi sono stati riscontrati problemi di rilevabilità al gascromatografo. In particolare, tre sono gli aspetti che è necessario considerare al fine dell'ottenimento di cromatogrammi dai quali i valori di concentrazione del campione possono essere facilmente ricavati mantenendo un elevato grado di precisione: il primo riguarda indubbiamente la compatibilità con il rivelatore di tipo TCD e di conseguenza il carrier gas utilizzato. Come detto in precedenza, infatti, è necessario che il gas analizzato e il gas di trasporto abbiano conducibilità termiche sufficientemente differenti, al fine di ottenere una risposta efficace dal rivelatore. In secondo luogo è necessario tenere in considerazione la presenza all'interno del cromatogramma del picco relativo alla presenza dell'aria. E' pertanto necessario ottimizzare le condizioni operative e selezionare i composti di riferimento in modo da evitare che il picco relativo alla sostanza evaporata si sovrapponga a quello dell'aria. Infine è necessario valutare se i composti selezionati riescono a fornire picchi sufficientemente definiti anche alle concentrazioni più basse alle quali si prevede di dover analizzare i campioni sperimentali.

- Compatibilità della sostanza con i materiali di costruzione della Wind Tunnel

Come detto in precedenza, al fine di evitare il contatto tra i composti chimici selezionati e la struttura in PVC della Wind Tunnel, è stata realizzata una vasca di contenimento interna in polietilene entro la quale è posta la sostanza scelta in fase liquida. Il polietilene è generalmente un materiale più resistente rispetto al PVC, in particolare per quanto riguarda l'azione di alcuni solventi. E' comunque necessario verificare, mediante apposite tabelle di compatibilità, che i composti selezionati non danneggino la struttura della vasca in PE nei tempi di prova previsti.

- Struttura della molecola e stato fisico nelle condizioni operative

I composti selezionati per le prove sperimentali, oltre ad essere efficientemente rilevabili tramite gascromatografia, devono anche essere in grado di fornire campioni che siano effettivamente rappresentativi delle reali condizioni di volatilizzazione che si verificano nel caso di prelievi sul campo da sorgenti areali liquide. E' pertanto necessario selezionare sostanze che abbiano temperatura di ebollizione superiore a quella ambiente durante tutto lo svolgimento delle prove. Al fine di ottenere un cromatogramma con picco di interesse ben definito è necessario che i composti selezionati, oltre ad avere un'elevata rilevabilità al TCD, abbiano una tensione di vapore alla temperatura operativa che sia sufficientemente elevata da garantire una concentrazione attesa di sostanza evaporata che non scenda mai al di sotto della soglia di rilevabilità dello strumento. Allo stesso tempo è però necessario che i liquidi selezionati non siano eccessivamente volatili, al fine di evitare una massiccia volatilizzazione del composto che condurrebbe a condizioni operative instabili a causa della rapida diminuzione del livello di liquido nella vasca di contenimento.

Un limite superiore al peso molecolare dei composti che possono essere utilizzati in fase sperimentale può essere ricavato dagli studi di Fingas (1998; 2013). Egli infatti, per mezzo di prove sperimentali di volatilizzazione in atmosfera di idrocarburi lineari liquidi, ha constatato che l'effetto della velocità del vento non è sempre il parametro controllante del processo di volatilizzazione. Dai suoi studi risulta infatti che il flusso emissivo degli idrocarburi lineari con lunghezza di catena superiore a 10 atomi di carbonio è costante sia in caso di presenza di un flusso di aria che lambisce la superficie liquida, sia in caso di calma di vento.

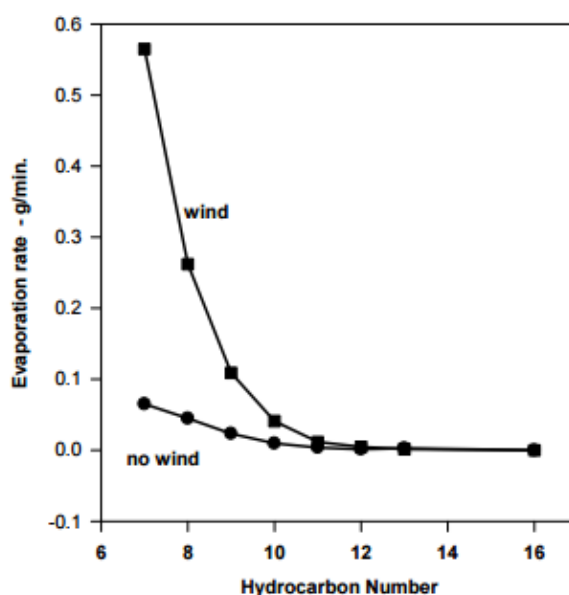


Figura 33: Flusso emissivo di idrocarburi lineari con lunghezza di catena compresa tra 1 e 16 atomi di carbonio in condizioni di vento e calma di vento

La dipendenza del flusso emissivo rispetto alla velocità del vento diventa invece via via sempre maggiore al diminuire della lunghezza di catena degli idrocarburi considerati. Questo fatto può essere spiegato constatando che i composti ad elevato peso molecolare hanno tensione di vapore sempre minore e questo determina, superata una certa massa molare, l'impossibilità di raggiungere la condizione di saturazione all'interfaccia gas-liquido. Questa condizione porta quindi a rendere quasi ininfluenza l'effetto del vento, poiché diventa controllante il processo diffusivo tra superficie liquida e strato limite.

Si noti che, essendo generalmente i composti odorigeni sostanze a ridotto peso molecolare, i risultati di Fingas non risultano in contrasto con la presente trattazione e con la possibilità di applicare le considerazioni fin qui esposte in ambito di emissione di odore. A questo si aggiunge il fatto che i composti ad elevato peso molecolare producono generalmente flussi emissivi molto ridotti ed inoltre le molecole di grandi dimensioni vengono generalmente trattenute in fase di inalazione e pertanto difficilmente raggiungono il sistema olfattivo. Si consideri inoltre che nella maggior parte dei casi le superfici areali emissive sono composte da soluzioni acquose diluite di composti odorigeni, per cui la concentrazione nello strato limite gas-liquido in tali condizioni sarà funzione della costante di Henry e quindi non più direttamente della tensione di vapore. Per tale motivo nel paragrafo 5.2 verrà descritto nel dettaglio l'effetto che la costante di Henry ha sull'emissione in fase gas dei composti, con particolare attenzione alla determinazione dei casi in cui l'effetto del vento è un fattore controllante nel processo di volatilizzazione.

Sulla base delle considerazioni fin qui effettuate, i composti selezionati per lo svolgimento delle prove sono acetone e butanone.

3.3.1. Acetone

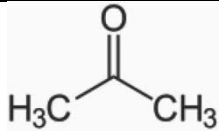

ACETONE	
Nome IUPAC	Propanone
Nome alternativo	Dimetilchetone
N° CAS	67-64-1
Formula bruta	C ₃ H ₆ O
Formula di struttura	
Massa molecolare	58,1 uma
Aspetto	Liquido incolore di odore caratteristico
Proprietà fisiche	
Temp di ebollizione (@ 1 atm)	56 °C
Temp. di fusione (@ 1 atm)	-94 °C
Densità (@ 20 °C)	0,79 g/cm ³
Tensione di vapore (@ 20 °C)	0,24 atm
Solubilità in acqua	Completamente miscibile
Indicazioni di sicurezza	
Flash point	-18 °C
Temp. di autoignizione	465 °C
Limiti di infiammabilità in aria	2,6 – 13,0 % vol
Limiti di esposizione	
TLV – TWA	500 ppm
TLV – STEL	750 ppm
Classificazione secondo il regolamento (CE) 1272:2008	
<i>H225 Liquido e vapori facilmente infiammabili.</i>	
<i>H319 Provoca grave irritazione oculare.</i>	
<i>H336 Può provocare sonnolenza o vertigini.</i>	
Simboli di rischio	
 GHS02 GHS07	

Tabella 2: Scheda di sicurezza dell'acetone

L'acetone risulta essere particolarmente adatto per le prove di volatilizzazione effettuate nel presente lavoro: esso ha una tensione di vapore sufficientemente elevata da poter fornire valori di concentrazione in fase gas facilmente rilevabili al gascromatografo anche nelle condizioni di prova a minor emissione. Dal cromatogramma risultante si ottiene un picco caratteristico con buona separazione rispetto a quello relativo all'aria. Sarà comunque di particolare importanza selezionare opportuni parametri di analisi al gascromatografo, poiché a certe temperature si può ottenere una parziale sovrapposizione dei picchi.

I principali rischi legati all'utilizzo dell'acetone risiedono nell'inalazione dei vapori sviluppati: per tale motivo si raccomanda l'utilizzo sotto cappa a flusso laminare, oltre che all'utilizzo dei dispositivi di protezione individuale

3.3.2. Butanone

Il composto selezionato per il secondo set di prove sperimentali è il butanone. Tale sostanza si presta molto bene all'utilizzo mediante gascromatografo con rivelatore TCD, poiché fornisce un picco caratteristico nettamente separato rispetto a quello dell'aria. Per tale motivo si ha maggiore possibilità di regolare i parametri operativi al fine di migliorare la qualità del picco ottenuto.

La tensione di vapore del butanone risulta inferiore a quella dell'acetone, ma anche in questo caso le concentrazioni previste anche nei campioni maggiormente diluiti risultano comunque ben rilevabili tramite analisi cromatografica.

I valori di TLV-TWA e TLV-STEL sono maggiormente restrittivi rispetto a quelli stabiliti per l'acetone, ma consentono comunque un utilizzo sotto cappa a flusso laminare con l'ausilio degli appositi dispositivi di protezione individuale.

A causa del maggior potere solvente rispetto all'acetone, il butanone risulta essere maggiormente aggressivo nei confronti dei materiali plastici. Il polietilene, sostanza di cui è costituita la vasca di contenimento all'interno della Wind Tunnel, risulta comunque resistente anche a tale composto nei tempi di prova previsti.

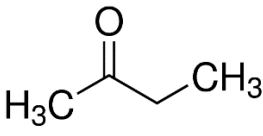

BUTANONE	
Nome IUPAC	2-butanone
Nomi alternativi	Metiletilchetone – MEK
N° CAS	67-64-1
Formula bruta	C ₃ H ₆ O
Formula di struttura	
Massa molecolare	72,11 uma
Aspetto	Liquido incolore di odore caratteristico
Proprietà fisiche	
Temp di ebollizione (@ 1 atm)	79,6 °C
Temp. di fusione (@ 1 atm)	-86 °C
Densità (@ 20 °C)	0,80 g/cm ³
Tensione di vapore (@ 20 °C)	0,0997 atm
Solubilità in acqua	250 g/l
Indicazioni di sicurezza	
Flash point	-18 °C
Temp. di autoignizione	505 °C
Limiti di infiammabilità in aria	1,8 – 11,5 % vol
Limiti di esposizione	
TLV – TWA	200 ppm
TLV – STEL	300 ppm
Classificazione secondo il regolamento (CE) 1272:2008	
<i>H225 Liquido e vapori facilmente infiammabili.</i>	
<i>H319 Provoca grave irritazione oculare.</i>	
<i>H336 Può provocare sonnolenza o vertigini.</i>	
Simboli di rischio	
 GHS02 GHS07	

Tabella 3: Scheda di sicurezza del butanone

3.4. Verifica sperimentale del modello

3.4.1. Operazioni preliminari

Prima dello svolgimento delle prove sperimentali, è stata effettuata un'importante fase di verifica degli strumenti utilizzati, al fine di valutarne l'efficienza e la calibrazione. Tali operazioni preliminari sono state incentrate principalmente su due aspetti di fondamentale importanza ai fini dell'ottenimento di valori sperimentali precisi e confrontabili con le previsioni dei modelli:

- la calibrazione del rotametro;
- la tenuta della Wind Tunnel, al fine di evitare ogni dispersione nell'ambiente esterno alla cappa.

Per quanto riguarda la calibrazione del rotametro, essa è stata effettuata facendo uso di un rotametro tarato con campo di applicazione compreso tra 0.5 e 3.0 Nm³/h, mediante il quale è stato possibile ricavare una retta di calibrazione del rotametro successivamente utilizzato per le prove sperimentali. A tal fine si è provveduto a collegare il rotametro non tarato alla bombola di aria neutra, mediante tubicino di Teflon del diametro di 8 mm. A sua volta questo rotametro è stato collegato, sempre tramite un tubo dello stesso tipo, al rotametro tarato. L'aria in uscita da quest'ultimo rotametro è stata infine convogliata all'interno della Wind Tunnel, mediante un terzo tubicino di Teflon. Ciascuna misura è stata effettuata regolando la manopola della bombola di aria fino al raggiungimento del valore di portata desiderato sul rotametro non tarato. Raggiunta una condizione di flusso stabile, si è quindi provveduto a registrare il valore di portata letto sul rotametro tarato, al fine del successivo confronto con il valore precedentemente impostato sul rotametro non tarato. Ciascuna prova è costituita da nove misure effettuate impostando valori di portata compresi tra 0.5 e 2.5 Nm³/h ad intervalli di 0.25 Nm³/h. Questo tipo di prova è stata ripetuta per tre volte, andando successivamente a mediare i valori letti sul rotametro tarato per ciascun valore di portata di aria flussata. I risultati delle prove sono riportati nella seguente tabella:

CALIBRAZIONE ROTAMETRO				
Rotametro Laboratorio	Rotametro di riferimento			
Portata [Nm ³ /h]	Portata prova 1 [Nm ³ /h]	Portata prova 2 [Nm ³ /h]	Portata prova 3 [Nm ³ /h]	Portata media [Nm ³ /h]
0.5	0.6	0.6	0.65	0.617
0.75	0.9	0.9	0.9	0.9
1	1.2	1.2	1.3	1.23
1.25	1.5	1.5	1.5	1.5
1.5	1.8	1.8	1.85	1.812
1.75	2.1	2.1	2.1	2.1
2	2.4	2.4	2.4	2.4
2.25	2.6	2.6	2.6	2.6
2.5	2.9	2.9	2.9	2.9

Tabella 4: Risultati della calibrazione del rotametro

I valori di portata impostati sul rotametro non tarato sono stati successivamente riportati in grafico insieme con i corrispondenti valori di portata media letti sul rotametro tarato (Figura 34). Si è ottenuta così una correlazione di tipo lineare tra i corrispondenti valori di portata ed è stato così possibile ricavare la retta di interpolazione, con uno scarto quadratico medio di 0.9984. Tale retta, avente equazione $y = 1.1444x + 0.0685$, corrisponde alla retta di calibrazione del rotametro utilizzato in fase sperimentale: il valore di portata selezionato per ogni singola prova sperimentale con Wind Tunnel dovrà perciò essere sostituito al parametro x al fine di ottenere il valore della reale portata di aria neutra (y) flussata all'interno della cappa.

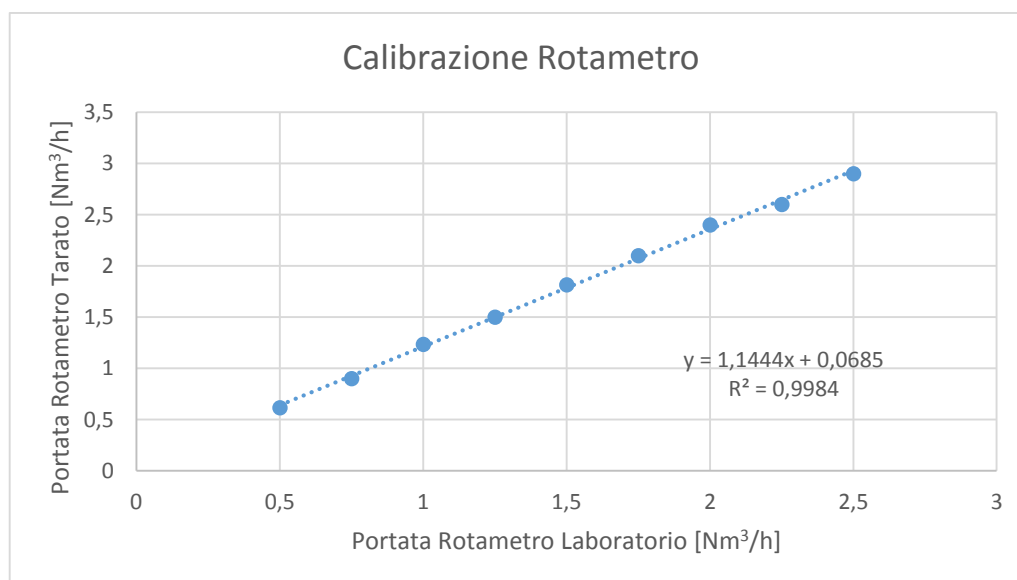


Figura 34: Retta di calibrazione del rotametro

Per quanto riguarda invece la prova di tenuta effettuata sulla struttura della Wind Tunnel, essa è stata resa necessaria dal fatto che si è deciso di operare posizionando la vasca di contenimento del campione analizzato all'interno della Wind Tunnel. Benché tale vasca sia stata realizzata appositamente al fine di aderire perfettamente alla struttura della cappa, alcune fuoriuscite di gas dagli interstizi potrebbero comunque verificarsi in fase di flussaggio dell'aria neutra. Durante i campionamenti sul campo da sorgenti areali liquide, infatti, la Wind Tunnel è posta direttamente al di sopra della superficie del liquido e, mediante l'utilizzo dei galleggianti, soltanto il bordo di base della cappa è immerso nel liquido, mentre il resto della struttura rimane al di sopra della superficie emissiva. Questo particolare posizionamento della Wind Tunnel garantisce perfetta tenuta nei confronti delle dispersioni/infiltrazioni di aria. Per questo motivo risulta di grande importanza eliminare, in fase sperimentale, qualsiasi scambio di gas con l'ambiente esterno.

Lo strumento di misura utilizzato al fine di effettuare questo tipo di verifica è lo strumento multifunzione AMI 300, prodotto da KIMO (Figura 35).



Figura 35: Strumento multifunzione KIMO AMI 300

Tra i vari componenti in dotazione allo strumento, si è fatto uso del misuratore di velocità dell'aria a filo caldo, avente campo di misura compreso tra 0.15 e 30 m/s. La risoluzione è pari a 0.01 m/s nel campo di velocità 0.15 – 3.0 m/s, mentre tra 3.1 e 30 m/s è di 0.1 m/s. Questa tipologia di sensore è caratterizzata dalla presenza di un filamento di tungsteno riscaldato elettricamente ad una temperatura superiore rispetto a quella ambiente. Il flusso di gas che lambisce il sensore assorbe quindi il calore generato dal filamento e per questo motivo una variazione del flusso gassoso ne provoca una modificazione della temperatura. Poiché la resistenza dei metalli è dipendente dalla temperatura

secondo una legge lineare, lo strumento è in grado di valutare la velocità del flusso gassoso nel quale è posto in funzione della resistenza esercitata dal filamento.

Al fine dello svolgimento della verifica, i due tappi presenti alle sezioni di ingresso e di uscita dalla Wind Tunnel sono stati rimossi. La vasca di contenimento in polietilene è stata quindi posizionata all'interno del fondo della cappa, andando ad aderire al bordo di base della Wind Tunnel stessa. Il tubo di polietilene, descritto nel paragrafo 3.2.1 e utilizzato in fase sperimentale come condotto di uscita del gas flussato, viene in questo caso fissato tramite nastro isolante alla sezione di ingresso nella Wind Tunnel. La funzione di tale tubo è quella di consentire al flusso gassoso di uniformarsi prima della misura, oltre che di fornire un punto di misura tramite il foro posizionato sulla sua superficie laterale.

Il tappo precedentemente rimosso dall'ingresso della cappa è stato fissato per mezzo di nastro isolante all'estremità opposta del tubo e ad esso è stato raccordato un tubicino di Teflon (diametro 8 mm) collegato al rotametro, il quale a sua volta è collegato ad un compressore di aria. E' stata quindi selezionata, per mezzo del rotametro, una portata di aria da flussare all'interno della Wind Tunnel e, atteso almeno un minuto al fine di consentire al flusso di stabilizzarsi, è stata effettuata la misura di velocità. A tale scopo, la sonda di misura contenente il filo caldo è stata inserita nel foro presente sulla superficie laterale del tubo in ingresso, andando a posizionare il sensore al centro della sezione della tubazione. Sigillando per mezzo di nastro isolante il margine presente tra la sonda e il foro di inserimento, si è atteso nuovamente almeno un minuto e si è registrata la velocità del gas indicata dallo strumento. A questo punto il tubo in polietilene è stato rimosso dalla sezione di ingresso e il tappo ad esso applicato riposizionato sulla sezione di ingresso della Wind Tunnel. Tale tubo è stato quindi fissato tramite nastro adesivo alla sezione di uscita della cappa. Collegando nuovamente la sezione di ingresso al rotametro e quindi al compressore di aria, è stata fatta flussare all'interno della cappa la medesima portata gassosa della misura precedente. Dopo aver atteso almeno un minuto, è stata inserita la sonda nel foro laterale del tubo, posizionandola nuovamente al centro del flusso. Mediante nastro isolante, è stato serrato il margine tra sonda e sezione del foro e, dopo aver atteso almeno un minuto, il valore di velocità indicato dallo strumento di misura è stato registrato.

Dal confronto dei valori di velocità registrati in ingresso ed in uscita, si è potuto constatare che erano presenti alcune perdite di gas lungo la Wind Tunnel, dovute principalmente alla non perfetta tenuta tra la struttura della cappa e la vasca di contenimento del liquido. Si è quindi provveduto, tramite nastro isolante, a serrare ogni possibile zona di dispersione di gas. La medesima prova di tenuta effettuata in precedenza è stata quindi ripetuta, ottenendo perfetta corrispondenza tra la velocità del flusso di aria nella sezione di ingresso e quella nella sezione di uscita. E' stato possibile in questo

modo constatare l'efficienza della tenuta ottenuta tramite l'applicazione del nastro isolante, garantendo condizioni di prova sperimentale totalmente confrontabili con quelle di prova sul campo.

3.4.2. Svolgimento delle prove

Le prove sperimentali di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel sono state svolte nell'arco di tre giornate (10 febbraio 2016; 8 marzo 2016; 16 maggio 2016) utilizzando come composti liquidi di riferimento acetone e butanone.

Prima di iniziare le prove sperimentali, la vasca in polietilene interna alla Wind Tunnel è stata riempita fino all'orlo (per una profondità di 5 cm) con il composto liquido considerato, in modo da riprodurre la situazione interna alla cappa che si verifica usualmente durante i campionamenti sul campo. Per effettuare questa prima operazione si è fatto uso di una spruzzetta riempita del composto liquido e, tramite uno dei fori laterali presenti sulla struttura della Wind Tunnel, si è provveduto al riempimento della vasca di contenimento. Al termine della fase di riempimento il foro è stato nuovamente chiuso tramite nastro isolante.

La bombola di aria è stata quindi collegata tramite tubo di Teflon del diametro di 8mm al rotometro, e da esso il flusso di aria è stato condotto, tramite un altro tubo di Teflon di medesimo diametro, alla valvola di ingresso che si trova sul tappo di imbocco nella Wind Tunnel.

Ogni prova sperimentale è stata effettuata selezionando una determinata portata di aria da inviare dalla bombola alla Wind Tunnel, misurata in continuo mediante rotometro. Il flusso di aria, una volta entrato nella Wind Tunnel, la attraversa lambendo la superficie liquida e ed è convogliato alla sezione di uscita.

Prima di ogni prelievo, l'aria è lasciata liberamente fluire all'interno della cappa alla portata alla quale verrà effettuata la prova per almeno 5 minuti, in modo da rendere uniformi le condizioni interne ed evitare situazioni di ristagno dell'atmosfera sovrastante la superficie liquida. Trascorso questo tempo, il foro presente sulla superficie laterale del tubo di sbocco, precedentemente mantenuto chiuso tramite nastro isolante, viene aperto, inserendo al suo interno il tubo di imbocco del bag di Nalophan, in modo da permettere un prelievo assiale rispetto alla direzione del flusso di aria in uscita dalla Wind Tunnel (Figura 36). E' opportuno precisare inoltre che il prelievo è stato effettuato al centro della sezione trasversale del tubo di sbocco, in modo da ottenere campioni i cui valori di concentrazione di composto volatilizzato siano confrontabili tra di loro e le misure ripetibili. Il bag, precedentemente posizionato all'interno della pompa da vuoto, è stato fatto riempire di aria proveniente dall'interno

del tubo di sbocco, con l'aiuto dell'azione della pompa a depressione che agevola il riempimento del bag e quindi il prelievo del campione di gas uscente dalla Wind Tunnel. In tale operazione è importante regolare l'azione della pompa in modo tale da avere un tempo di riempimento del bag che non alteri la velocità del flusso presente all'interno della cappa.

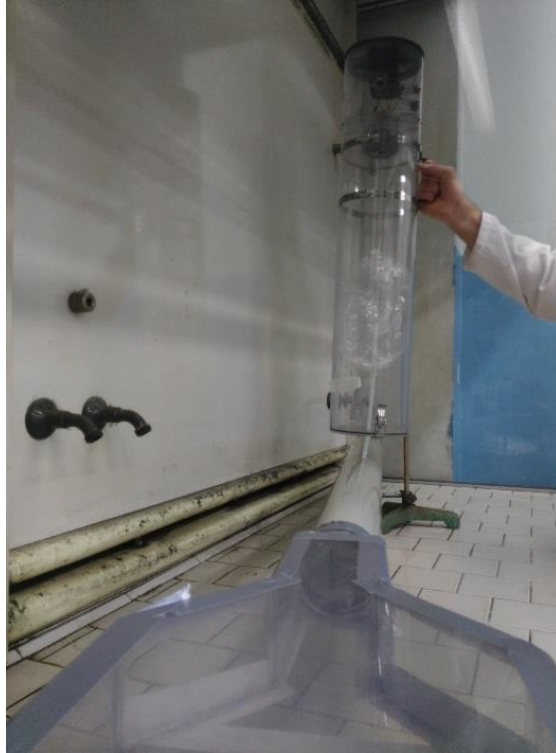


Figura 36: Prelievo del campione gassoso in uscita dalla Wind Tunnel

Una volta riempito il bag, esso è stato rimosso dal punto di prelievo e il tubo di imbocco serrato mediante tappo di Teflon. Il prelievo del gas da iniettare nel gascromatografo è stato effettuato forando con la siringa il bag, precedentemente rimosso dalla pompa da vuoto, e prelevando 100 μ l del gas contenuto (Figura 37).



Figura 37: Prelievo del campione gassoso dal bag mediante siringa

Le condizioni operative impostate per l'analisi cromatografica di acetone e butanone sono state selezionate singolarmente per ciascuno dei due composti. In particolare per l'analisi di acetone è stata impostata una temperatura di 30°C, con un tempo di analisi di 10 minuti. Per quanto riguarda invece l'analisi del butanone, è stata selezionata una temperatura di 35°C, con un tempo di analisi aumentato a 15 minuti. Tale scelta è dovuta al fatto che il tempo di ritenzione del butanone è maggiore rispetto a quello dell'acetone e pertanto, per tempi di lettura minori, si rischierebbe di terminare l'analisi prima della rilevazione di tutto il composto presente nel campione gassoso. La portata del flusso di carrier gas in colonna selezionata per entrambi i composti è di 2.0 ml/min

Al termine di ogni campionamento, il foro di prelievo viene nuovamente serrato e la portata del flusso modificata per la prova successiva. Per ciascun campionamento sono state inoltre rilevate le temperature del liquido e dell'ambiente circostante.

Durante le prime due giornate della campagna di prove, il composto liquido di riferimento utilizzato è stato l'acetone e le condizioni di flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel considerate sono riportate nella seguente tabella:

Data	Flusso [Nm³/h]	Velocità [m/s]	Numero di prove
10/02/2016	1.21	0.0183	3
	2.07	0.0312	3
	2.93	0.0441	3
08/03/2016	1.21	0.0183	3
	1.79	0.0269	2
	2.36	0.0355	4
	2.93	0.0441	3
	3.50	0.0527	2

Tabella 5: Condizioni di flusso in Wind Tunnel per le prove con acetone

In data 16/05/2016 sono state invece effettuate le prove con butanone. Nella tabella seguente sono riportate le condizioni di flusso riferite a tali prove:

Data	Flusso [Nm³/h]	Velocità [m/s]	Numero di prove
16/05/2016	0.64	0.00964	3
	1.21	0.0183	3
	1.79	0.0269	3
	2.36	0.0355	3

Tabella 6: Condizioni di flusso in Wind Tunnel per le prove con butanone

Questi valori di portata di aria neutra sono stati specificamente scelti perché rappresentativi del tipico range utilizzato nelle campagne di campionamento sul campo e corrispondenti alle indicazioni fornite da Capelli et al. (2009), secondo cui la velocità dell'aria all'interno della Wind Tunnel è solitamente pari a 3.5 cm/s. Al fine di ottenere risultati sperimentali più robusti e di essere in grado di individuare eventuali valori anomali, le prove effettuate a ciascuna velocità sono state ripetute almeno due-tre volte. In questo modo è possibile verificare la ripetibilità del metodo sperimentale utilizzato ed ottenere un dato in uscita mediato sulle tre ripetizioni. Si sottolinea inoltre che, in aggiunta alle prove sperimentali, sono state effettuate tre iniezioni di sola aria per ciascun composto nelle medesime condizioni operative alle quali sono state effettuate le prove sui campioni contenenti rispettivamente acetone e butanone. I valori di area dei picchi ottenuti tramite queste ultime prove sono necessari al fine del calcolo della concentrazione in fase gas di ciascun campione analizzato.

Le concentrazioni dei composti nei campioni analizzati al gascromatografo sono ottenute a partire dai valori di area dei picchi risultanti da ciascuna prova attraverso una opportuna correlazione realizzata in fase di calibrazione. Si è reso quindi necessario realizzare una retta di taratura per ciascuno dei composti considerati, ottenendo un'equazione in grado di correlare la concentrazione del campione ai valori di area dei picchi. Per fare ciò, per ciascun composto sono state preparate soluzioni acquose a concentrazione nota in becher da 100 ml. Tali becher sono stati successivamente sigillati mediante applicazione di pellicola Parafilm, in modo da evitare la dispersione del liquido volatilizzato. Le soluzioni preparate sono state lasciate a riposo per un tempo di almeno un'ora in camera climatica a temperatura costante, in modo da permettere l'instaurarsi dell'equilibrio liquido-vapore nello spazio di testa tra la superficie del liquido e la pellicola Parafilm. Per ciascuna soluzione sono stati prelevati, mediante siringa per gascromatografo, 100 µl del gas presente nello spazio di testa, la cui concentrazione è funzione della concentrazione in fase liquida e quindi nota. Il campione gassoso è stato iniettato in colonna cromatografica e l'analisi avviata nelle medesime condizioni operative alle quali sono state svolte le prove sperimentali su ciascun composto (i.e. $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=10\text{ min}$, flusso= 2.0 ml/min per l'acetone; $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=15\text{ min}$, flusso= 2.0 ml/min per il butanone). I valori di area dei picchi di ciascun cromatogramma sono stati quindi registrati ed in seguito correlati al relativo valore di concentrazione del campione, al fine di ottenere una retta interpolante la cui equazione possa essere utilizzata per ricavare la concentrazione dei campioni gassosi incogniti ottenuti tramite le prove sperimentali (a tal proposito si veda il paragrafo 4.3). Si sottolinea inoltre che l'analisi cromatografica di ciascun campione a concentrazione nota è stata ripetuta tre volte, in modo da poter ricavare un valor medio e riconoscere eventuali valori anomali. Per ogni prova sono

state misurate la temperatura ambiente e la temperatura del liquido e, anche in questo caso, sono state effettuate tre iniezioni di sola aria, registrando i valori di area dei picchi risultanti.

Si riportano di seguito i valori di area nominale media ottenuti per ciascuna diluizione considerata, in relazione ai corrispondenti valori di concentrazione espressa in parti per milione, ottenuti a partire dalla tensione di vapore del composto calcolata alla medesima temperatura del campione. Si noti che le modalità di calcolo dell'area nominale sono riportate nel paragrafo 4.3, insieme all'elaborazione dei dati sperimentali.

- Per l'acetone:

Diluizione	Area nominale media	ppm
1:1	55196.87	329560
2:3	38935.66	219706.7
1:4	14691.66	82390
1:8	7626.812	41195
1:30	1457.103	10298.75
1:40	1006.775	6073.553

Tabella 7: Valori utilizzati per tracciare la retta di calibrazione dell'acetone

cui corrisponde la seguente retta di calibrazione:

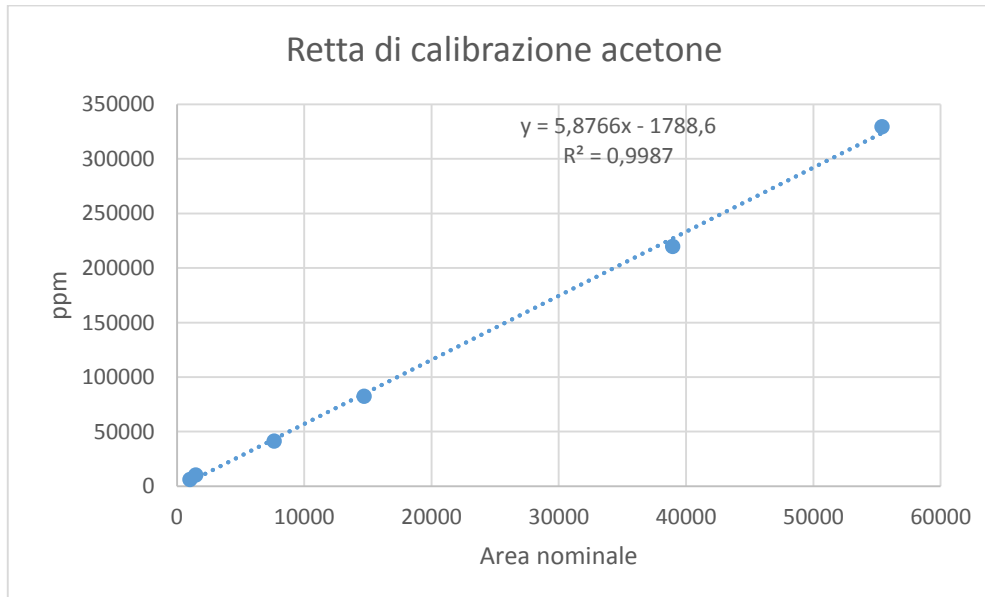


Figura 38: Retta di calibrazione dell'acetone

- Per il butanone:

Diluizione	Area nominale media	ppm
1:10	4848.413	9688.429
1:30	1442.45	3229.476
1:40	1039.6	2422.107
1:60	974.3274	1795.296

Tabella 8: Valori utilizzati per tracciare la retta di calibrazione del butanone

cui corrisponde la seguente retta di calibrazione:

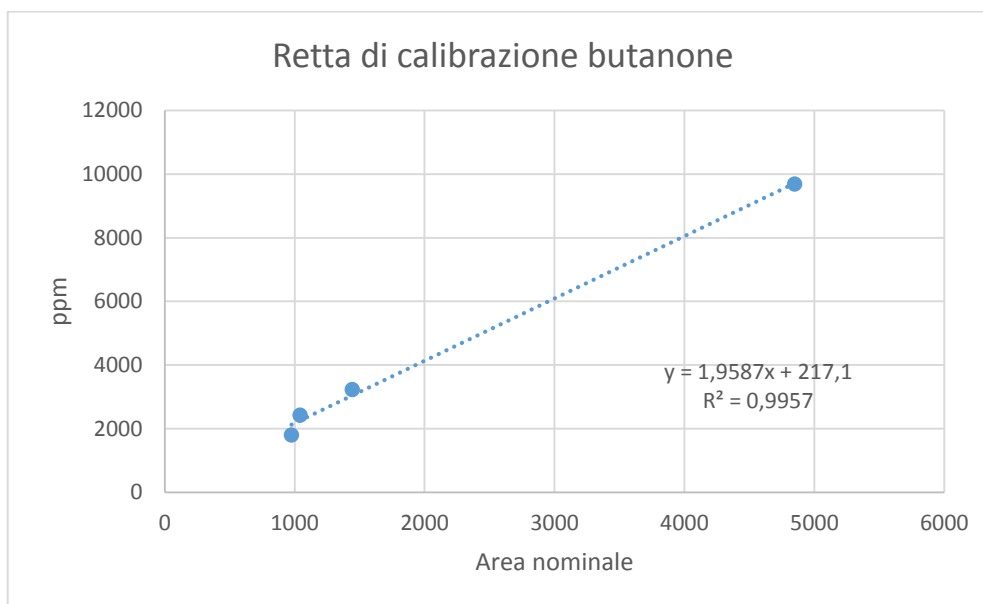


Figura 39: Retta di calibrazione del butanone

Le rette di calibrazione ottenute risultano pertanto essere, rispettivamente per acetone e per butanone, le seguenti:

$$y = 5,8766x - 1788,6$$

$$y = 1,9587x + 217,1$$

in cui x corrisponde all'area nominale del picco, mentre y corrisponde al valore di concentrazione espresso in parti per milione.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1. Valutazione del modello per evaporazione da pozza in campo aperto

La selezione del modello di volatilizzazione in campo aperto che fornisca la stima maggiormente precisa del valore di emissione di un determinato composto da una sorgente areale liquida è un aspetto determinante ai fini del presente lavoro di tesi. Lo sviluppo di un'equazione in grado di correlare la velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel alla velocità del vento in campo aperto richiede infatti la conoscenza di correlazioni in grado di descrivere il fenomeno di volatilizzazione dalla superficie del liquido nelle specifiche condizioni presenti rispettivamente sotto cappa e in ambiente aperto.

In letteratura sono presenti diversi modelli di volatilizzazione da sorgenti liquide in campo aperto, generalmente di tipo semiempirico. E' dunque necessario analizzare con attenzione gli studi che hanno condotto allo sviluppo di queste correlazioni, al fine di selezionare il modello che meglio si applichi a sorgenti areali liquide che possono essere interessate ai fini di studi di tipo olfattometrico.

Le correlazioni prese in considerazione nella presente trattazione sono quelle espone nel lavoro di Kawamura e MacKay (1987) e nel testo *Methods for the calculation of physical effects* (Committee for the prevention of disasters, 1992), dettagliatamente descritte nel corso del paragrafo 2.3.2.2. Come si è visto, il coefficiente di scambio materiale caratteristico dei due modelli, sebbene essi derivino entrambi dalla trattazione di Sutton (1934), presentano delle differenze che conducono a stime del valore di flusso emissivo diverse tra loro. Tali differenze possono essere ricondotte principalmente alle modalità mediante le quali i diversi studi hanno stimato il coefficiente di proporzionalità che correla il coefficiente di scambio materiale alle variabili controllanti il fenomeno di volatilizzazione. Le equazioni per il calcolo del coefficiente di scambio materiale proposte rispettivamente da Kawamura e MacKay (1987) e dal testo *Methods for the calculation of physical effects* (Committee for the prevention of disasters, 1992) sono le seguenti:

$$K = C u_{10}^{0.78} X^{-0.11} = 0.0048 Sc^{-0.67} u_{10}^{0.78} X^{-0.11}$$

$$K = 2 (10)^{-3} u_{10}^{0.78} X^{-0.11}$$

in cui ora K è espresso in entrambi i casi in m/s ; u_{10} = velocità del vento alla quota 10 m [m/s]; X = lunghezza sottovento della pozza [m]; Sc = numero di Schmidt [-], che rappresenta il rapporto tra viscosità cinematica dell'aria (ν_{aria} [m^2/s]) e la diffusività dei vapori del composto considerato in aria (D_i [m^2/s]). I coefficienti numerici di proporzionalità, presenti nelle due equazioni sono espressi in termini di $m^{0.33}/s^{0.22}$.

Al fine di comprendere l'entità della differenza tra i valori di Specific Emission Rate (SER, [$kg/m^2/s$]) stimati facendo uso delle due correlazioni per il calcolo del coefficiente di scambio materiale, esse sono state applicate, a titolo di esempio, per calcolare l'andamento del valore di SER per un composto evaporante noto nelle medesime condizioni operative, al variare della velocità del vento. Si è considerata a tal proposito una pozza con lunghezza sottovento pari a 10 m, contenente butanone puro. Si è ipotizzata inoltre una temperatura del liquido pari a 296 K. Facendo variare la velocità del vento alla quota di 10 m tra 0 e 5 m/s, si è riportato nel grafico seguente l'andamento dello Specific Emission Rate [$mg/m^2/s$] previsto per mezzo dei due modelli:

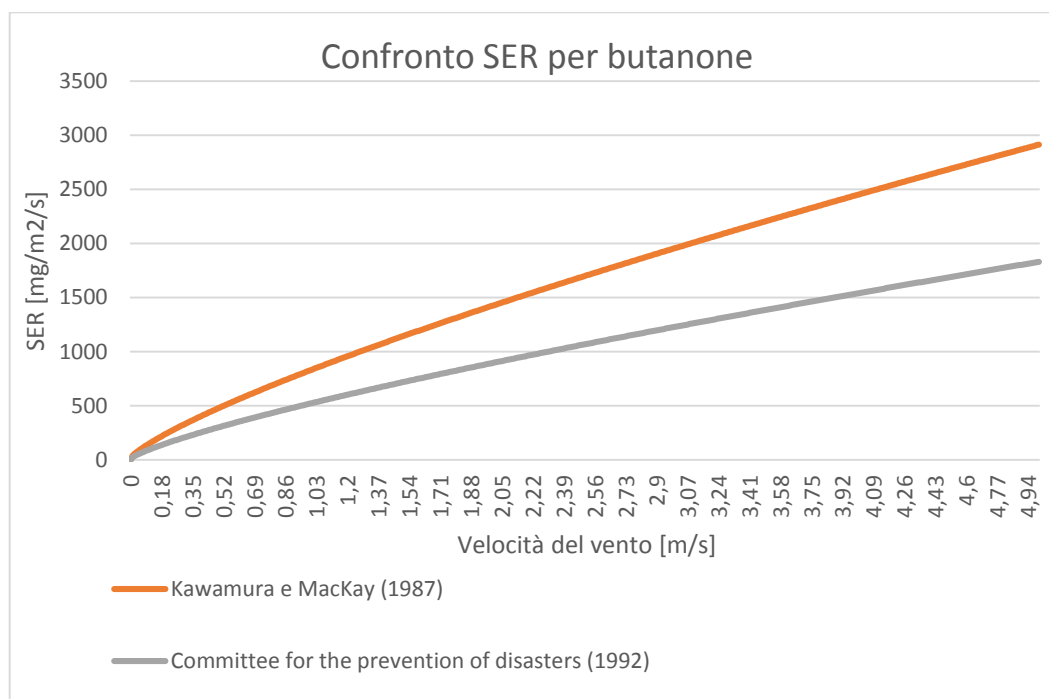


Figura 40: Confronto tra i valori di SER ricavati tramite modello di Kawamura e MacKay (1987) e modello presente nel testo *Methods for the calculation of physical effects* (Committee for the prevention of disasters, 1992)

Come si può osservare, i valori di SER ricavati tramite i due modelli considerati conducono a stime diverse del valore di emissione specifica. E' necessario quindi analizzare con attenzione i lavori che hanno condotto alla formulazione dei coefficienti di scambio materiale considerati, ed in particolare le modalità operative tramite le quali gli autori hanno ottenuto i relativi coefficienti di proporzionalità.

In particolare, la correlazione per il calcolo del coefficiente di scambio materiale proposta nel lavoro di Kawamura e MacKay (1987) è ricavata dal precedente lavoro di MacKay e Matsugu (1973), i quali hanno condotto prove sperimentali di volatilizzazione utilizzando come composto di riferimento il cumene. Gli autori, tramite tali prove, hanno avuto modo di verificare gli esponenti derivanti dalla trattazione di Sutton e caratterizzanti la correlazione tra flusso emissivo e grandezze come velocità del vento e lunghezza sottovento della sorgente emissiva. Il termine C presente nell'equazione per il calcolo del coefficiente convettivo di scambio materiale è stato invece ricavato sperimentalmente e nel caso delle prove effettuate da MacKay e Matsugu con cumene vale 0.00248. Al fine di calcolare il valore di C anche per altri composti diversi da cumene, gli autori utilizzano la correlazione:

$$C_2 = C_1 \left(\frac{Sc_1}{Sc_2} \right)^{0.67}$$

in cui C_i [$m^{0.33}/s^{0.22}$] e Sc_i [-] corrispondono rispettivamente al coefficiente di proporzionalità e al numero di Schmidt riferiti alla sostanza i nelle condizioni operative considerate.

Il valore di C relativo al cumene può quindi essere generalizzato a composti diversi tramite la:

$$C_i = 0.00248 \left(\frac{2.70}{Sc} \right)^{0.67} = 0.0048 Sc^{-0.67}$$

Come si può notare, il termine pari a 2.70, corrispondente al numero di Schmidt attribuito dagli autori al cumene, non tiene in considerazione delle condizioni di temperatura alle quali il valore di Sc viene calcolato

Il successivo lavoro svolto da Kawamura e Mackay (1987), volto a verificare l'attendibilità dei valori di emission rate ottenuti tramite il modello proposto da MacKay e Matsugu, presenta i risultati ottenuti mediante prove sperimentali di volatilizzazione di diversi composti quali toluene, cicloesano, n-esano, metanolo, pentano, diclorometano e Freon 11. I valori di emissione ottenuti per le diverse sostanze analizzate, sebbene si collochino nell'intorno dei valori previsti tramite il modello di MacKay e Matsugu, denotano errori di stima di tale modello che in taluni casi raggiungono il 40%.

La correlazione sviluppata da MacKay e Matsugu ed in seguito ripresa da Kawamura e MacKay è stata ripresa anche nel testo *Methods for the calculation of physical effects* (Committee for the

prevention of disasters, 1992). In esso, gli autori svolgono un confronto tra diverse correlazioni per il calcolo del coefficiente di scambio materiale presenti in letteratura. Oltre allo studio di MacKay e Matsugu, essi prendono in considerazione anche i lavori di Pasquill (1943) e Clancey (1974) al fine di individuare il modello in grado di descrivere con maggiore precisione il fenomeno di volatilizzazione in campo aperto. In particolare, Pasquill ha condotto prove di volatilizzazione con composti quali acqua, acetone, benzene, acetato di etile, toluene, tricloroetilene, anilina, metilsalicilato, tetraclorometano, bromobenzene e furfurale. Tali prove hanno confermato il fattore C proposto da Pasquill, pari a $0.00178 \text{ m}^{0.33}/\text{s}^{0.22}$. Il lavoro di Clancey propone invece un parametro C pari a $0.00209 \text{ m}^{0.33}/\text{s}^{0.22}$, effettuando considerazioni teoriche riguardo il fenomeno di volatilizzazione di composti liquidi infiammabili a temperatura e pressione ambiente. Come si può notare, i coefficienti ricavati dai lavori di Pasquill e Clancey sono in ottimo accordo, mentre nel caso del lavoro di MacKay e Matsugu, i valori del parametro C si attestano nell'intorno del valore $0.0048 \text{ m}^{0.33}/\text{s}^{0.22}$, considerando la variabilità dovuta al numero di Schmidt. Tale valore è decisamente più elevato rispetto a quelli proposti da Pasquill e Clancey e per questo gli autori del testo *Methods for the calculation of physical effects* (Committee for the prevention of disasters, 1992) hanno effettuato prove sperimentali con acrilonitrile, al fine di verificare quale valore del parametro C fosse più appropriato al fine della stima del flusso emissivo. Da questa sperimentazione si è ottenuto un valore del parametro C pari a $0.002 \text{ m}^{0.33}/\text{s}^{0.22}$. Tale valore si trova in ottimo accordo con i risultati di Pasquill e Clancey, ed è ulteriormente verificato dai risultati del lavoro di Jeulink (1983), il quale ha condotto prove di volatilizzazione da superficie liquida circolare con diametro pari a 5 m, utilizzando composti liquidi quali esano, toluene, iso-ottano e benzene.

Alla luce delle considerazioni fin qui esposte, si ritiene che il modello di volatilizzazione in grado di descrivere con maggiore precisione il fenomeno emissivo sia quello proposto dal testo *Methods for the calculation of physical effects* (Committee for the prevention of disasters, 1992). Nel presente lavoro di tesi, verrà quindi considerata la seguente equazione per il calcolo dello Specific Emission Rate [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$]:

$$SER = K M_i \frac{Pv(T_{pool})}{RT_{pool}}$$

in cui:

$$K = 2 (10)^{-3} u_{10}^{0.78} X^{-0.11}$$

in cui: M_i = massa molare del composto liquido evaporante [Kg/mol]; T_{pool} = temperatura del liquido
 $Pv(T_{pool})$ = tensione di vapore alla temperatura del liquido [Pa]; R= costante universale dei gas
[J/mol/K]; u_{10} = velocità del vento alla quota di 10 m; X= lunghezza sottovento della sorgente areale
[m].

Ad ulteriore conferma della consistenza del modello di volatilizzazione selezionato, è stata effettuata una seconda simulazione, confrontando i valori di SER ottenuti tramite le correlazioni precedentemente esposte e il modello di scambio materiale per convezione forzata turbolenta da singola lastra piana, derivante dalla teoria classica (Perry, 1997). Secondo tale teoria, lo Specific Emission Rate può essere calcolato tramite la:

$$SER = K_{ave} M_i \frac{Pv(T_{pool})}{RT_{pool}}$$

in cui K_{ave} [m/s] corrisponde al coefficiente di scambio materiale mediato sulla lunghezza della lastra piana considerata. Esso è ricavato tramite la:

$$K_{ave} = 0.0365 \frac{u_{10}^{0.8} D_i}{L^{0.2} \nu^{0.8}}$$

in cui: D_i = diffusività in aria del composto evaporante [m^2/s]; L= lunghezza sottovento della sorgente emissiva [m]; ν = viscosità cinematica dell'aria [m^2/s].

Quest'ultima correlazione non tiene in considerazione i diversi parametri ambientali considerati nella trattazione di Sutton e pertanto non può essere ritenuta sufficientemente precisa al fine della valutazione di emissioni in campo aperto; tuttavia essa può essere utilizzata per valutare la consistenza della correlazione selezionata. A tale scopo, la simulazione effettuata in precedenza per la stima dello Specific Emission Rate da una pozza di butanone avente lunghezza sottovento di 10 m è stata ripetuta secondo le medesime modalità, aggiungendo anche i risultati ottenuti tramite l'applicazione del modello di scambio materiale per convezione forzata turbolenta da lastra piana. I risultati ottenuti sono riportati nel grafico seguente:

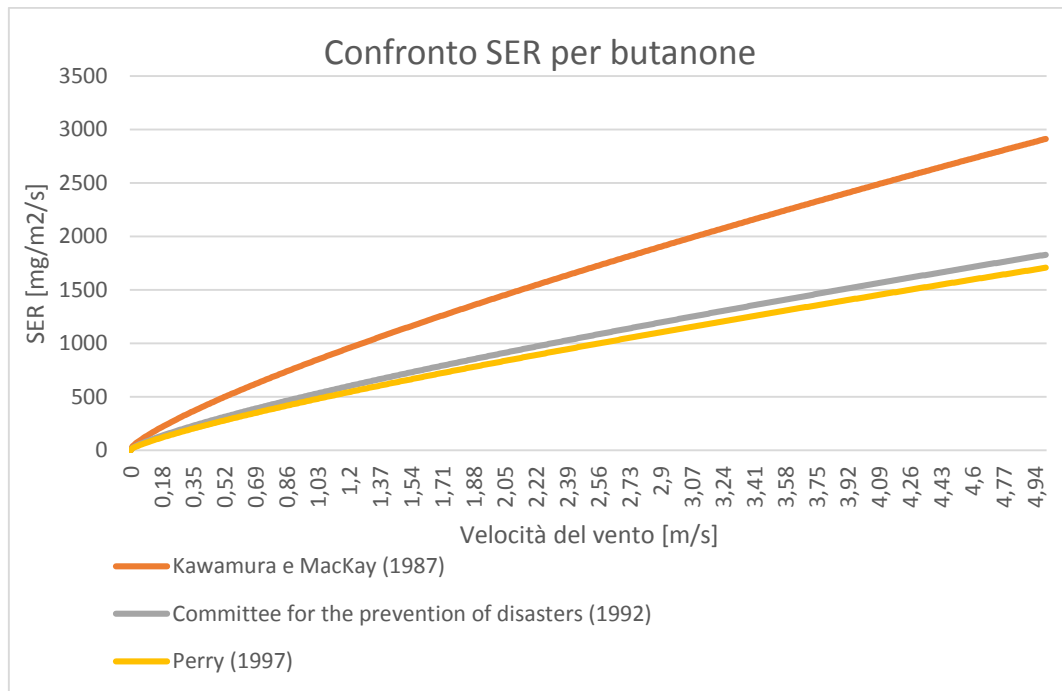


Figura 41: Confronto tra i valori di SER ricavati tramite modello di Kawamura e MacKay (1987), modello presente nel testo *Methods for the calculation of physical effects* (1992) e modello di convezione forzata turbolenta (Perry, 1997)

Come si può osservare dal grafico in Figura 41, che riporta l'andamento dello Specific Emission Rate calcolato secondo i tre modelli, la formula proposta dal testo *Methods for the calculation of physical effects* si trova in ottimo accordo anche con la teoria classica dello scambio materiale. Come detto, il modello di scambio materiale da lastra piana emissiva in regime di convezione forzata turbolenta non risulta essere adatto a descrivere con precisione fenomeni di volatilizzazione in campo aperto, ma è in grado di confermare la consistenza dei risultati ottenuti tramite l'utilizzo del coefficiente di scambio materiale scelto per la presente trattazione.

4.1.1. Estensione del modello a superfici di grandi dimensioni

Un aspetto molto importante da considerare, al fine dell'applicazione in campo aperto dei modelli precedentemente presentati, è la possibilità di estendere tali correlazioni a sorgenti areali di qualsiasi dimensione. E' facile intuire infatti che, all'aumentare della lunghezza sottovento della sorgente areale, il fenomeno convettivo risenta dell'effetto di saturazione dell'atmosfera immediatamente soprastante la superficie del liquido. E' quindi lecito attendersi una diminuzione del SER per sorgenti via via più grandi.

Le prove sperimentali effettuate da Kawamura e MacKay (1987) e da Pasquill (1943) sono però state effettuate utilizzando bacini liquidi con lunghezza caratteristica sottovento inferiore ai 2.5 m. In

campo odorigeno, invece, è frequente effettuare studi su sorgenti areali aventi diametro equivalente dell'ordine delle decine di metri e oltre. Da qui l'importanza di uno studio approfondito dei modelli considerati, al fine di comprendere se siano utilizzabili nelle applicazioni pratiche di interesse.

Nella trattazione di Sutton (1934), da cui deriva il modello di volatilizzazione preso come riferimento nel presente lavoro, si nota come il termine di lunghezza caratteristica sia preso in considerazione e corrisponda alla lunghezza sottovento del bacino emissivo. Da tale studio emerge una dipendenza esponenziale tra l'emissione e la dimensione della sorgente areale, in cui l'esponente è espresso nella forma $-\frac{n}{2+n}$, come mostrato nell'equazione per il calcolo dello Specific Emission Rate già analizzata nel paragrafo 2.3.2.1:

$$SER = K \bar{u}^{\frac{2-n}{2+n}} a^{\frac{2}{2+n}} x_0^{-\frac{n}{2+n}}$$

in cui: K = costante di proporzionalità; \bar{u} = velocità del vento alla quota considerata; a = parametro dipendente dalle caratteristiche fisiche dell'atmosfera; x_0 = lunghezza sottovento della sorgente emissiva.

Al fine della determinazione del parametro n , Sutton ha approssimato il profilo della velocità del vento al variare della quota con un modello di tipo power law, assumendo che la velocità alla superficie sia uguale a zero. Tale modello si presenta nella forma (Geiger, 1961):

$$u_2 = u_1 \left(\frac{z_2}{z_1} \right)^{\frac{n}{2-n}}$$

in cui u_2 e u_1 sono rispettivamente le velocità [m/s] alle due diverse quote z_2 e z_1 [m].

Da considerazioni di tipo meteorologico Sutton ha individuato un range di valori attribuibili al parametro n compreso tra 0 e 1, in funzione della stabilità e della turbolenza nella bassa atmosfera.

Al fine di determinare un valore di riferimento per il parametro n , lo stesso Sutton si riconduce all'analogia tra flusso all'interno di tubazioni e effetto del vento in campo aperto. L'equazione che correla la velocità del flusso di un fluido all'interno di un tubo liscio per un ampio range di numeri di Reynolds alla distanza dalla superficie della condotta è (Ewald et al., 1936):

$$u_2 = u_1 \left(\frac{z_2}{z_1} \right)^{\frac{1}{7}}$$

Da essa, per analogia con l'equazione caratteristica del profilo del vento in campo aperto, si ricava il valore di n , andando ad uguagliare gli esponenti delle correlazioni:

$$\frac{n}{2-n} = \frac{1}{7}$$

$$n = 0.25$$

Questo parametro consente di determinare il valore degli esponenti riferiti alla velocità del vento e alla lunghezza caratteristica della sorgente emissiva.

Per quanto riguarda l'esponente relativo alla velocità del vento si ottiene:

$$\frac{2-n}{2+n} = 0.78$$

Mentre per quanto riguarda la lunghezza caratteristica, si ha un esponente pari a:

$$-\frac{n}{2+n} = -0.11$$

In particolare, l'esponente relativo alla lunghezza sottovento della superficie liquida è stato verificato da MacKay e Matsugu (1973) tramite prove sperimentali di volatilizzazione effettuate utilizzando come composto liquido di riferimento l'acqua. Per fare ciò, essi hanno misurato il valore di SER dell'acqua evaporata da pozze circolari aventi diverso diametro, mantenendo tutte le altre condizioni operative costanti. Tabulando i valori di SER ottenuti da ciascuna prova in funzione del diametro della sorgente emissiva, MacKay e Matsugu hanno ricavato una relazione tra SER e dimensione caratteristica della pozza avente esponente pari a -0.12. Tale valore risulta in ottimo accordo con l'esponente ricavato dalla trattazione di Sutton, pari a -0.11. MacKay e Matsugu affermano inoltre che una relazione avente tale esponente può essere applicata con buona precisione a tutte le pozze aventi diametro maggiore di 0.1 m.

Sulla base delle considerazioni sopra riportate, è possibile concludere che le correlazioni derivanti dalla trattazione di Sutton, tra cui quella presa come riferimento nel presente lavoro, forniscono valori di SER che decrescono all'aumentare della dimensione della sorgente areale considerata. Si ottiene così una dipendenza esponenziale tra SER e lunghezza caratteristica, che può essere espressa tramite una proporzionalità del tipo:

$$SER \propto X^{-0.11}$$

in cui X= lunghezza caratteristica della sorgente areale [m].

E' quindi possibile concludere che, al fine dell'applicazione dei modelli derivanti dalla trattazione di Sutton a sorgenti areali di grandi dimensioni, l'effetto delle dimensioni della sorgente è intrinsecamente considerato nel modello.

4.2. Valutazione del modello di emissione all'interno della Wind Tunnel

Al fine dell'individuazione del modello di volatilizzazione che meglio descriva il fenomeno emissivo all'interno della Wind Tunnel è necessario innanzi tutto definire le condizioni fluidodinamiche e di scambio materiale che si verificano all'interno della cappa. I modelli di volatilizzazione presi in considerazione nel presente lavoro di tesi ed esposti nei paragrafi 2.3.3.1 e 2.3.3.2 sono infatti validi sotto le ipotesi di regime fluidodinamico laminare con strato limite completamente sviluppato e strato limite di scambio materiale non completamente sviluppato. Tali ipotesi devono pertanto essere verificate per il caso specifico della Wind Tunnel considerata, andando ad individuare le condizioni fluidodinamiche che si verificano sotto cappa nel range di condizioni operative all'interno del quale sono state effettuate le prove sperimentali.

A tal proposito risulta necessario calcolare il numero di Reynolds all'interno della Wind Tunnel, definito come:

$$Re = \frac{u_{WT} D_{eq}}{\nu}$$

in cui: u_{WT} = velocità del flusso gassoso all'interno della Wind Tunnel [m/s]; ν = viscosità cinematica dell'aria [m²/s]; D_{eq} = diametro equivalente della sezione trasversale della Wind Tunnel [m].

Dato che il fenomeno dello scambio materiale all'interno della Wind Tunnel avviene unicamente all'interno del corpo centrale della cappa, avente sezione rettangolare di lati 25 cm e 8 cm, il diametro equivalente considerato nell'equazione per il calcolo del numero di Reynolds è quello calcolato a partire da tali dimensioni, secondo la:

$$D_{eq} = \frac{4 S}{P_b}$$

in cui: S = sezione di passaggio del flusso gassoso [m²]; P_b = perimetro bagnato [m].

Si noti inoltre che l'utilizzo di tale diametro equivalente, essendo esso riferito alla zona della Wind Tunnel con sezione di passaggio del flusso gassoso più ampia, consente di porsi nelle condizioni maggiormente conservative ai fini della verifica del regime fluidodinamico. In condizioni di regime laminare il valore del numero di Reynolds deve infatti essere inferiore a 2300 (Incropera et al., 2007). Nel range di velocità utilizzate in fase sperimentale e considerando una temperatura di 20°C si ottengono valori del numero di Reynolds compresi tra 78 e 424. Pertanto l'ipotesi di moto laminare è verificata per tutte le condizioni sperimentali considerate.

L'ipotesi di strato limite fluidodinamico completamente sviluppato può invece essere verificata calcolando la lunghezza della regione di sviluppo dello strato limite, secondo la seguente relazione (Bejan e Kraus, 1995):

$$\frac{X_f}{D_{eq}} = 10^{-2} Re$$

in cui X_f = lunghezza di sviluppo dello strato limite fluidodinamico [m].

Considerando il range di velocità del flusso gassoso utilizzate in fase sperimentale e considerando una temperatura di 20°C, si ottengono valori di X_f compresi tra 9.4 cm e 51.4 cm. Come si può osservare dalla configurazione della Wind Tunnel, la zona di imbocco del flusso gassoso, situata all'inizio della Wind Tunnel e costituita da una zona a sezione costante e un divergente con alette di indirizzamento, ha una lunghezza pari a 80 cm. Tale zona precede il corpo centrale della Wind Tunnel esposto alla superficie liquida emissiva e pertanto garantisce una lunghezza sufficiente per il completo sviluppo dello strato limite fluidodinamico del flusso di aria neutra insufflato prima che esso raggiunga la zona emissiva. Si noti inoltre che, anche in questo caso, avendo utilizzato nei calcoli il diametro equivalente riferito al corpo centrale (avente sezione maggiore), ci si è posti nelle condizioni maggiormente conservative.

E' infine necessario verificare l'ipotesi di strato limite di scambio materiale non completamente sviluppato all'interno della Wind Tunnel. A tale scopo è necessario considerare la seguente equazione per il calcolo della lunghezza di sviluppo dello strato limite termico (Incropera et al., 2007):

$$\frac{X_t}{D_{eq}} = 0.05 Re Pr$$

in cui: X_t = lunghezza di sviluppo dello strato limite di scambio termico [m]; Pr = numero di Prandtl [-].

Applicando l'analogia scambio termico-materiale di Chilton-Colburn (Incropera et al., 2007), si ottiene la correlazione per il calcolo della lunghezza di sviluppo dello strato limite materiale:

$$\frac{X_m}{D_{eq}} = 0.05 Re Sc$$

in cui: X_m = lunghezza di sviluppo dello strato limite di scambio materiale [m]; Sc = numero di Schmidt [-].

Considerando anche in questo caso il range di velocità utilizzate in fase sperimentale e una temperatura di riferimento di 20°C, si ottengono valori di X_m compresi tra 68.7 cm e 375.7 cm nel caso in cui il composto evaporante sia acetone, mentre per quanto riguarda il butanone si ottengono valori compresi tra 79.5 cm e 435 cm. Si noti che in questo caso si ottengono valori diversi a seconda del composto liquido considerato, poiché il numero di Schmidt contiene a denominatore la diffusività del composto evaporante in aria. Considerando che lo scambio materiale all'interno della Wind Tunnel avviene soltanto all'interno del corpo centrale, lo strato limite materiale ha a disposizione una lunghezza di soli 50 cm per svilupparsi. Pertanto è possibile affermare che in tutte le condizioni operative considerate in fase sperimentale lo strato limite di scambio materiale non è completamente sviluppato.

Come accennato in precedenza, a causa della particolare configurazione della Wind Tunnel, non è possibile trovare in letteratura modelli di volatilizzazione che si riferiscano a condizioni fluidodinamiche e di scambio materiale perfettamente uguali a quelle che si verificano sotto cappa. Per questo motivo è necessario individuare il modello che meglio approssimi la reale situazione all'interno della Wind Tunnel. A tale scopo si consideri il corpo centrale della Wind Tunnel, all'interno del quale avviene il fenomeno di volatilizzazione: esso può essere ricondotto alla situazione fluidodinamica di due superfici piane parallele di cui soltanto una emissiva, in condizioni di moto laminare completamente sviluppato con strato limite di scambio materiale non completamente sviluppato. A causa dell'assenza in letteratura scientifica di un modello specifico di scambio materiale in grado di descrivere il fenomeno emissivo in tali condizioni, sono stati considerati i due modelli che, sotto opportune ipotesi, sono in grado di approssimare meglio la reale situazione all'interno della Wind Tunnel: si tratta dei modelli di volatilizzazione da singola superficie emissiva e da due superfici piane parallele entrambe emissive.

Tra questi due modelli, si è ritenuto che quello in grado di approssimare con maggiore precisione le reali condizioni emissive all'interno della Wind Tunnel sia quello riferito allo scambio materiale da singola superficie emissiva in condizioni di moto laminare completamente sviluppato, con strato limite di scambio materiale non completamente sviluppato. Tale modello, già preso come riferimento in altri lavori al fine di descrivere il fenomeno di volatilizzazione sotto cappa (Capelli et al., 2009; Bliss et al., 1995), risulta infatti adatto alla descrizione delle reali condizioni fluidodinamiche e di scambio materiale all'interno della Wind Tunnel, sebbene non sia presa in considerazione la presenza della parete superiore della Wind Tunnel. A giustificazione di ciò è necessario considerare gli spessori degli strati limite fluidodinamico e di scambio materiale che si hanno all'interno del corpo centrale della Wind Tunnel.

Per quanto riguarda lo spessore dello strato limite fluidodinamico, esso è definito come la distanza dalla parete (o, nel caso della Wind Tunnel, dalla superficie emissiva) in corrispondenza della quale la componente della velocità parallela alla lastra è pari al 99% della velocità all'esterno dello strato limite (Cengel e Cimbala, 2010). Per quanto riguarda il flusso laminare tra due lastre parallele, come nel caso del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel, lo spessore degli strati limite superiore ed inferiore aumenta a partire dalla zona di ingresso, fino a convergere a metà della distanza tra le due superfici quando il moto risulta completamente sviluppato (Bejan e Kraus, 1995).

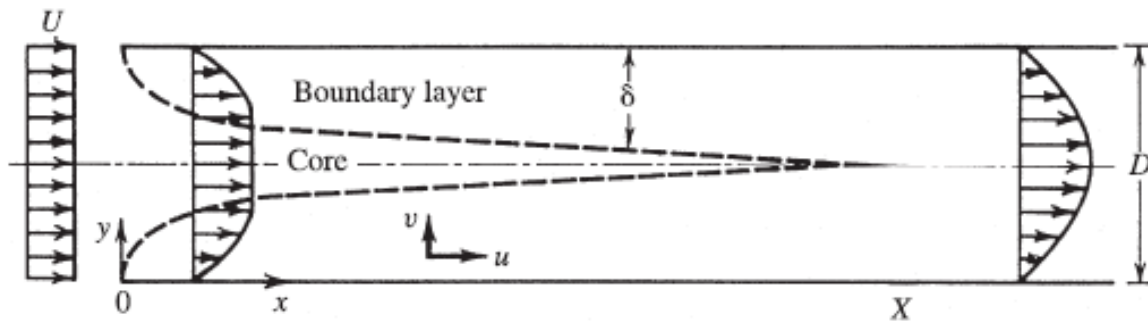


Figura 42: Rappresentazione schematica dello sviluppo dello strato limite fluidodinamico tra due lastre parallele

Considerando invece lo strato limite di scambio materiale, esso può essere definito come la distanza dalla superficie emissiva (nel caso della Wind Tunnel, la superficie del liquido esposta all'interno della cappa) in corrispondenza della quale la differenza di concentrazione del composto emesso rispetto a quella presente sulla superficie emissiva è pari al 99% del gradiente di concentrazione tra la superficie emissiva e la fase bulk (Incropera et al, 2007). A distanza δ_m dalla superficie emissiva, vale quindi la condizione:

$$\frac{C_s - C_\delta}{C_s - C_b} = 0.99$$

in cui: C_s = concentrazione del composto considerato sulla superficie emissiva [mol/m^3]; C_δ = concentrazione del composto a distanza δ_m dalla superficie emissiva [mol/m^3]; C_b = concentrazione di bulk del composto considerato [mol/m^3].

La relazione che lega lo spessore dello strato limite fluidodinamico allo strato limite di scambio materiale è espressa secondo la seguente equazione (Incropera et al., 2007):

$$\delta_m = \delta_f Sc^{-\frac{1}{3}}$$

in cui: δ_m = spessore dello strato limite di scambio materiale [m]; δ_f = spessore dello strato limite fluidodinamico [m].

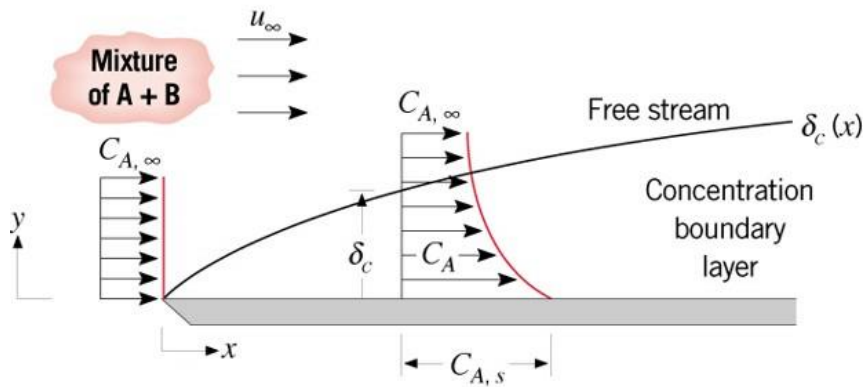


Figura 43: Rappresentazione dello strato limite di scambio materiale

Poiché nel caso di moto laminare completamente sviluppato tra due lastre piane parallele lo spessore dello strato limite fluidodinamico risulta pari a metà della distanza tra le due lastre, da tale equazione si deduce che, solo nel caso di $Sc = 1$, lo strato limite fluidodinamico e quello di scambio materiale raggiungono lo stesso spessore.

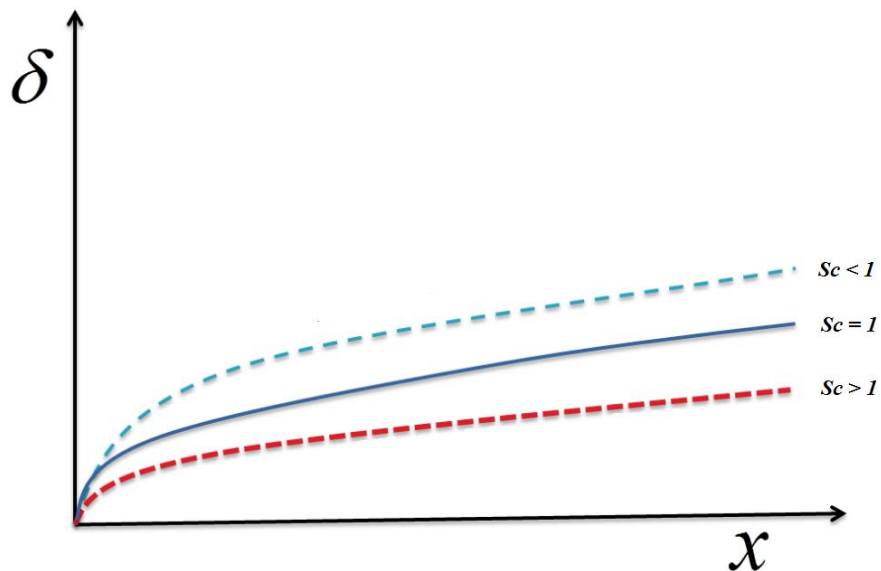


Figura 44: Sviluppo dello strato limite di scambio materiale rispetto allo strato limite fluidodinamico (i.e. $Sc = 1$)

Nel caso dei composti considerati in fase sperimentale ed a un temperatura di riferimento pari a 20°C , si ottengono valori di Sc pari a 1.46 per l'acetone e 1.69 per il butanone. Da ciò consegue che, per i composti utilizzati in fase sperimentale, lo strato limite di scambio materiale è sempre contenuto all'interno dello strato limite fluidodinamico (poiché $\delta_m < \delta_f$) e di conseguenza non supera mai la metà della distanza tra la superficie liquida emissiva e la parete superiore della Wind Tunnel. Lo

stesso discorso può essere esteso a tutti i composti i cui vapori hanno coefficiente di diffusione in aria inferiore rispetto alla viscosità cinematica dell'aria ad una determinata temperatura, e pertanto il relativo valore del numero di Schmidt è maggiore di 1. Come si può osservare in Tabella 9, questa situazione si verifica per la maggior parte dei composti liquidi evaporanti in aria, per i quali il numero di Schmidt cresce al diminuire della loro diffusività in aria.

Nome composto	Sc [-]	Nome composto	Sc [-]
Acido formico	0.97	Benzene	1.76
Metanolo	0.97	Toluene	1.84
Acido acetico	1.16	Acido butanoico	1.91
Etanolo	1.3	Clorobenzene	2.12
Dietilamina	1.47	Anilina	2.14
Butilamina	1.53	Xilene	2.18
1-propanolo	1.55	1-pentanol	2.21
Acido propanoico	1.56	Acido pentanoico	2.31
Etilere	1.66	1-esanol	2.6
1-butanolo	1.72		

Tabella 9: Valori del numero di Schmidt dei vapori di alcuni composti in aria (Perry, 1997)

Si può quindi concludere che, per la maggior parte dei composti liquidi evaporanti in aria, lo strato limite di scambio materiale è sempre contenuto all'interno dello strato limite fluidodinamico, e di conseguenza non supera mai la metà della distanza tra la due lastre parallele che, nel caso specifico della Wind Tunnel, sono costituite dalla superficie liquida emissiva e dalla parete superiore della cappa. Per tale motivo è possibile ritenere che il fenomeno di scambio materiale di tali composti all'interno della Wind Tunnel non risenta della presenza della parete superiore della cappa, poiché il fenomeno emissivo si esaurisce entro la semidistanza tra superficie liquida e parete superiore. Il modello di volatilizzazione riferito alla singola lastra piana emissiva in condizioni di moto laminare completamente sviluppato e strato limite di scambio materiale non completamente sviluppato risulta quindi applicabile anche al caso di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel, nonostante la presenza della parete superiore.

Per quanto riguarda invece l'applicazione del modello di scambio materiale da due superfici piane parallele alla particolare situazione emissiva che avviene all'interno della Wind Tunnel, si osserva che esiste una forte discrepanza tra modello teorico e situazione reale, in particolare per quanto

concerne le condizioni alle quali avviene il fenomeno di scambio materiale: sotto cappa infatti lo scambio materiale avviene soltanto per mezzo di una delle due superfici piane parallele (ovvero la superficie liquida), mentre la parete superiore della Wind Tunnel risulta non emissiva.

Alla luce di queste considerazioni è possibile affermare che il modello di volatilizzazione che, tra quelli presenti in letteratura, meglio approssima le reali condizioni di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel è quello riferito all'emissione da singola lastra piana in condizioni di moto laminare completamente sviluppato e strato limite di scambio materiale non completamente sviluppato. Tale modello viene quindi preso come riferimento nel presente lavoro di tesi e la sua applicabilità al caso reale è verificata tramite le prove sperimentali, i cui risultati sono esposti nel paragrafo seguente.

Sulla base delle medesime considerazioni, il modello di volatilizzazione riferito a due lastre piane parallele entrambe emissive risulta essere invece meno adatto a descrivere il reale fenomeno di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel. A livello strettamente fluidodinamico, comunque, le ipotesi di partenza di tale modello risultano descrivere con buona approssimazione la situazione sotto cappa, tenendo in considerazione l'effetto che la parete superiore della Wind Tunnel ha sul profilo di velocità del flusso di gas neutro insufflato. Per questo motivo si può quindi prevedere che l'andamento del flusso emissivo all'interno della Wind Tunnel in funzione della velocità del flusso di aria neutra sia intermedio tra quello previsto dal modello per singola lastra e quello previsto dal modello per doppia lastra emissiva, sebbene si possa prevedere che esso risulti meglio descritto dall'andamento previsto dal modello di volatilizzazione da singola lastra piana.

4.3. Risultati delle prove e convalida sperimentale

L'analisi mediante gascromatografo dei campioni gassosi ottenuti sperimentalmente ha fornito cromatogrammi caratteristici per ciascuna prova, a partire dai quali è stato possibile ricavare l'area di ciascun picco relativo alle sostanze gassose iniettate. Nelle figure seguenti sono riportati, a titolo di esempio, due cromatogrammi, di cui il primo relativo ad una prova con iniezione di campione gassoso contenente acetone, mentre il secondo caratteristico di un'iniezione di gas contenente butanone.

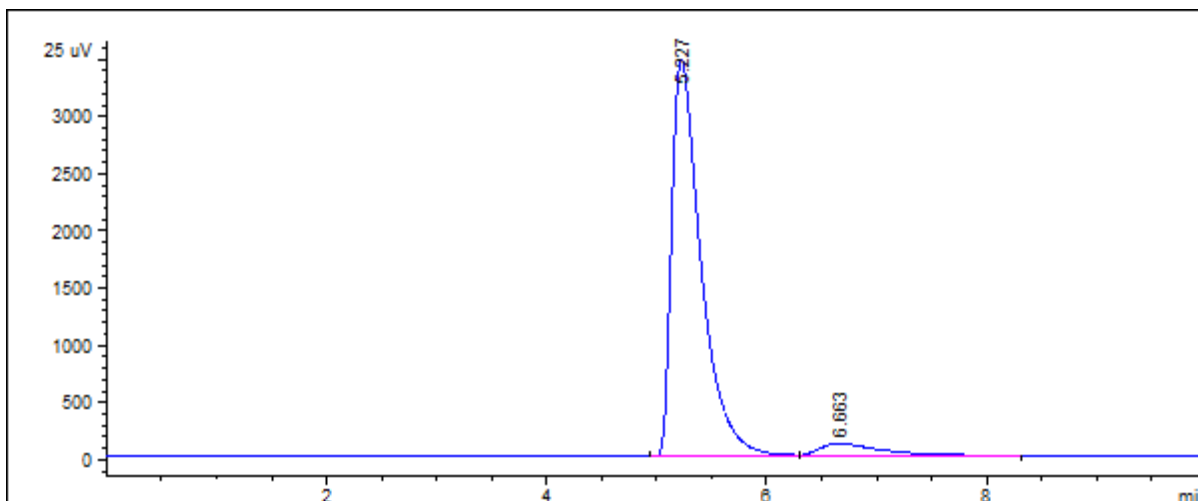


Figura 45: Esempio di cromatogramma riferito all'acetone

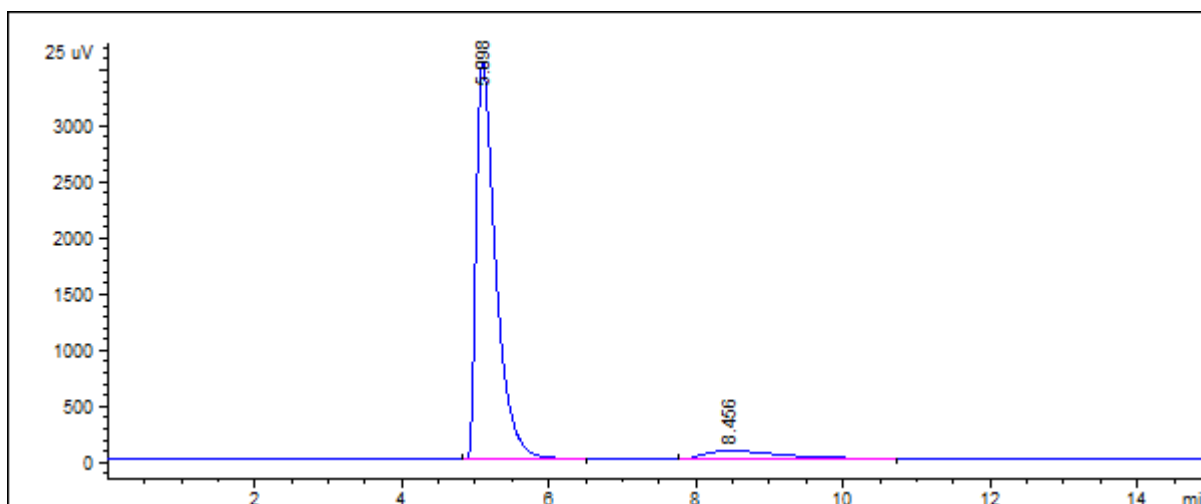


Figura 46: Esempio di cromatogramma riferito al butanone

Come si può notare, per ciascun cromatogramma sono presenti due picchi caratteristici, il cui tempo di ritenzione, come si vedrà nel seguito, rimane costante per ciascuna prova. In entrambi i casi, il primo picco ha tempo di ritenzione ≈ 5 min ed è quello caratteristico dell'aria presente nel campione analizzato e quindi iniettata insieme al composto considerato. Il secondo picco di ciascun cromatogramma è invece quello caratteristico dei vapori del composto liquido utilizzato sperimentalmente come sorgente liquida emissiva. Si nota che il tempo di ritenzione caratteristico per l'acetone è ≈ 6.4 min, mentre quello relativo al butanone è ≈ 8.3 min. Questi ultimi picchi risultano essere, nei cromatogrammi relativi alle prove sperimentali, di area molto inferiore rispetto a quello caratteristico dell'aria, poiché generalmente i campioni prelevati contengono piccole concentrazioni di composto evaporato, ma comunque correttamente individuabili ed integrabili dal software di elaborazione, all'interno di tutto il campo di condizioni sperimentali considerato.

Come visto nel paragrafo 3.4.2, al fine del calcolo dell'area nominale del picco relativo al composto considerato, è necessario applicare la formula:

$$A_{nominale} = \frac{A_i}{A_{aria}} A'_{aria}$$

in cui A_i e A_{aria} sono rispettivamente l'area dei picchi del composto considerato e dell'aria nelle diverse prove, mentre A'_{aria} corrisponde al valore dell'area del picco ottenuto per iniezione di sola aria.

Nelle tabelle seguenti sono riportati i valori di area di picco ottenuti sperimentalmente da ciascuna prova, in funzione della portata del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel.

- Prove effettuate in data 10/02/2016, utilizzando acetone come composto di riferimento:

Portata aria [Nm ³ /h]	Prova	Tempo [min]	Area picco
1.21	Prova 1	4.979	67439
		6.343	2532.2
	Prova 2	4.971	68088.2
		6.331	2264.8
	Prova 3	4.959	68688.8
		6.312	2417.1
2.07	Prova 1	4.973	67988.7
		6.338	1959.8
	Prova 2	4.981	66776.4
		6.353	1697.9
	Prova 3	4.981	66652.9
		6.35	1779.3
2.93	Prova 1	4.96	70076.4
		6.334	1405.4
	Prova 2	4.973	68385.6
		6.35	1353.5
	Prova 3	4.979	67328.9
		6.367	1203.6

Tabella 10: Dati sperimentali. Prove del 10/02/2016

per quanto riguarda le iniezioni di sola aria si sono ottenuti i seguenti risultati:

Prova	Tempo [min]	Area picco
Prova 1	4.974	70720
Prova 2	4.984	70630.8
Prova 3	4.995	70710.5

Tabella 11: Iniezioni di sola aria. Prove del 10/02/2016

da cui si ottiene un valore medio di A'_{aria} pari a 70687.1.

- Prove effettuate in data 08/03/2016, utilizzando acetone come composto di riferimento:

Portata aria [Nm ³ /h]	Prova	Tempo [min]	Area picco
1.21	Prova 1	4.989	68524.8
		6.369	3002.3
	Prova 2	4.997	68105.2
		6.386	2593.5
	Prova 3	4.999	6853.3
		6.382	2741.1
1.79	Prova 1	4.994	69006.9
		6.38	1963.8
	Prova 2	4.995	66272.6
		6.384	1967.6
2.36	Prova 1	4.998	67521.7
		6.381	2690.1
	Prova 2	4.995	68467.8
		6.374	2351.2
	Prova 3	5.003	67600.1
		6.405	1541.9
Prova 4	4.984	70670.2	
	6.373	1835.8	
2.93	Prova 1	4.991	68720.3
		6.381	2433.8
	Prova 2	4.991	69962.5
		6.379	2055.5
	Prova 3	4.986	70256.6
		6.372	2348.1
3.50	Prova 1	4.993	68768.7
		6.382	1798.2
	Prova 2	4.983	71041.5
		6.368	1736.5

Tabella 12: Dati sperimentali. Prove del 08/03/2016

per quanto riguarda le iniezioni di sola aria si sono ottenuti i seguenti risultati:

Prova	Tempo [min]	Area picco
Prova 1	4.994	66558.1
Prova 2	4.995	67986
Prova 3	4.983	68551.1

Tabella 13: Iniezioni di sola aria. Prove del 08/03/2016

da cui si ottiene un valore medio di A'_{aria} pari a 67698.4.

- Prove effettuate in data 16/05/2016, utilizzando butanone come composto di riferimento:

Portata aria [Nm ³ /h]	Prova	Tempo [min]	Area picco
0.64	Prova 1	4.975	68679.5
		8.254	2943.7
	Prova 2	4.966	69722.1
		8.236	2535.9
	Prova 3	4.981	67023.1
		8.266	2377.2
1.21	Prova 1	4.977	69109.7
		8.278	1912.4
	Prova 2	4.982	68051.4
		8.286	2202.3
	Prova 3	4.983	68406.7
		8.324	1574.7
1.79	Prova 1	4.985	67762.9
		8.279	2071
	Prova 2	4.982	67675.6
		8.274	1565.9
	Prova 3	4.985	68177.8
		8.278	1509
2.36	Prova 1	4.986	67248
		8.304	1347.1
	Prova 2	4.978	69070.4
		8.252	1832
	Prova 3	4.975	69043.4
		8.286	1064.9

Tabella 14: Dati sperimentali. Prove del 16/05/2016

per quanto riguarda le iniezioni di sola aria si sono ottenuti i seguenti risultati:

Prova	Tempo [min]	Area picco
Prova 1	4.972	67018.9
Prova 2	4.971	68526.5
Prova 3	4.955	65789.7

Tabella 15: Iniezioni di sola aria. Prove del 16/05/2016

da cui si ottiene un valore medio di A'_{aria} pari a 67111.7.

Facendo uso delle rette di calibrazione ottenute per ciascun composto si è calcolato, a partire dai valori di area nominale, la concentrazione del composto evaporato, espressa in parti per milione, riferita a ciascuna prova sperimentale. Al fine di ottenere dati confrontabili gli uni con gli altri e

con i modelli di volatilizzazione considerati per descrivere il fenomeno emissivo sotto cappa, si è provveduto a convertire il dato di concentrazione espresso in parti per milione in un valore adimensionale, espresso come il rapporto tra tale concentrazione e la concentrazione di saturazione dei vapori del composto considerato, calcolata a partire dalla tensione di vapore di tale composto alla specifica temperatura cui è stata condotta la prova. In questo modo è possibile ottenere valori non dipendenti dalla temperatura e per tale motivo confrontabili. In particolare, la concentrazione di saturazione dei vapori del composto considerato è espressa secondo la:

$$ppm_{sat} = \frac{Pv(T_{liq})}{P_{atm}} 10^6$$

in cui $Pv(T_{liq})$ è la tensione di vapore dell'acetone alla temperatura del liquido [Pa], mentre P_{atm} è la pressione atmosferica [Pa].

I valori di frazione di parti per milione ottenuti nelle medesime condizioni operative sono stati mediati per ciascun composto considerato, ottenendo i seguenti valori medi.

- Per l'acetone:

Portata aria [Nm ³ /h]	ppm/ppm _{sat}
1.21	0.06445
1.93	0.04396
2.07	0.04322
2.36	0.04672
2.93	0.03997
3.50	0.0366

Tabella 16: Frazioni di parti per milione sperimentali nel caso dell'acetone

- Per il butanone:

Portata aria [Nm ³ /h]	ppm/ppm _{sat}
0.64	0.0692
1.21	0.05099
1.79	0.04228
2.36	0.03855

Tabella 17: Frazioni di parti per milione sperimentali nel caso del butanone

Tramite i modelli di volatilizzazione da singola e doppia superficie emissiva in condizioni di moto laminare completamente sviluppato e strato limite di scambio materiale non completamente sviluppato sono stati inoltre calcolati i valori di frazione di parti per milione previsti per ciascun composto, in un range di velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel compreso tra 0.00964 m/s e 0.0527 m/s. Tale campo di velocità comprende tutte le velocità del flusso utilizzate in fase sperimentale e pertanto rende possibile un confronto tra modelli teorici e dati sperimentali, sia in termini puntuali che in termini di andamento al variare della velocità.

Nei grafici seguenti sono riportati gli andamenti di frazione di parti per milione in funzione della velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel previsti dai modelli teorici e i valori ottenuti sperimentalmente.

- Per l'acetone:

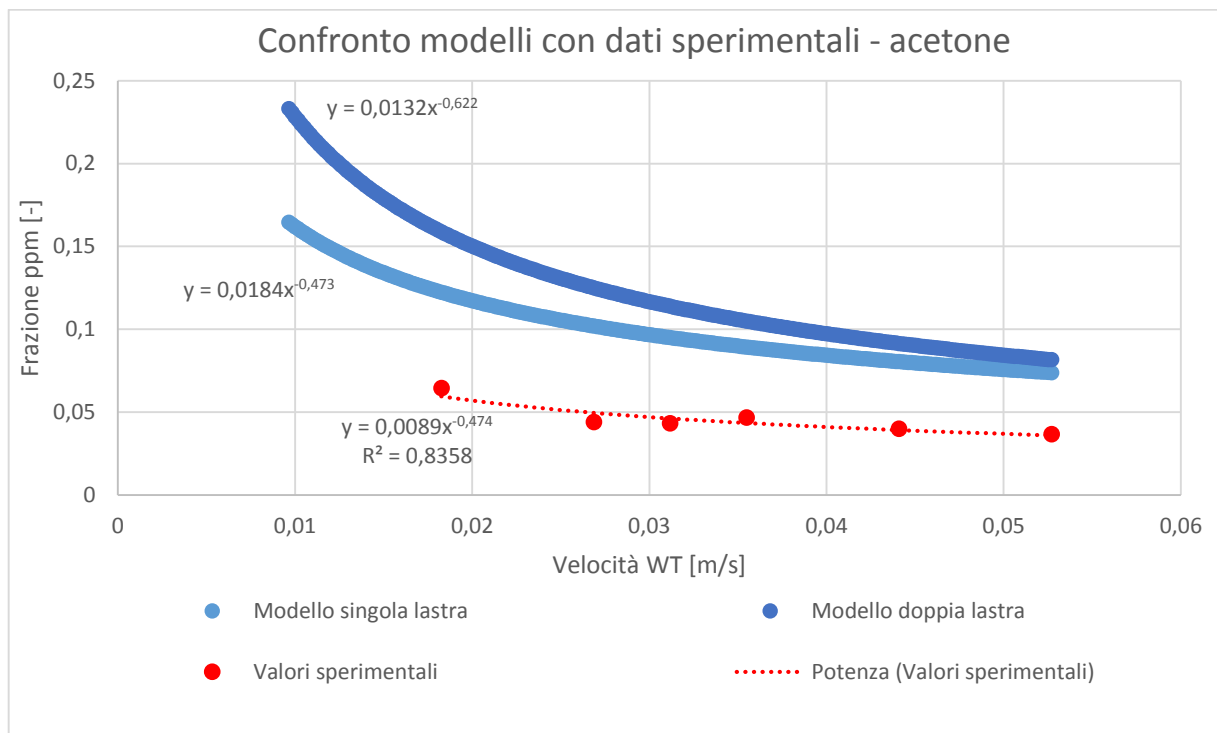


Figura 47: Confronto dei modelli teorici con i dati sperimentali nel caso dell'acetone

- Per il butanone:

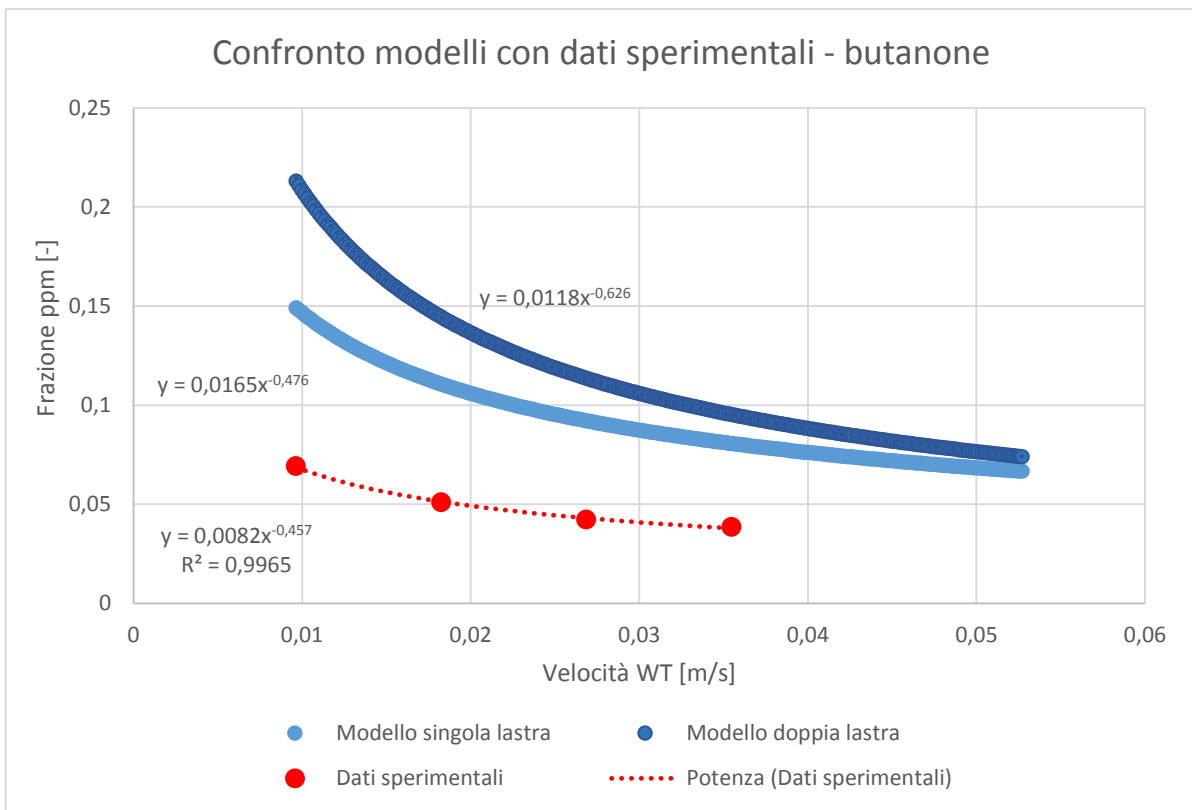


Figura 48: Confronto dei modelli teorici con i dati sperimentali nel caso del butanone

Si noti che in entrambi i casi sono state tracciate linee di interpolazione di tipo esponenziale, sia per i valori sperimentali che per i valori ricavati tramite i due modelli di volatilizzazione teorici, al fine di confrontare l'andamento dei valori sperimentali con quelli dei modelli. Confrontando gli esponenti di tali linee di interpolazione, si può osservare che, sia nel caso dell'acetone che nel caso del butanone, la concentrazione di composto in uscita dalla Wind Tunnel varia in funzione della velocità del vento con un andamento avente esponente molto simile a quello caratteristico del modello emissivo da singola lastra piana. Come si può notare, infatti, gli esponenti della linea di interpolazione riferiti rispettivamente alle prove effettuate con acetone e con butanone sono pari a -0.474 e -0.457, mentre quello ottenuto per il modello a singola lastra piana è ≈ -0.474 . Il modello di volatilizzazione da doppia superficie emissiva, avente andamento esponenziale in funzione della velocità del flusso gassoso con esponente pari a -0.672 nel caso dell'acetone e -0.626 nel caso del butanone, si discosta invece in modo più rilevante dall'andamento sperimentale. Si può quindi affermare che, come precedentemente discusso, il modello di volatilizzazione da singola lastra emissiva sembra essere quello che meglio descrive il fenomeno emissivo all'interno della Wind Tunnel.

Appare comunque evidente che, sebbene l'andamento esponenziale dei dati sperimentali al variare della velocità del flusso gassoso sia ben approssimato dal modello di volatilizzazione da singola

lastra, i valori di concentrazione ricavati tramite l'utilizzo della Wind Tunnel risultino traslati rispetto al modello teorico. Questo può essere legato al coefficiente di proporzionalità che, anche per il modello teorico, è frutto di osservazioni sperimentali. Al fine dunque di ottenere il modello di volatilizzazione che meglio descriva il fenomeno emissivo relativo alla Wind Tunnel utilizzata si è quindi provato a modificare il coefficiente di proporzionalità presente nell'equazione per il calcolo del coefficiente convettivo di scambio materiale mediato sulla lunghezza della cappa, $K_{c,ave}$:

$$K_{c,ave} = 0.664 \left(\frac{D_i^4}{L_{WT}^3 \nu} \right)^{\frac{1}{6}} u_{WT}^{1/2}$$

in cui: D_i = diffusività in aria del composto considerato [m^2/s]; L_{WT} = lunghezza della Wind Tunnel [m]; ν = viscosità cinematica dell'aria [m^2/s]; u_{WT} = velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel [m/s].

Il coefficiente 0.664 è stato quindi ricalcolato per ciascuno dei due composti presi in esame, mediante minimizzazione della somma degli scarti quadratici tra valore sperimentale e modello. I coefficienti così ottenuti sono riportati in Tabella 18.

Composto	Coefficiente ricalcolato
Acetone	0.33
Butanone	0.30

Tabella 18: Coefficienti di proporzionalità ricalcolati

Applicando i modelli di volatilizzazione da singola lastra piana con coefficienti di proporzionalità ricalcolati per ciascuna sostanza, si ottengono gli andamenti riportati nei grafici seguenti.

- Per l'acetone:

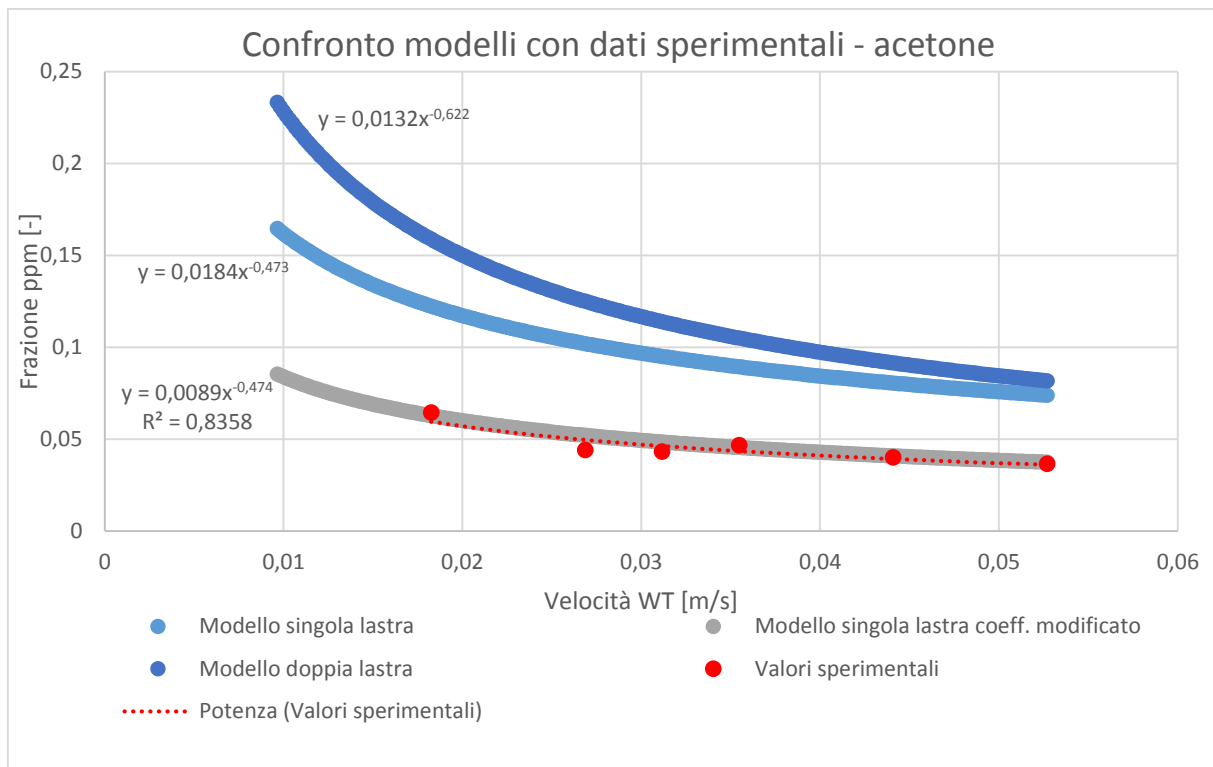


Figura 49: Confronto dei modelli teorici con i dati sperimentali per l'acetone con aggiunta del modello con coefficiente ricalcolato

- Per il butanone:

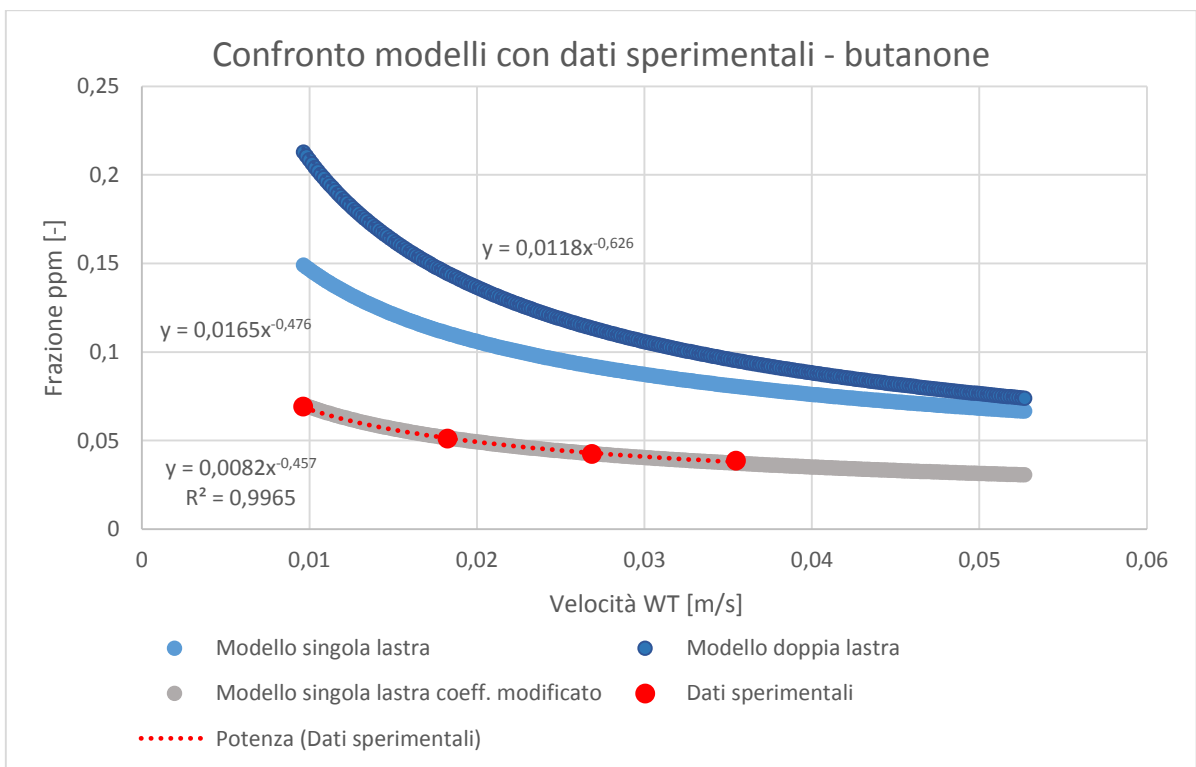


Figura 50: Confronto dei modelli teorici con i dati sperimentali per il butanone con aggiunta del modello con coefficiente ricalcolato

Come si può osservare dai grafici, in seguito al ricalcolo del coefficiente di proporzionalità, i modelli di volatilizzazione da singola superficie emissiva in condizioni di moto laminare completamente sviluppato e strato limite di scambio materiale non completamente sviluppato descrivono con buona precisione l'andamento dei valori sperimentali. Come verrà discusso più dettagliatamente nel seguito, a seguito di un test statistico è stato possibile affermare inoltre che non ci sono elementi per ritenere che i coefficienti ricalcolati rispettivamente per l'acetone e per il butanone siano differenti. La differenza esistente tra i due valori ricavati può pertanto essere imputata all'incertezza sperimentale e degli strumenti di misura, ritenendo i modelli di volatilizzazione ricalcolati sperimentalmente sostanzialmente uguali.

E' necessario infine effettuare alcune considerazioni riguardanti lo scostamento tra il coefficiente di proporzionalità relativo al coefficiente convettivo di scambio materiale del modello di letteratura per singola lastra piana e i coefficienti ottimizzati ottenuti sperimentalmente. In primo luogo si consideri che, come discusso nei capitoli precedenti, non è possibile trovare in letteratura un modello di volatilizzazione che si riferisca a condizioni emissive identiche a quelle che si verificano sotto cappa, a causa della particolare conformazione della Wind Tunnel. In particolare è importante osservare che, all'interno della Wind Tunnel, gli strati limite fluidodinamico e di scambio materiale iniziano a svilupparsi in punti differenti: mentre lo strato limite fluidodinamico inizia infatti a svilupparsi fin dall'imbocco della Wind Tunnel, lo scambio materiale avviene soltanto all'interno del corpo centrale della cappa. Esistono in letteratura modelli riferiti allo scambio termico da singola lastra piana che descrivono il fenomeno emissivo nel caso in cui sia presente una zona iniziale non emissiva e che possono essere applicati allo scambio materiale facendo uso dell'analogia di Chilton-Colburn (Incropera et al., 2007). Tali modelli non sono comunque applicabili al caso della Wind Tunnel, poiché la zona di passaggio del flusso di aria neutra che precede il corpo centrale non può essere approssimata né sotto l'aspetto fluidodinamico, né sotto l'aspetto dello scambio termico/materiale ad una lastra piana. Applicando comunque tale modello, sebbene in modo improprio, al caso della Wind Tunnel, si ottengono valori di emissione prevista che risultano inferiori circa del 25-30% rispetto a quelli ottenuti tramite modello di volatilizzazione da singola lastra piana con coefficiente originale. I valori numerici ottenuti tramite tale modello non possono essere ritenuti significativi ai fini della descrizione del fenomeno di volatilizzazione sotto cappa, ma delineano una significativa tendenza del caso reale di emissione all'interno della Wind Tunnel a fornire flussi emissivi che abbiano la stessa dipendenza dalle variabili presenti anche nel modello classico di volatilizzazione da singola lastra piana, ma che risultino traslati verso valori inferiori.

Come riportato nel testo *Fundamentals of heat and mass transfer* (Incropera et al., 2007), inoltre, l'utilizzo delle correlazioni sopra riportate per il calcolo dei coefficienti convettivi di scambio materiale può condurre ad errori di stima dell'emissione fino al 25%. Ciò è dovuto alla variabilità delle reali condizioni operative.

Per i motivi sopra elencati, appare quindi giustificata una modifica del coefficiente di proporzionalità presente nell'equazione per il calcolo del coefficiente convettivo di scambio materiale. In questo modo è possibile ottimizzare tale modello teorico al caso reale di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel.

4.4. Correlazione tra velocità all'interno della Wind Tunnel e velocità in campo aperto per i composti analizzati

Lo sviluppo di una correlazione in grado di descrivere in modo preciso il fenomeno di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel è di fondamentale importanza al fine del ricalcolo del dato di flusso emissivo ottenuto mediante l'utilizzo di una Wind Tunnel nelle reali condizioni (in particolare di velocità del vento) che possono verificarsi in campo aperto. Come detto i modelli di volatilizzazione in campo aperto esposti in precedenza (Sutton, 1934; MacKay e Matsugu, 1973; Kawamura e MacKay, 1987) non sono applicabili direttamente alle sorgenti areali liquide di interesse in ambito olfattometrico. Tali modelli, che sono stati sviluppati semiempiricamente per composti puri, richiedono infatti la conoscenza dei parametri chimico-fisici dei composti considerati. Le sorgenti areali liquide di interesse in ambito olfattometrico, però, sono generalmente costituite da soluzioni di composizione non nota, contenenti anche un elevato numero di componenti. Non essendo possibile applicare direttamente i modelli di volatilizzazione in campo aperto, risulta pertanto necessario sviluppare una correlazione che permetta di calcolare, a partire dalla velocità dell'aria neutra flussata all'interno della Wind Tunnel in fase di campionamento, la velocità del vento alla quota di 10 m che, in campo aperto, provocherebbe lo stesso flusso emissivo. Al fine di garantire che tale correlazione possa essere estesa al caso più generale delle emissioni di odore, sarebbe auspicabile che essa fosse il più possibile indipendente dai parametri caratteristici dei composti evaporanti.

In particolare, la correlazione di cui sopra è stata ricavata per ciascuno dei due composti analizzati nel presente studio. Per fare ciò, sono state eguagliate le equazioni per il calcolo del flusso emissivo specifico all'interno della Wind Tunnel e in campo aperto in funzione della velocità del flusso di aria che lambisce la superficie liquida emissiva. Si noti che i modelli considerati per descrivere il fenomeno di volatilizzazione sotto cappa sono quelli riferiti all'emissione da singola lastra piana, con

coefficienti di proporzionalità ricalcolati per ciascuno dei composti, come descritto nel paragrafo precedente.

Come visto in precedenza, le equazioni per il calcolo del flusso emissivo specifico all'interno della Wind Tunnel e in campo aperto sono:

$$SER_{WT} = \frac{K_c C_i}{\left(Q + \frac{K_c A}{2}\right)} Q M_i = \frac{\alpha \left(\frac{D_i^4}{L^3 \nu}\right)^{\frac{1}{6}} U_{WT}^{\frac{1}{2}} C_i}{Q + \alpha \left(\frac{D_i^4}{L^3 \nu}\right)^{\frac{1}{6}} U_{WT}^{\frac{1}{2}} \frac{A}{2}} Q M_i$$

$$SER_{campo\ aperto} = 2 (10)^{-3} U_{10}^{0.78} X^{-0.11} M_i C_i$$

in cui: SER_{WT} e $SER_{campo\ aperto}$ sono rispettivamente i flussi emissivi specifici all'interno della Wind Tunnel e in campo aperto [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$]; K_c = coefficiente convettivo di scambio materiale [m/s]; D_i = diffusività del composto evaporante in aria [m^2/s]; L = lunghezza della Wind Tunnel [m]; ν = viscosità cinematica dell'aria [m^2/s]; U_{WT} = velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel [m/s]; C_i = concentrazione del composto evaporante all'interfaccia gas liquido [mol/m^3]; M_i = massa molare del composto evaporante [kg/mol]; Q = portata del flusso di aria neutra [m^3/s]; A = area inferiore del corpo centrale della Wind Tunnel, esposta alla superficie liquida emissiva. Il parametro α corrisponde invece al coefficiente di proporzionalità ottimizzato e vale 0.33 nel caso dell'acetone e 0.30 nel caso del butanone.

Al fine di ottenere la correlazione che lega la U_{10} e la U_{WT} è necessario quindi uguagliare il valore di SER. In questo modo è possibile ricavare il valore di U_{10} che causerebbe in campo aperto la stessa emissione provocata da U_{WT} nelle condizioni di campionamento.

Uguagliando i due valori di SER si ottiene quindi:

$$2 (10)^{-3} U_{10}^{0.78} X^{-0.11} M_i C_i = \frac{\alpha \left(\frac{D_i^4}{L^3 \nu}\right)^{\frac{1}{6}} U_{WT}^{\frac{1}{2}} C_i}{Q + \alpha \left(\frac{D_i^4}{L^3 \nu}\right)^{\frac{1}{6}} U_{WT}^{\frac{1}{2}} \frac{A}{2}} Q M_i$$

Isolando da tale equazione la velocità del vento alla quota di 10 m in funzione della velocità del flusso gassoso all'interno della Wind Tunnel, si ottiene:

- Per l'acetone:

$$U_{10} = \sqrt[0.78]{165 \frac{L^{-0.39} \nu^{-\frac{1}{6}} U_{WT}^{1.5} h}{U_{WT} h D_i^{-0.67} + 0.165 L^{0.5} \nu^{-\frac{1}{6}} U_{WT}^{0.5}}}$$

- Per il butanone:

$$U_{10} = \sqrt[0.78]{150 \frac{L^{-0.39} \nu^{-\frac{1}{6}} U_{WT}^{1.5} h}{U_{WT} h D_i^{-0.67} + 0.150 L^{0.5} \nu^{-\frac{1}{6}} U_{WT}^{0.5}}}$$

Dalle precedenti correlazioni è possibile osservare che gli unici parametri che differiscono da composto a composto sono il coefficiente di proporzionalità e la diffusività. Le diffusività in aria di acetone e butanone, calcolate alla temperatura di 20 °C, valgono rispettivamente 1.031 E-05 m²/s e 8.897 E-06 m²/s. Al fine di calcolare lo scostamento tra il modello riferito all'acetone e il modello riferito al butanone, è stato invece ipotizzato un campionamento fittizio mediante Wind Tunnel alla temperatura di 20 °C, la cui analisi abbia portato ad un valore di concentrazione di composto evaporato all'interno del campione gassoso prelevato pari a 1000 ppm. Per quanto riguarda la velocità del flusso gassoso sotto cappa si è ipotizzato un valore pari a 0.035 m/s, che è quello comunemente utilizzato in fase di campionamento con Wind Tunnel da sorgenti areali liquide (Capelli et al., 2009). A partire da tale valore di concentrazione, si è calcolato il corrispondente valore di flusso emissivo specifico, secondo le equazioni riportate nel paragrafo 2.3.3.1. Mediante le correlazioni tra U_{10} e U_{WT} precedentemente sviluppate, è stata invece calcolata per ciascuno dei due composti la velocità del vento a 10 metri corrispondente alla velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel considerata. In base alle considerazioni precedentemente effettuate è quindi possibile affermare che la velocità del vento ricavata mediante tali equazioni corrisponde alla velocità del vento in campo aperto che genererebbe un flusso emissivo pari a quello ottenuto all'interno della Wind Tunnel, flussando aria neutra a 0.035 m/s. Il valore di SER così calcolato può pertanto essere riscaltato a velocità del vento in campo aperto diverse, tramite una correlazione del tipo:

$$SER_{u_2} = SER_{u_1} \left(\frac{u_2}{u_1} \right)^n$$

in cui SER_{u_1} e SER_{u_2} sono i valori di flusso emissivo specifico [mol/m²/s] riferiti rispettivamente alle velocità del vento in campo aperto u_1 e u_2 [m/s]. L'esponente n , diversamente da quanto visto nel paragrafo 2.2.2, deve essere in questo caso pari a 0.78, poiché le velocità considerate u_1 e u_2

corrispondono non più a velocità all'interno della Wind Tunnel, in cui il flusso è considerato laminare, ma a velocità in campo aperto, dove si verifica un regime di moto che può essere ritenuto turbolento (Sutton, 1934). Facendo uso dell'equazione per il riscaldamento dei valori di SER ricavati nel caso dell'acetone e nel caso del butanone a partire dalla concentrazione fittizia di partenza pari a 1000 ppm, è pertanto possibile costruire un grafico che riporti l'andamento del flusso emissivo in entrambi i casi al variare della velocità del vento alla quota di 10 m in campo aperto.

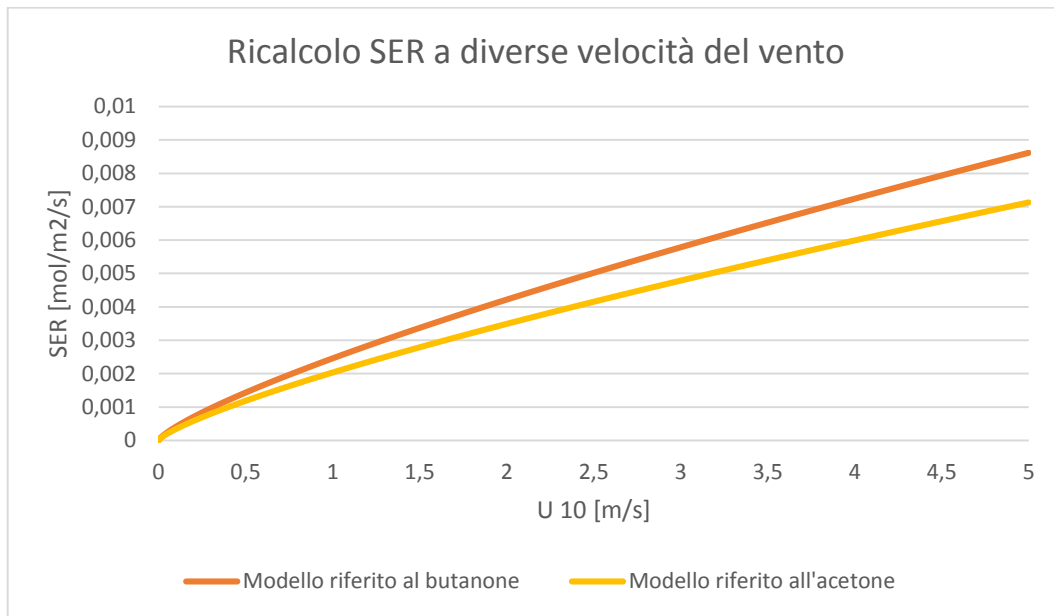


Figura 51: Risultati del ricalcolo del SER con modelli riferiti ad acetone e butanone

Come si può osservare, il divario tra i valori di flusso emissivo specifico calcolati mediante le correlazioni relative all'acetone e al butanone rimane contenuto. Considerando infatti a titolo di esempio una velocità del vento alla quota di 10 m pari a 2 m/s, i valori di SER ricalcolati rispettivamente nel caso di acetone e butanone sono pari a 0.00349 mol/m²/s e 0.00422 mol/m²/s.

Come detto in precedenza, la differenza tra i ricalcoli effettuati tramite i due modelli è imputabile a due fattori: il coefficiente di proporzionalità presente all'interno dell'equazione per il calcolo del coefficiente di scambio materiale, che è stato ottimizzato specificamente per ciascuno dei due composti considerati, e il coefficiente di diffusività, il quale risulta l'unico parametro chimico caratteristico del composto considerato presente all'interno della correlazione tra velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel e velocità del vento in campo aperto. Poiché non vi sono evidenze tali da ritenere diversi i coefficienti di proporzionalità ricavati rispettivamente per acetone e butanone, nel prossimo capitolo verrà discussa la possibilità di unificare il valore di tale coefficiente per tutti i composti e pertanto valutare l'effetto che la diffusività ha sul valore di emissione specifica ricalcolata per diversi composti. Tale assunzione è di fondamentale importanza al fine di poter

estendere il modello sviluppato per acetone e butanone alle emissioni di odore, che sono tipicamente miscele multicomponente di composizione non nota.

4.5. Confronto con modello tradizionale di ricalcolo

Come discusso nel corso del paragrafo 2.2.2, la modalità ad oggi più utilizzata per la valutazione dell'OER da sorgente areale liquida a partire dal dato di concentrazione di odore misurato si basa sull'approssimazione di considerare la velocità dell'aria neutra flussata all'interno della Wind Tunnel in fase di campionamento uguale alla velocità del vento alla quota di riferimento di 10 m (Sohn et al., 2005; Sironi et al., 2014b). Il ricalcolo dell'emissione viene dunque effettuato ignorando l'effetto dei profili verticali di velocità del vento e le differenze tra le condizioni di volatilizzazione fra Wind Tunnel e campo aperto.

In altre parole, a partire dal valore di concentrazione ottenuto in seguito ad analisi olfattometrica, viene calcolato il flusso emissivo specifico di odore (SOER) secondo la:

$$SOER = \frac{Q_{aria} C_{od}}{A_{base}}$$

in cui: $SOER$ = flusso emissivo specifico di odore; Q_{aria} = portata di aria flussata all'interno della Wind Tunnel [m^3/s]; C_{od} = concentrazione di odore [ou/m^3]; A_{base} = area di base della Wind Tunnel, ovvero la sezione della cappa esposta alla superficie emissiva [m^2].

Seguendo le indicazioni di Sohn et al. (2005) e Sironi et al. (2014b), il valore di SOER così calcolato viene associato direttamente ad una velocità del vento a 10 m e in campo aperto pari a quella del flusso di aria neutra utilizzato all'interno della Wind Tunnel in fase di campionamento. Si procede pertanto direttamente al riscaldamento del valore di flusso emissivo specifico alle diverse velocità del vento di interesse, secondo la:

$$SOER_{u_2} = SOER_{u_1} \left(\frac{u_2}{u_1} \right)^{0.5}$$

in cui u_1 [m/s] e $SOER_{u_1}$ [$ou/m^2/s$] sono rispettivamente la velocità del flusso a cui è stato effettuato il campionamento e il relativo flusso emissivo specifico ricavato dalla successiva analisi olfattometrica; u_2 corrisponde invece alla velocità del vento alla quota di 10 m alla quale si vuole effettuare il ricalcolo [m/s]; $SOER_{u_2}$ è il valore di emissione ricalcolato [$ou/m^2/s$].

Un approccio di questo tipo all'elaborazione del flusso emissivo ottenuto in seguito alle prove sperimentali risulta però essere fortemente approssimato. In particolare, i diversi studi presenti in letteratura riguardanti la modellazione del flusso del vento, individuano un profilo di velocità del vento che può essere descritto per mezzo di modelli di tipo logaritmico o power-law (Bonan, 2005; Cook, 1997). Secondo tali modelli, la velocità del vento risulta essere pari a zero in corrispondenza della superficie liquida, per poi aumentare al crescere della quota, fino ad un valore costante. Alla luce di queste considerazioni, appare quindi evidente che, per un determinato profilo di velocità del vento, ad un velocità riferita alla quota caratteristica della Wind Tunnel (che può essere approssimata al valore di altezza della cappa secondo quanto affermato da Parker et al., 2010) corrisponde una diversa velocità alla quota di 10 m. A questo si aggiunge il fatto che le condizioni fluidodinamiche presenti all'interno della cappa e in campo aperto sono differenti. Nelle condizioni generalmente utilizzate in fase di campionamento (Capelli et al., 2009), infatti, il flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel è in regime laminare. In campo aperto, invece, si hanno condizioni fluidodinamiche che possono essere considerate turbolente (Sutton, 1934), come può essere facilmente dimostrato ricavando che, nelle tipiche condizioni che si verificano in campo aperto, la lunghezza della superficie liquida necessaria affinché il numero di Reynolds superi il valore di 10000 è nell'ordine delle decine di centimetri. Per questo motivo, anche l'equazione precedentemente esposta per il ricalcolo del *SOER* a diverse velocità del vento risulta essere concettualmente inadatta per un'applicazione di questo tipo. Come si è visto, infatti, mentre in regime di moto laminare la dipendenza tra flusso emissivo e velocità del flusso gassoso che lambisce la superficie liquida ha esponente pari a 0.5, nel caso in cui si consideri la situazione in campo aperto, in cui il vento è in condizioni turbolente, la relazione tra *SOER* e U_{10} ha esponente 0.78. Per questo motivo, nel presente lavoro di tesi, il valore di *SOER*, ricavato in seguito all'elaborazione del dato sperimentale e associato ad una velocità del vento alla quota di 10 m ricavata secondo le correlazioni sviluppate nel paragrafo precedente, è riscalato a diverse velocità del vento secondo la:

$$SOER_{u_2} = SOER_{u_1} \left(\frac{u_2}{u_1} \right)^{0.78}$$

Al fine di valutare quanto la modalità di elaborazione del dato sperimentale influisca sulla stima del flusso emissivo specifico ricalcolato alle diverse velocità del vento, si è deciso di fare riferimento alla situazione presa come esempio nel paragrafo 4.4. L'andamento del valore di *SER* in funzione della velocità del vento alla quota di 10 m, ottenuto applicando la correlazione tra velocità dell'aria neutra all'interno della Wind Tunnel e velocità del vento in campo aperto con successivo riscalamento del dato utilizzando la correlazione avente esponente 0.78, è stato confrontato con quello ottenuto

utilizzando la modalità di riscaldamento ad oggi più comunemente utilizzata e sopra descritta. Prendendo quindi come riferimento una concentrazione del campione prelevato mediante Wind Tunnel pari a 1000 ppm ed una velocità del flusso di aria neutra sotto cappa pari a 0.035 m/s, si ottiene un valore di SER di 0.00233 mol/m²/s. A partire da tali valori, nella tabella successiva si riportano i valori di velocità del vento in campo aperto alla quota di riferimento di 10 m, ottenuti a partire dalla velocità del flusso gassoso all'interno della Wind Tunnel secondo il modello classico (che non considera le differenze tra le due velocità) e secondo i modelli sviluppati per acetone e butanone. A titolo di esempio, sono inoltre riportati i valori di SER ricalcolati per una velocità del vento pari a 1 m/s:

Metodo di ricalcolo	U ₁₀ corrispondente a U _{WT} [m/s]	SER [mol/m ² /s] ricalcolato a U ₁₀ = 1 m/s
Sohn et al. (2005); Sironi et al. (2014b)	0.035	0.00125
Acetone	0.062	0.00203
Butanone	0.049	0.00246

Tabella 19: Esempio di ricalcolo effettuato tramite le diverse correlazioni

Sempre in riferimento all'esempio precedente, nei grafici seguenti sono riportati gli andamenti dei valori di SER ricalcolati in un range di velocità del vento alla quota di 10 m compreso tra 0 e 5 m/s rispettivamente per acetone e butanone, confrontandoli con quelli ottenuti mediante applicazione del modello tradizionale di ricalcolo. Al fine di evidenziare il differente andamento causato dalle modalità di ricalcolo, a fianco di ciascun grafico è riportato l'ingrandimento riguardante il range di velocità del vento compreso tra 0 e 0.4 m/s.

- Per l'acetone:

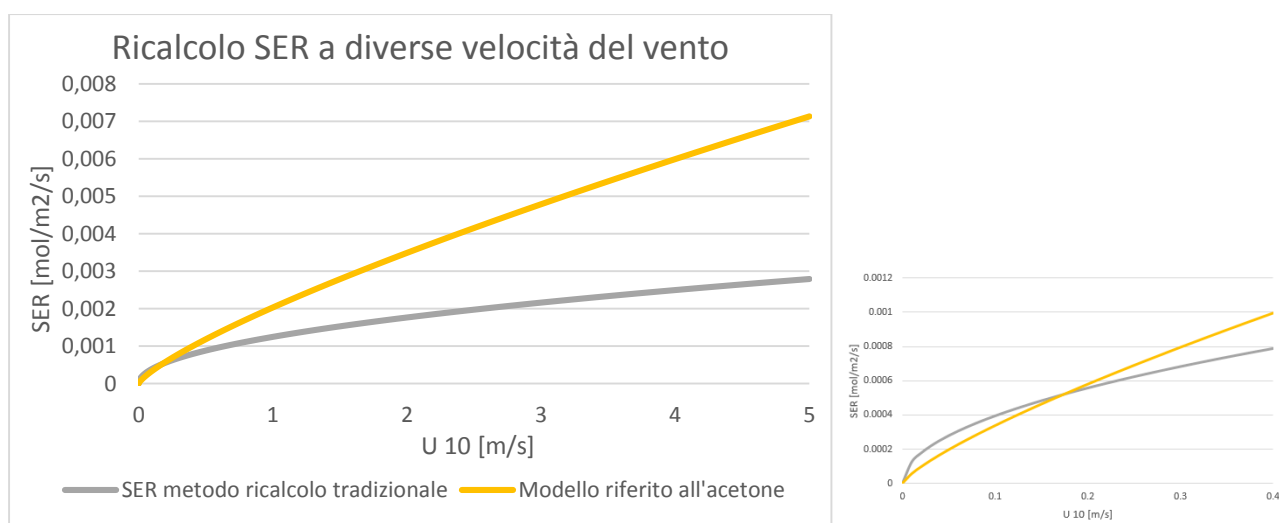


Figura 52: Confronto tra modello di ricalcolo tradizionale e modello proposto per l'acetone

- Per il butanone:

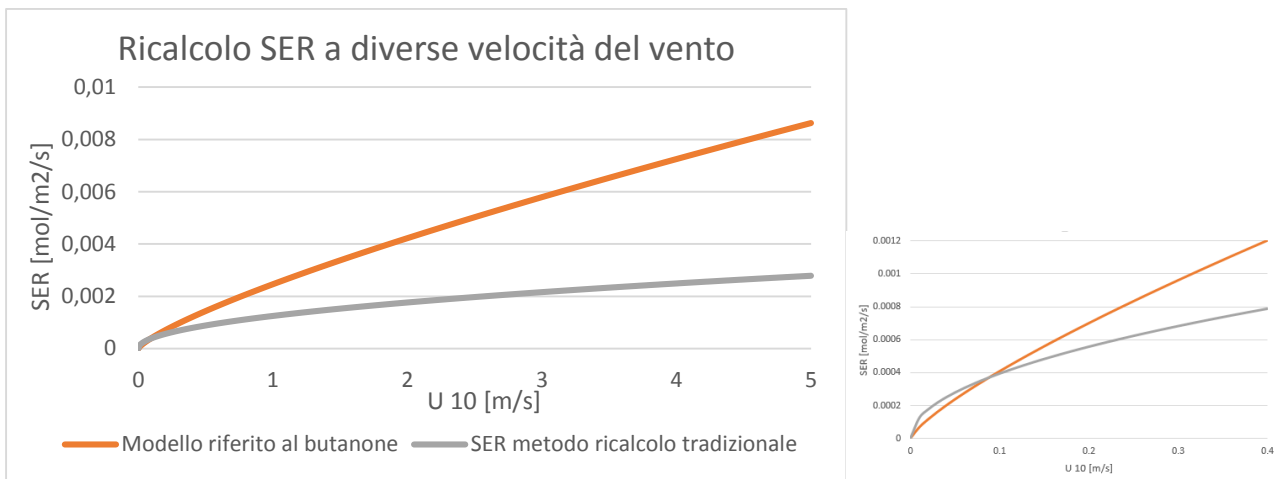


Figura 53: Confronto tra modello di ricalcolo tradizionale e modello proposto per il butanone

Come si può osservare, la stima del valore di SER ricalcolato secondo le modalità indicate da Sohn et al. e Sironi et al. si discosta in modo significativo dalla stima ottenuta mediante l'applicazione delle modalità di elaborazione del dato sperimentale proposte nel presente lavoro. Si osserva inoltre che tale scostamento tende a diventare sempre maggiore all'aumentare della velocità del vento alla quale viene effettuato il ricalcolo. Appare quindi evidente che l'utilizzo della modalità di ricalcolo ad oggi più comune introduce approssimazioni che causano forti imprecisioni nella stima del flusso emissivo specifico a velocità del vento diverse rispetto a quella flussata all'interno della Wind Tunnel.

In particolare, è possibile osservare che le differenze esistenti tra i valori di SER ottenuti mediante ricalcolo secondo il metodo ad oggi più comunemente utilizzato e il metodo elaborato nel presente lavoro per acetone e butanone sono dovute sia alla correlazione tra U_{10} e U_{WT} introdotta, sia all'esponente di correlazione tra il flusso emissivo e velocità del vento presente nella correlazione per il ricalcolo del valore di SER. Al fine di valutare quanto ciascuno di questi due fattori influenzi la stima del SER calcolato alla velocità del vento di interesse, nelle tabelle seguenti si riportano gli andamenti del flusso emissivo specifico ottenuto nelle medesime condizioni dell'esempio precedente, ma utilizzando, anche nel caso del metodo proposto nel presente lavoro, un'equazione di ricalcolo del SER alle diverse velocità del vento avente esponente pari a 0.5. Le uniche differenze tra gli andamenti saranno quindi dovute al fatto che, per i modelli sviluppati per acetone e butanone nel presente lavoro, la velocità del vento corrispondente alle condizioni di campionamento è stata ottenuta a partire dalla velocità 0.035 m/s dell'aria neutra flussata sotto cappa mediante applicazione della correlazione di ricalcolo:

$$U_{10} = \sqrt[0.78]{165 \frac{L^{-0.39} \nu^{-\frac{1}{6}} U_{WT}^{1.5} h}{U_{WT} h D_i^{-0.67} + 0.165 L^{0.5} \nu^{-\frac{1}{6}} U_{WT}^{0.5}}}$$

$$U_{10} = \sqrt[0.78]{150 \frac{L^{-0.39} \nu^{-\frac{1}{6}} U_{WT}^{1.5} h}{U_{WT} h D_i^{-0.67} + 0.150 L^{0.5} \nu^{-\frac{1}{6}} U_{WT}^{0.5}}}$$

rispettivamente per acetone e butanone.

- Per l'acetone:

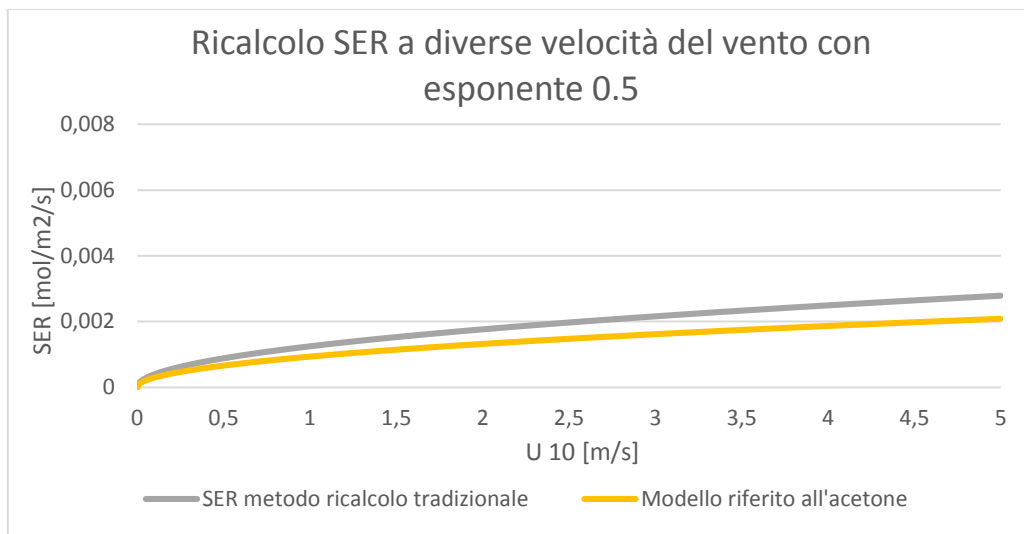


Figura 54: Confronto tra modello di ricalcolo tradizionale e modello proposto per l'acetone con esponente di ricalcolo 0.5

- Per il butanone:

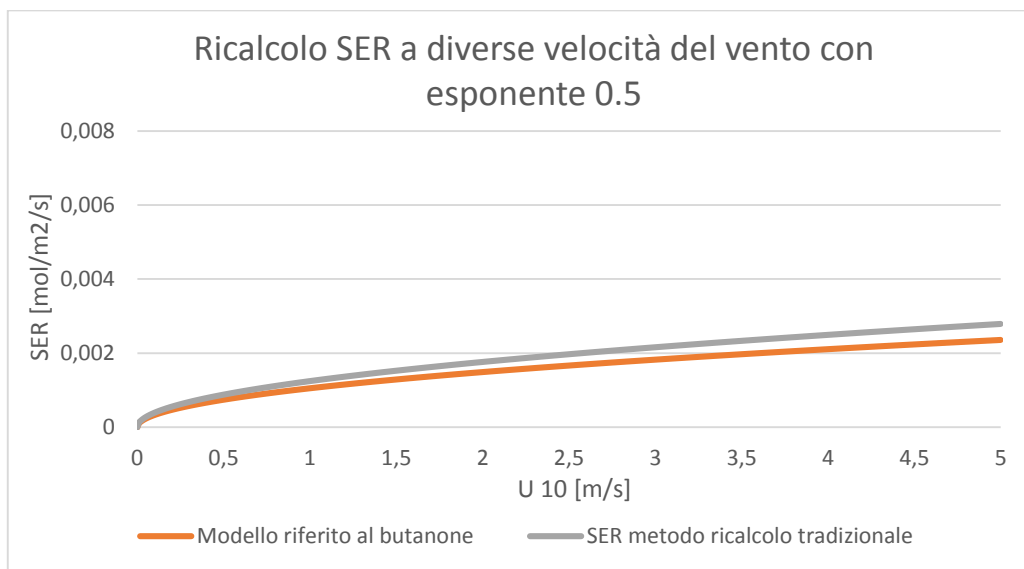


Figura 55: Confronto tra modello di ricalcolo tradizionale e modello proposto per il butanone con esponente di ricalcolo 0.5

Come si può notare dai grafici precedenti, gli andamenti delle previsioni del valore di flusso emissivo specifico, nel caso in cui venga utilizzata una correlazione avente esponente pari a 0.5 anche nel caso del modello proposto in questo lavoro, risultano essere molto simili. Appare quindi evidente quanto l'utilizzo di una correlazione per il riscaldamento del valore di SER (o SOER nel caso dell'odore) riferita a due velocità (u_1 e u_2) entrambe riferite al campo aperto, e quindi avente esponente pari a 0.78, risulti determinante al fine di un corretto ricalcolo.

L'utilizzo di una correlazione tra velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel e velocità del vento in campo aperto come quella elaborata nel paragrafo 4.4 risulta essere pertanto di grande importanza, poiché permette di tenere in considerazione sia le differenze fluidodinamiche che la differenza di quota di riferimento tra le situazioni sotto cappa e in campo aperto. L'importanza dell'utilizzo di una correlazione di questo tipo risiede inoltre nel fatto che essa consente di individuare, per il dato di flusso emissivo ottenuto, una specifica velocità del vento: in questo modo è possibile riscaldare il valore di SER (o SOER nel caso dell'odore) a diverse velocità del vento utilizzando una correlazione avente esponente pari a 0.78, che risulta concettualmente corretta poiché è riferita a condizioni di campo aperto.

5. ESTENSIONE DEI MODELLI STUDIATI AL CASO DELL'ODORE

Come mostrato nel capitolo precedente, l'utilizzo di due composti di riferimento quali l'acetone e il butanone ha condotto a risultati in buon accordo tra di loro, i quali, come si vedrà nel paragrafo 5.1, conducono a ritenere che il modello di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel possa essere unificato ed esteso a tutti i composti. E' comunque necessario tenere in considerazione il campo di applicabilità di tale modello, poiché, come si è discusso già nel paragrafo 3.3, non in tutti i casi l'effetto del vento risulta essere controllante il fenomeno di volatilizzazione sotto cappa. Per tale motivo, nel paragrafo 5.2 verranno discussi nel dettaglio i fattori in grado di determinare il fenomeno controllante la volatilizzazione e pertanto definire con precisione un campo di applicabilità dei modelli considerati.

E' importante inoltre sottolineare che, sebbene le prove sperimentali siano state effettuate mediante analisi chimica ed utilizzando composti puri, la trattazione svolta nel presente lavoro di tesi può essere applicata anche nel caso di soluzioni diluite e per analisi di tipo olfattometrico. L'estensione dei modelli sviluppati al caso di soluzioni diluite è discussa nel dettaglio nel paragrafo 5.2. Tali considerazioni sono fondamentali al fine di poter stabilire se i modelli qui sviluppati possono essere estesi alla stima di emissioni odorigene. Come già più volte ribadito, infatti, l'odore è tipicamente costituito da miscele di composizione non nota di diversi componenti, alcuni dei quali presenti anche a bassissime concentrazioni. Per questo motivo, al fine di poter sostenere che quanto sviluppato sulla base di analisi chimiche su acetone e butanone sia valido anche nel caso della concentrazione odorigena misurata su una sorgente areale liquida a composizione non nota, devono valere le ipotesi di estendibilità del modello ad altri composti e a miscele diluite. Nel caso in cui, come si vedrà in seguito, l'estensione non sia possibile a tutti i composti odorigeni di interesse in olfattometria, è importante comunque definire il campo di applicabilità ed eventualmente il grado di errore.

5.1. Effetto dei parametri considerati nello sviluppo del modello

Come discusso nei paragrafi precedenti, lo scostamento tra i valori di emissione specifica previsti tramite i modelli di volatilizzazione riferiti ad acetone e a butanone è dovuto principalmente a due fattori: la diffusività in aria del composto considerato e il coefficiente di proporzionalità presente nell'equazione per il calcolo del coefficiente convettivo di scambio materiale, il quale è ricalcolato per ciascuno dei due composti, ottimizzando l'interpolazione dei dati sperimentali. Sebbene, come si è visto nel paragrafo 4.4, la differenza percentuale tra i modelli riferiti ai due composti considerati rimanga inferiore al 20% e quindi attribuibile agli errori intrinseci delle prove sperimentali, risulta comunque importante analizzare singolarmente tali fattori, in modo da estendere l'applicabilità dei modelli anche a composti diversi da acetone e butanone.

Per quanto riguarda i coefficienti di proporzionalità presenti nei modelli di volatilizzazione da singola superficie emissiva e ottimizzati per ciascuno dei due composti considerati, è stato effettuato un test statistico al fine di valutare se lo scostamento tra tali valori può essere imputato all'incertezza sperimentale e quindi il valore del coefficiente di proporzionalità per i due composti può essere ritenuto lo stesso, oppure se tali coefficienti sono significativamente diversi tra di loro. A tale scopo si è fatto uso di un opportuno test statistico, ossia il test delle ipotesi a due code. Tale test consiste nel formulare una ipotesi (ipotesi nulla) e nel verificare se, con i dati a disposizione, è possibile rifiutarla o no. Nel caso considerato viene definita come ipotesi nulla (H_0) l'uguaglianza tra i due valori del coefficiente di proporzionalità ottenuti per l'acetone e per il butanone. A tal proposito, per ogni valore di frazione di parti per milione ottenuto da ciascuna prova sperimentale è stato ricavato il corrispondente valore di frazione di parti per milione previsto tramite modello di volatilizzazione da singola superficie emissiva con coefficiente originale. Variando tale coefficiente, i due valori sono stati ugualizzati, ottenendo per ciascuna prova sperimentale il coefficiente di proporzionalità che più avvicini il modello al dato sperimentale. Tale operazione è stata svolta per ogni valore sperimentale riferito sia all'acetone che al butanone. Di ciascuna delle due popolazioni di coefficienti riferite ai due composti considerati, sono state calcolate media e varianza. A partire da tali valori sono state calcolate a loro volta media e varianza riferite alla differenza tra i valori medi delle due popolazioni di coefficienti, secondo le equazioni:

$$Differenza = |m_1 - m_2|$$

$$S_D = \sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}$$

in cui m_1 e m_2 sono le medie delle due popolazioni di coefficienti ottenute a partire dai dati riguardanti l'acetone e il butanone; S_1 e S_2 sono le deviazioni standard delle due popolazioni di coefficienti; n_1 e n_2 sono la numerosità dei due campioni.

Si è calcolato infine il parametro statistico Z , dal cui valore dipende l'accettabilità o meno dell'ipotesi nulla H_0 :

$$Z = \frac{|m_1 - m_2|}{S_D}$$

Nel caso in esame risulta un valore di Z pari a 1.166. Se si considera per il test statistico un livello di significatività $\alpha=0.1$, cui corrisponde un valore di Z pari a 1.64, si può concludere che l'ipotesi nulla non può essere rifiutata. Pertanto si può affermare che non ci sono elementi tali da ritenere che i due coefficienti di proporzionalità ottenuti nel caso dell'acetone e nel caso del butanone siano significativamente diversi. La differenza tra i valori ottimali calcolati in seguito alle prove sperimentali può infatti essere considerata una conseguenza degli errori sperimentali. Per questi motivi è ragionevole considerare un coefficiente di proporzionalità unico, valido per entrambi i composti e ottenuto in questo caso come media dei due valori ottenuti a partire dai dati sperimentali. Tale coefficiente risulta dunque pari a 0.315 e, secondo le ipotesi fin qui fatte, dovrebbe ritenersi valido per qualunque altro composto che abbia un comportamento alla volatilizzazione dal liquido simile all'acetone e al butanone. A partire da tale valore può quindi essere ricavata una nuova correlazione per il calcolo della velocità del vento in campo aperto in funzione della velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel. In base alle considerazioni precedentemente effettuate, tale correlazione, che verrà utilizzata nel prosieguo della trattazione, può essere generalizzata con buona approssimazione a tutti i composti in fase liquida il cui fenomeno di volatilizzazione sia controllato dall'azione del vento. Tale correlazione è espressa dalla:

$$U_{10} = \sqrt[0.78]{157.5 \frac{L^{-0.39} \nu^{-\frac{1}{6}} U_{WT}^{1.5} h}{U_{WT} h D_i^{-0.67} + 0.158 L^{0.5} \nu^{-\frac{1}{6}} U_{WT}^{0.5}}}$$

in cui: U_{10} = velocità del vento alla quota di 10 m; [m/s] D_i = diffusività del composto evaporante in aria [m²/s]; L = lunghezza della Wind Tunnel [m]; ν = viscosità cinematica dell'aria [m²/s]; U_{WT} = velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel [m/s]; h = altezza della Wind Tunnel [m].

Si sottolinea il fatto che il valore di U_{10} così ricavato corrisponde alla velocità del vento alla quota di 10 m che, in campo aperto, genererebbe lo stesso flusso emissivo ottenuto alle condizioni di campionamento utilizzate. Per questo motivo, tale valore corrisponde alla u_1 contenuta nell'equazione

$$SOER_{u_2} = SOER_{u_1} \left(\frac{u_2}{u_1} \right)^{0.78}$$

per il ricalcolo del valore di flusso emissivo alla velocità del vento di interesse u_2

Avendo così ottenuto un coefficiente di proporzionalità unico è possibile studiare nel dettaglio l'effetto che una diversa diffusività può avere sul valore di emissione prevista dal modello. Per fare ciò è stato in primo luogo considerato lo stesso esempio di campionamento fittizio riportato nel paragrafo 4.4, con l'unica differenza che in questo caso si è applicata per entrambi i composti la medesima correlazione per il calcolo della velocità del vento alla quota di 10 m in funzione della velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel. Sono state quindi considerate una temperatura pari a 20 °C, una velocità del flusso gassoso all'interno della Wind Tunnel pari a 0.035 m/s e una concentrazione di composto considerato nel campione prelevato pari a 1000 ppm. Secondo le modalità già riportate nel paragrafo 4.4, è stato calcolato il flusso emissivo specifico che si verifica all'interno della Wind Tunnel e successivamente è stata calcolata la velocità del vento alla quota di 10 m corrispondente alle condizioni di flusso che si verificano sotto cappa. Infine il valore di flusso emissivo specifico è stato riscalato nel range di velocità del vento compreso tra 0 e 5 m/s.

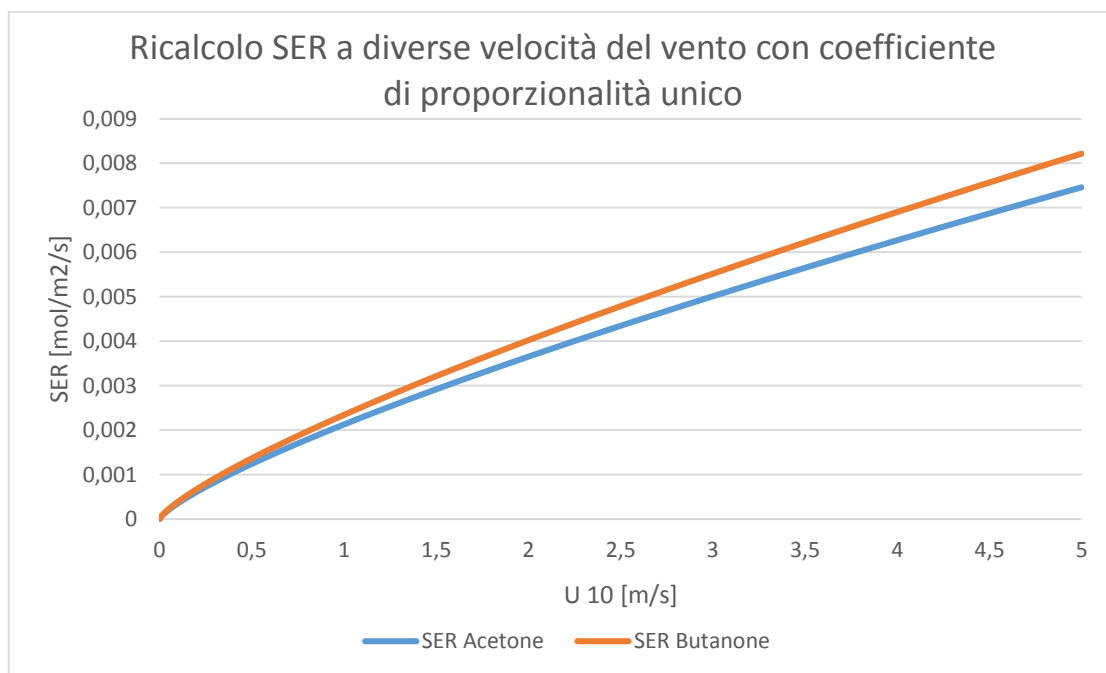


Figura 56: Risultati del ricalcolo del SER con modello con coefficiente unico

Come si può osservare confrontando quest'ultimo grafico con quello riportato nel paragrafo 4.4, l'utilizzo di una correlazione con coefficiente unificato per il calcolo della velocità del vento in campo aperto avvicina ulteriormente i valori di SER previsti per i due composti considerati. La differenza percentuale tra le previsioni ottenute per acetone e butanone è dell'ordine del 10% e corrisponde alla differenza fra i valori di diffusività che compaiono nell'equazione per il ricalcolo del SER, in funzione dell'esponente che assumono in tale correlazione. E' possibile quindi constatare che, nella correlazione per il calcolo della velocità del vento in campo aperto in funzione della velocità all'interno della Wind Tunnel, la variabilità introdotta sul valore di flusso emissivo previsto tramite applicazione del modello dipende dal parametro di diffusività in aria caratteristica del composto considerato. Tale variabilità è, come visto, relativamente ridotta (circa il 10%) nel caso in cui il confronto venga effettuato tra acetone e butanone. Risulta pertanto interessante estendere il discorso ad altri composti, al fine di avere una stima più generale della variabilità introdotta sul modello dalla diffusività e quindi di valutare se tale modello sia generalizzabile ed applicabile nel caso di prove sul campo su miscele. A tale scopo sono stati raccolti nella tabella seguente i valori delle diffusività di diversi composti che generalmente sono presenti in concentrazioni considerevoli in acque reflue provenienti da attività di diverso tipo e che per questo motivo risultano essere di particolare interesse in campo olfattometrico (Parker et al., 2008; Escalas et al., 2003; Bianchi e Varney, 1997; Nikolaou et al., 2002; Koe e Shen, 1997).

Composto	Diffusività in aria a 20 °C [m²/s]
Metilmercaptano	1.21398E-05
Etanolo	1.18929E-05
Acido acetico	1.12227E-05
Acetone	1.03057E-05
Etilmercaptano	1.01292E-05
Acido propanoico	9.55295E-06
Acido valerico	9.45326E-06
Butanone	8.89749E-06
Benzene	8.70165E-06
Butanolo	8.69139E-06
Acido butirrico	8.43937E-06
Fenolo	8.27155E-06
Toluene	7.82022E-06
Tetracloroetilene	7.27439E-06
o-xylene	7.15497E-06
Etilbenzene	7.15497E-06
α-Pinene	5.85698E-06

Tabella 20: Diffusività in aria di composti di interesse in ambito olfattometrico

Si noti che alcuni composti che generalmente sono presenti anche in concentrazioni relativamente elevate nelle acque reflue, quali per esempio decano, cloroformio e dicloroetano, non sono riportati nella tabella precedente poiché hanno una soglia olfattiva particolarmente elevata, tale da non renderli di particolare interesse in ambito olfattometrico. Si noti inoltre che nella scelta dei composti di riferimento inseriti nella Tabella 20 si è tenuto conto di altri due importanti aspetti: il primo riguarda le considerazioni derivanti dai lavori di Fingas (1998; 2013) già affrontate nel corso del paragrafo 3.3, che inducono ad escludere dallo studio i composti ad elevato peso molecolare, il cui fenomeno emissivo non risulta controllato dalla velocità del vento. Il secondo aspetto considerato riguarda il fatto che i modelli emissivi in campo aperto considerati nel presente lavoro descrivono la volatilizzazione di composti liquidi alla temperatura ambiente. Pertanto anche composti come ammoniaca e acido solfidrico, che a temperatura ambiente si presentano in fase gassosa, sono stati esclusi dalla precedente tabella.

Al fine di valutare la variabilità dovuta alla diffusività in aria sul modello di correlazione tra velocità del vento in campo aperto e velocità del flusso gassoso all'interno della Wind Tunnel, il ricalcolo del flusso emissivo specifico derivante da una concentrazione pari a 1000 ppm di un campione fittizio prelevato nelle medesime condizioni ipotizzate per il precedente esempio è stato esteso a tutti i composti riportati in Tabella 20. Nel grafico seguente sono riportati i risultati del ricalcolo del flusso emissivo specifico riferito ai diversi composti, in un range di velocità del vento in campo aperto compreso tra 0 e 5 m/s.

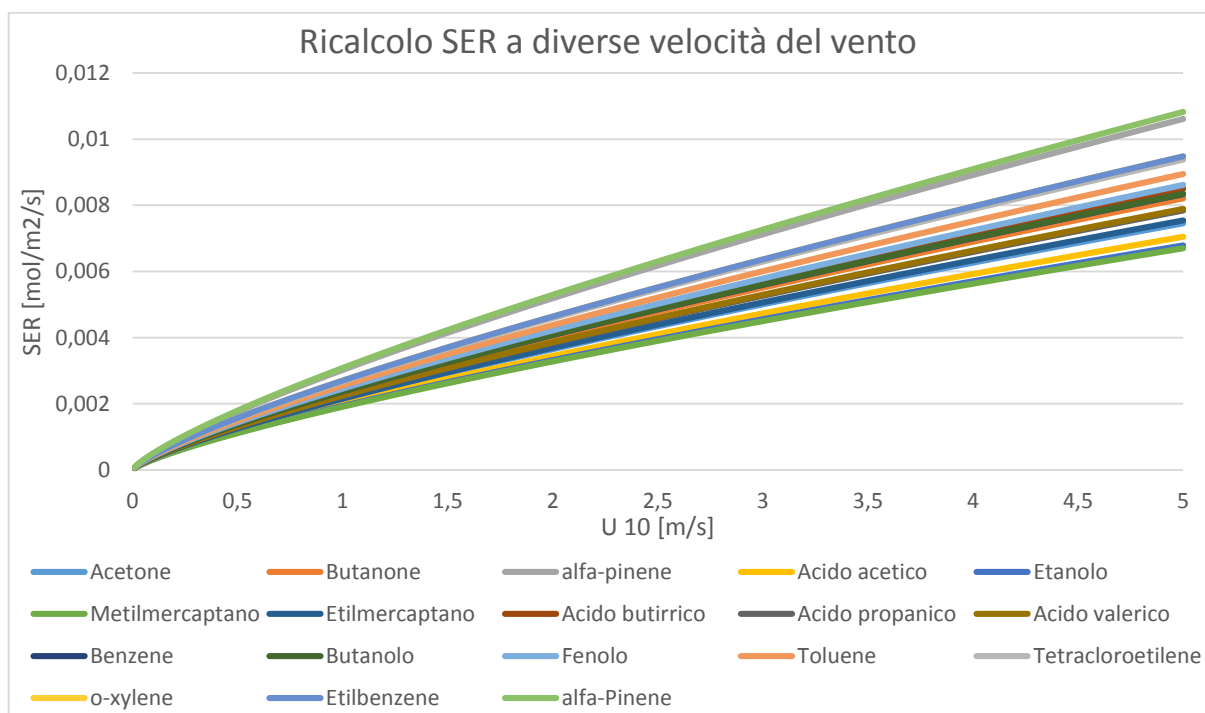


Figura 57: Risultati del ricalcolo del SER con modello con coefficiente unico per diversi composti

Come si può osservare, l'ampliamento dello studio a nuovi composti di interesse in campo olfattometrico determina un aumento della variabilità del flusso emissivo previsto, ottenuto per ricalcolo del dato sperimentale a diverse velocità del vento. Nel caso considerato, la massima variabilità riscontrata è quella che si ha tra i valori di SER ottenuti per il composto a diffusività minore tra quelli considerati (α -pinene) e quello a diffusività maggiore (metilmercaptano). Più nel dettaglio, a titolo di esempio, i valori di SER di α -pinene e metilmercaptano ad una U_{10} di riferimento di 1 m/s, sono pari rispettivamente a 0.00308 mol/m²/s e 0.00191 mol/m²/s. Si noti che, a fronte di un'incertezza intrinseca che caratterizza le misure in campo olfattometrico che può arrivare fino al 50 % (EN 13725:2003), la variabilità dovuta alla diversa diffusività in aria dei composti considerati può essere ritenuta accettabile.

Si è a questo punto deciso di effettuare una valutazione anche riguardo ad un altro fattore che inevitabilmente introduce una certa variabilità nel modello considerato, ossia il valore considerato come concentrazione del composto in fase gassosa (bulk) all'interno del corpo centrale della Wind Tunnel. Nel presente lavoro di tesi, la concentrazione in fase bulk [mol/m³] è stata calcolata secondo l'equazione:

$$C_B = \frac{C_{in} + C_{out}}{2}$$

in cui C_{in} e C_{out} sono le concentrazioni in fase gas del composto considerato, rispettivamente in ingresso e in uscita dalla Wind Tunnel [mol/m³].

Mediante tale equazione si ottiene quindi un valore medio tra la concentrazione in ingresso, che è tipicamente considerata pari a 0, e la concentrazione in uscita, ricavata mediante analisi del campione prelevato. Il valore così ottenuto risulta pertanto essere un'approssimazione della reale concentrazione in fase bulk all'interno della Wind Tunnel, poiché essa in realtà varia in funzione della distanza dall'inizio della zona emissiva partendo da un valore pari a C_{in} , fino ad un valore pari a C_{out} in corrispondenza dell'uscita dalla cappa. Per questo motivo risulta importante valutare quanto questa approssimazione nel calcolo della concentrazione di bulk influisca sul valore di emissione previsto tramite modello di volatilizzazione. Per fare ciò si è fatto uso dei dati ottenuti mediante le prove sperimentali svolte con acetone e butanone e riportati nel paragrafo 4.3. A partire da tali dati, per ciascuno dei due composti considerati, sono stati ricalcolati i coefficienti di proporzionalità, presenti nell'equazione per il calcolo del coefficiente convettivo di scambio materiale nel caso di singola lastra emissiva. Secondo le medesime modalità descritte nel paragrafo 4.3, i coefficienti di

proporzionalità sono stati ottimizzati, considerando nel bilancio materiale tra ingresso e uscita dalla Wind Tunnel le due condizioni estreme, costituite da:

$$C_B = 0$$

e

$$C_B = C_{out}$$

Si sono così ottenute le seguenti equazioni per il calcolo di C_{out} , tramite le quali sono stati calcolati i coefficienti di proporzionalità ottimizzati in tali condizioni:

$$C_{out} = \frac{K_c C_i A}{Q}$$

nel caso in cui $C_B = 0$;

$$C_{out} = \frac{K_c C_i A}{(Q + K_c A)}$$

nel caso in cui $C_B = C_{out}$.

I valori dei coefficienti di proporzionalità ricalcolato nelle condizioni sopra descritte hanno mostrato per entrambi i composti considerati uno scostamento pari a circa il 3 % rispetto al coefficiente ricalcolato considerando la concentrazione di bulk pari alla media tra la concentrazione in ingresso e la concentrazione in uscita. Da ciò si può concludere che l'errore introdotto da questo tipo di approssimazione può essere ritenuto trascurabile ai fini della determinazione del modello di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel e della correlazione tra velocità del vento in campo aperto e velocità del flusso gassoso sotto cappa.

5.2. Applicabilità del modello a soluzioni diluite e influenza della costante di Henry

Come discusso in precedenza, le sorgenti areali liquide che vengono sottoposte a campionamento al fine di analisi di tipo olfattometrico sono generalmente costituite da miscele complesse di diversi composti non noti, presenti molto spesso in soluzioni acquose a concentrazioni piuttosto basse. Al fine dello svolgimento delle prove sperimentali effettuate nell'ambito del presente lavoro di tesi, si è invece fatto uso di composti liquidi puri, le cui caratteristiche chimico-fisiche sono note e hanno consentito l'applicazione dei modelli di volatilizzazione presenti in letteratura.

Risulta quindi importante porre l'attenzione sull'applicabilità dei modelli di volatilizzazione e delle correlazioni sviluppate in questo lavoro anche a sorgenti areali costituite da soluzioni diluite di composti odorigeni. Il parametro determinante in questo senso risulta essere la concentrazione del composto evaporante all'interfaccia gas-liquido. Sia i modelli di volatilizzazione in campo aperto derivanti dalla trattazione di Sutton (MacKay e Matsugu, 1973; Kawamura e MacKay, 1987; Committee for the prevention of disasters, 1992), che quelli considerati per descrivere il fenomeno emissivo all'interno della Wind Tunnel (Capelli et al., 2009; Bliss et al., 1995) considerano infatti trascurabile il contributo dovuto alla convezione naturale. Pertanto, in entrambi i casi si considera determinante, ai fini della volatilizzazione del composto evaporante, il contributo della convezione forzata, ovvero quello dovuto al flusso gassoso che, lambendo la superficie liquida, rimuove il composto evaporato, presente all'interfaccia tra gas e liquido.

Il gradiente di concentrazione tra la zona di bulk, costituita dall'atmosfera sovrastante la superficie emissiva, e la concentrazione all'interfaccia costituisce quindi la forza motrice del fenomeno di volatilizzazione. Come visto in precedenza, nel caso di composto liquido puro, la concentrazione all'interfaccia gas-liquido può essere espressa come la concentrazione di saturazione dei vapori del composto evaporante, alla temperatura della sorgente emissiva. Tale concentrazione può essere espressa secondo la:

$$C_i = \frac{P_v(T)}{R T}$$

in cui C_i è espressa in [mol/m³]; $P_v(T)$ [Pa] corrisponde alla tensione di vapore del composto alla temperatura T [K] della superficie liquida; $R= 8.31$ [Pa m³/mol/K].

E' importante ribadire che, come visto nel paragrafo 3.3, l'ipotesi di raggiungimento della concentrazione di saturazione all'interfaccia gas-liquido è valida per composti con volatilità sufficientemente elevata (Fingas, 1998; Fingas, 2013). Diversamente, il fattore controllante il fenomeno di volatilizzazione risulta essere la convezione naturale e di conseguenza la velocità del vento influisce in modo trascurabile sul flusso emissivo.

Per quanto riguarda il caso di volatilizzazione di composti presenti in soluzioni acquose diluite, le considerazioni derivanti dagli studi di Fingas devono essere completate da considerazioni riguardanti la solubilità del composto considerato in acqua. Nel caso di soluzioni diluite non è più possibile considerare la concentrazione di tali composti all'interfaccia gas-liquido pari alla concentrazione di saturazione dei vapori. In letteratura viene a tal proposito proposto l'utilizzo della seguente

correlazione, funzione della costante di Henry di volatilizzazione (Capelli et al., 2009; Bliss et al., 1995):

$$C_i = \frac{H x_i}{R T}$$

in cui: H = costante di Henry di volatilizzazione [Pa]; x_i = frazione molare del composto evaporante in soluzione acquosa [-].

Esistono diversi modi in cui può essere espressa la costante di Henry di volatilizzazione, ma in generale essa può essere definita come il rapporto tra la concentrazione in fase gas e la concentrazione in fase liquida all'equilibrio di un composto presente in soluzione diluita (Sander, 2015). È importante sottolineare che spesso la costante di Henry viene definita ponendo al numeratore la concentrazione in fase liquida e al denominatore quella in fase gas, venendo denominata costante di Henry di solubilizzazione. Si noti comunque che nel presente lavoro di tesi si è sempre fatto riferimento alla costante di Henry di volatilizzazione.

La costante di Henry di volatilizzazione può a sua volta essere espressa in diversi modi in funzione delle unità di misura scelte per esprimere le concentrazioni del composto nelle due fasi. Generalmente la concentrazione in fase liquida viene espressa in termini di molarità, molalità o frazione molare, mentre per quanto riguarda la fase gas vengono spesso utilizzate molarità o pressione parziale. Nel presente lavoro la costante di Henry utilizzata è espressa in Pascal e può essere definita nella forma (Bliss et al., 1995; Sander, 2015):

$$H = \frac{p}{x_i}$$

in cui: p = pressione parziale del composto evaporante in fase gas [Pa]; x_i = frazione molare del composto in fase liquida.

Come visto nel paragrafo 2.3.3.1, la costante di Henry è funzione sia delle caratteristiche chimico-fisiche del composto considerato che della temperatura. Si rende pertanto necessario valutare il valore di tale costante alla temperatura della sorgente areale di interesse.

Come si può notare, il prodotto tra costante di Henry e frazione molare del composto in fase liquida corrisponde alla pressione parziale del composto considerato in fase gas e pertanto tale valore ha lo stesso significato fisico della tensione di vapore nel caso di composto evaporante puro. Tali valori di pressione corrispondono infatti alla pressione del vapore del composto considerato, presente nell'interfaccia gas liquido. Applicando la:

$$C_i = \frac{p}{RT} = \frac{H x_i}{RT}$$

si ottiene quindi la concentrazione dei vapori del composto evaporante considerato all'interfaccia.

Anche per quanto riguarda l'applicazione dei modelli di volatilizzazione precedentemente descritti al caso di emissione di composti da soluzioni diluite è necessario effettuare un'attenta analisi al campo di applicabilità di tali modelli. Il lavoro di Parker et al. (2008) evidenzia infatti che, nel fenomeno di volatilizzazione da sorgenti areali liquide costituite da miscele diluite di diversi composti, non sempre la velocità del vento è un parametro controllante, analogamente a quanto è stato esposto in precedenza per il caso di composti puri. Parker et al. hanno studiato dettagliatamente l'effetto della velocità del flusso di aria all'interno di una Wind Tunnel sul dato di emissione ottenuto dalla volatilizzazione di composti organici volatili e altri tipici composti presenti nelle acque di scarico derivanti da attività industriali e di allevamento. Essi hanno a tal proposito ipotizzato uno schema di volatilizzazione a doppio film, già utilizzato in diversi lavori presenti in letteratura (Sadek et al., 1996; Bianchi e Varney, 1997).

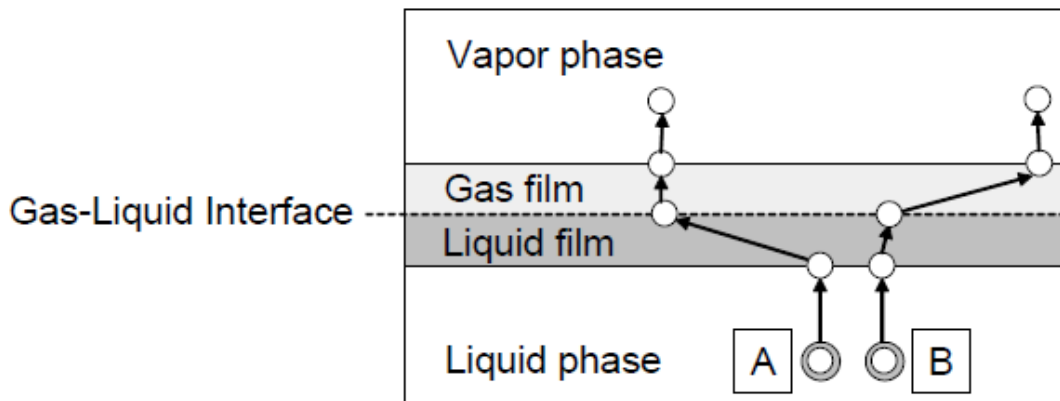


Figura 58: Rappresentazione schematica del modello a doppio film

Come si può osservare in Figura 58, un composto evaporante dalla fase liquida passa attraverso due film: quello liquido e quello gassoso. In particolare, se una molecola segue il cammino A riportato in figura, il suo passaggio in fase gas risulta controllato dal film liquido; si ha invece controllo da parte del film in fase gas per molecole che seguono il cammino B. Dal lavoro di Parker et al. si evince che se un composto evaporante risulta soggetto a controllo in fase gas, l'effetto della velocità del flusso gassoso risulta determinante nel fenomeno di volatilizzazione e per tale motivo, all'aumentare della velocità del gas, il valore di emissione aumenta. Per quanto riguarda invece i composti per i quali l'attraversamento del film liquido è determinante, il fenomeno emissivo risulta controllato dalla turbolenza della fase liquida, risentendo in modo trascurabile della velocità del flusso gassoso.

Il lavoro sperimentale di Parker et al. (2008), unitamente a diversi altri lavori presenti in letteratura (Crosby, 1998; Schwarzenbach et al., 2003; Hudson e Ayoko, 2008a), individua il valore della costante di Henry di volatilizzazione come parametro determinante sul comportamento in fase di volatilizzazione di composti chimici presenti in soluzione diluita. Come si può osservare dalla Figura 59 (Hudson e Ayoko, 2008a), il fenomeno emissivo di composti aventi costante di Henry adimensionale inferiore a 10^{-3} risulta controllato dalla velocità del vento e quindi soggetto a controllo nel film gassoso. I composti che invece possiedono valori di H elevati risultano soggetti a controllo nel film liquido, con flussi emissivi da soluzione diluita indipendenti dalla velocità del vento. Esiste inoltre un range di valori di costante di Henry entro il quale il fenomeno di volatilizzazione è soggetto a controllo sia in fase gas che in fase liquida.

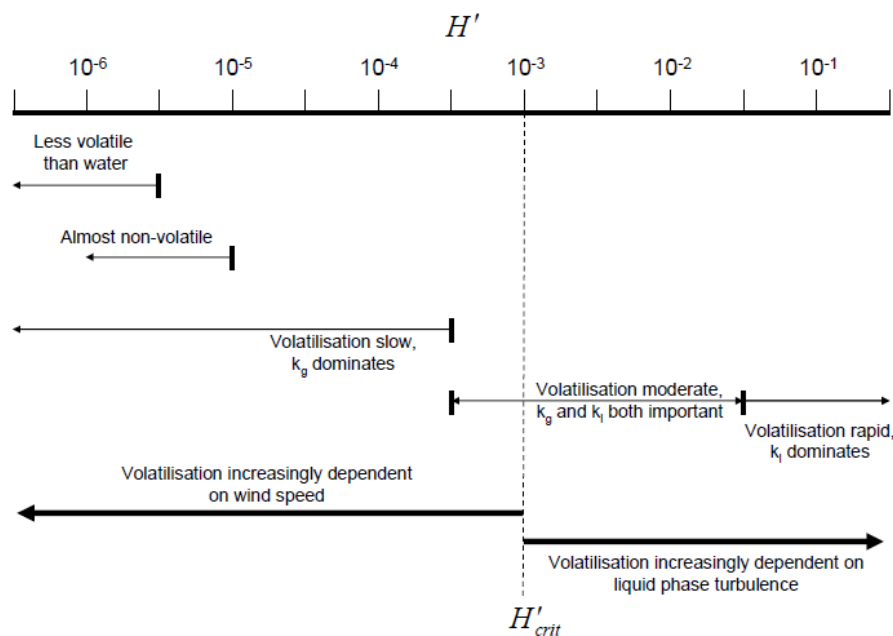


Figura 59: Relazione tra fase controllante il fenomeno emissivo e costante di Henry adimensionale

Si noti che la costante di Henry considerata nella trattazione di Hudson e Ayoko è espressa in forma adimensionale secondo la:

$$H' = \frac{C_{gas}}{C_{liq}}$$

in cui C_{gas} e C_{liq} sono le concentrazioni del composto considerato, rispettivamente in fase gas e in fase liquida [mol/m^3].

In base alle considerazioni precedentemente fatte, è possibile suddividere in tre categorie i diversi composti chimici, in funzione dello stadio determinante durante il fenomeno di volatilizzazione, quando essi si trovano in soluzione diluita. Si ha quindi una classe di composti aventi valori di costante di Henry bassi, la cui volatilizzazione è controllata dal passaggio attraverso il film gassoso, una classe di composti aventi valori di H elevati e pertanto controllati dal passaggio tramite il film liquido, ed infine una classe con valori di costante di Henry intermedi, che risentono di entrambi gli effetti. Nella Figura 60 è riportata la classificazione dei principali composti volatili presenti nelle acque di scarico derivanti da attività di allevamento e industriali effettuata da Parker et al. (2008), in funzione del loro comportamento in fase evaporativa da soluzione diluita.

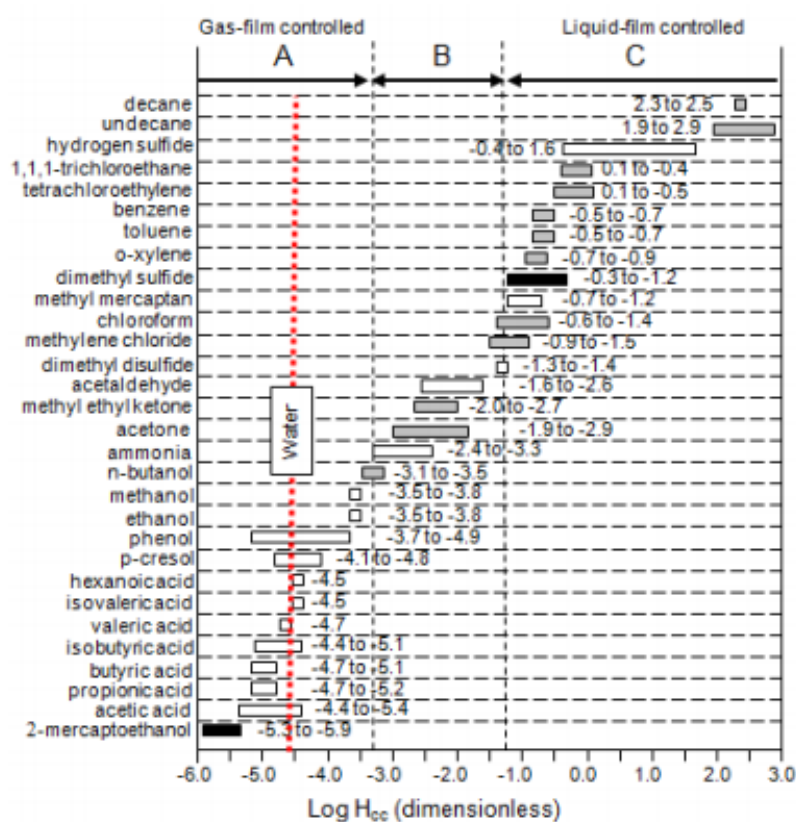


Figura 60: Classificazione di diversi composti di interesse olfattometrico in funzione della costante di Henry (Parker et al., 2008)

Come si può notare, per ogni composto è riportato un range di possibili valori della costante di Henry, dovuto alla variabilità di H in funzione della temperatura (Sander, 2015). In particolare Parker evidenzia come i composti volatili caratteristici delle attività di allevamento (rappresentati tramite rettangoli bianchi) siano per la maggior parte soggetti a controllo in fase gas. Diversamente i composti volatili derivanti da attività industriali (rappresentati tramite rettangoli grigi) risultano generalmente soggetti a controllo in fase liquida.

Si noti inoltre che nel grafico in Figura 60 sono riportati i valori di costante di Henry di quasi tutti i composti presi in esame nel paragrafo 5.1 per lo studio della variabilità del modello di correlazione tra velocità del vento in campo aperto e velocità del gas flussato all'interno della Wind Tunnel. Gli unici valori non presenti in tale grafico sono quelli riferiti ad α -pinene, etilmercaptano e etilbenzene. Nella tabella seguente sono quindi riportati i valori di costante di Henry adimensionale di questi composti, con il relativo valore logaritmico.

Composto	H_{cc}	Log H_{cc}
α -Pinene	0.834	-0.07883
Etilmercaptano	0.144	-0.84164
Etilbenzene	0.288	-0.54061

Tabella 21: Costanti di Henry adimensionali di alcuni composti di interesse in olfattometria

Come si può osservare, α -pinene, etilmercaptano e etilbenzene si collocano nella zona dei composti soggetti a controllo in fase liquida.

Dalle considerazioni fin qui effettuate si può quindi concludere che, nel caso di campionamenti da sorgenti areali liquide, per talune sostanze l'effetto del vento non è determinante ai fini del fenomeno di volatilizzazione. Per questo motivo può risultare opportuno effettuare una valutazione preliminare della classe di composti che possono essere contenuti in soluzione nella sorgente areale presa in considerazione, in modo tale da avere una stima dei valori caratteristici della costante di Henry dei composti campionati.

5.3. Definizione del campo di applicabilità del modello rispetto alle emissioni di odore ambientali

Sulla base delle considerazioni fin qui effettuate, è possibile definire un campo di applicabilità dei modelli proposti nel presente lavoro di tesi. I campionamenti da sorgenti areali liquide effettuati mediante Wind Tunnel sfruttano infatti il fenomeno della convezione forzata, al fine di indurre la volatilizzazione dei composti presenti in fase liquida, simulando l'effetto del vento che, in campo aperto, lambisce la superficie della sorgente areale. Come si è visto, però, non per tutti i composti l'effetto del vento, e quindi della convezione forzata, è il fattore controllante il fenomeno di volatilizzazione. Risulta pertanto necessario definire un campo di applicabilità dei modelli descritti nel presente lavoro di tesi e, più in generale, di tutti i modelli di volatilizzazione che considerano la convezione forzata come fenomeno controllante.

E' possibile a tal proposito definire un limite superiore alla lunghezza di catena dei composti considerati che, nel caso di idrocarburi a catena lineare, si attesta ad un numero di atomi di carbonio pari a 9, secondo le considerazioni presenti nei lavori di Fingas (1998; 2013). Oltre a tale lunghezza di catena, la volatilità dei composti risulta troppo bassa affinché i vapori del composto evaporante considerato riescano a saturare l'interfaccia gas-liquido. Da ciò si deduce che, in generale, i composti a bassa volatilità risultano soggetti a controllo in fase liquida, e pertanto la velocità del flusso gassoso che lambisce la superficie del liquido non influisce sul fenomeno emissivo. Nel caso frequente in olfattometria di campionamenti da sorgenti areali costituite da miscele diluite di diversi composti, è inoltre necessario tenere in considerazione l'effetto che la solubilità in acqua di tali composti ha sul fenomeno di volatilizzazione. Nel caso di soluzioni diluite, la solubilità è espressa per mezzo della costante di Henry, dal cui valore, come si è visto, dipende se il fenomeno di volatilizzazione è controllato in fase gas o in fase liquida (Parker et al., 2008; Hudson e Ayoko, 2008). Composti aventi bassa solubilità in acqua tendono infatti a volatilizzare molto velocemente e pertanto l'effetto della velocità del vento risulta ininfluenza sul valore del flusso emissivo. Per questo motivo si considerano soggetti a controllo in fase gas soltanto i composti aventi costante di Henry di volatilizzazione adimensionale inferiore a 10^{-3} . Nella volatilizzazione dei composti per i quali questa condizione non si verifica, risulta controllante il passaggio attraverso il film liquido, oppure risultano controllanti entrambi gli effetti e pertanto, per tali composti, i modelli di volatilizzazione che considerano la convezione forzata come unico fenomeno controllante non risultano applicabili.

Alla luce delle considerazioni precedentemente effettuate, si può osservare che non tutti i composti di interesse in ambito olfattometrico considerati nel paragrafo 5.1 sono soggetti a controllo in fase gas e pertanto i modelli sviluppati nel presente lavoro risultano applicabili soltanto ai composti che hanno costante di Henry di volatilizzazione adimensionale inferiore a 10^{-3} . Tali composti sono, fra gli altri, acido acetico, etanolo, acido butirrico, acido propanoico, acido valerico, butanolo e fenolo. A partire da questi composti è pertanto possibile valutare nuovamente, secondo le medesime modalità riportate nei paragrafi precedenti, la variabilità causata dalla diffusività in aria sulla correlazione per il calcolo della velocità del vento in campo aperto corrispondente ad una determinata velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel. Si riporta a tal proposito l'andamento dei valori di SER ricalcolati in funzione della velocità del vento già presentati nel paragrafo 5.1, escludendo dallo studio i composti aventi costante di Henry adimensionale maggiore di 10^{-3} .

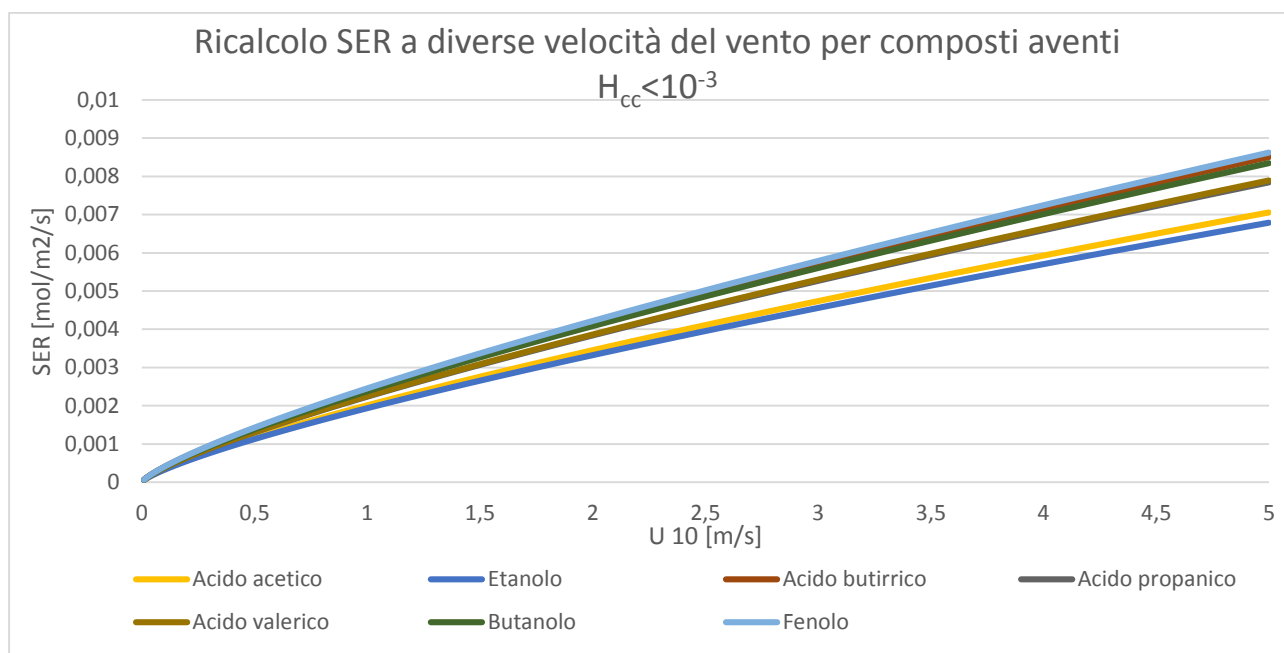


Figura 61: Risultati del ricalcolo del SER con modello con coefficiente unico per diversi composti aventi $H_{cc} < 10E-3$

Come si può notare, a seguito dell'esclusione dallo studio dei composti aventi valori di costante di Henry elevati, anche la variabilità del modello diminuisce. Ciò è dovuto al fatto che, in questo modo, il range di diffusività in aria dei composti considerati si è ristretto. Si noti infatti che composti come α -pinene, etilbenzene, o-xilene, tetracloroetilene e toluene, aventi una bassa diffusività, possiedono valori di H maggiori di 10^{-3} e pertanto risultano esclusi dal campo di applicabilità del modello. Anche il metilmercaptano, avente la diffusività massima tra i composti presi in esame, risulta avere elevato valore di costante di Henry, determinando così un ulteriore restringimento del range di valori di diffusività di interesse. Si ottiene per questi motivi una minore variabilità dei valori di SER ricalcolati a diverse velocità del vento in campo aperto. A titolo di esempio, facendo riferimento alle condizioni considerate in Figura 61, per un ricalcolo alla velocità del vento di 1 m/s si ottengono valori di SER per i composti a minore diffusività (fenolo) e a maggiore diffusività (etanolo) pari rispettivamente a 0.00246 mol/m²/s e 0.00194 mol/m²/s. Come si può osservare la differenza tra tali valori è minore rispetto a quella riscontrata nel corso del paragrafo 5.1, in cui sono stati presi in considerazione anche composti aventi valori di H maggiori di 10^{-3} . Questo fatto dimostra ulteriormente l'applicabilità in ambito olfattometrico della correlazione tra velocità del vento in campo aperto e velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel proposta in questo lavoro.

Si può quindi concludere che la percentuale di variabilità ricavata tramite queste prove è ampiamente inferiore all'incertezza sperimentale che, per misure di tipo olfattometrico, come detto si attesta intorno al 50%. Per questo motivo si può affermare che, tenendo in considerazione i fattori che determinano il campo di applicabilità precedentemente discussi, i modelli sviluppati nel presente

lavoro di tesi sono applicabili con buona precisione in campo olfattometrico. Il modello di volatilizzazione da singola superficie emissiva in condizioni di moto laminare completamente sviluppato e strato limite di scambio materiale non completamente sviluppato con coefficiente ottimizzato risulta pertanto descrivere con buona precisione il fenomeno di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel. Inoltre la correlazione tra la velocità del flusso di aria neutra sotto cappa e la corrispondente velocità del vento in campo aperto alla quota di 10 m sviluppata nel presente lavoro risulta essere un efficace strumento in grado di mettere in correlazione le condizioni di moto presenti all'interno della Wind Tunnel con quelle che si verificano in campo aperto. Risulta in questo modo eliminata la forte approssimazione di considerare i profili di velocità del flusso di aria dentro e fuori dalla Wind Tunnel uguali.

Per quanto riguarda quindi l'applicazione della

$$U_{10} = \sqrt[0.78]{157.5 \frac{L^{-0.39} v^{-\frac{1}{6}} U_{WT}^{1.5} h}{U_{WT} h D_i^{-0.67} + 0.158 L^{0.5} v^{-\frac{1}{6}} U_{WT}^{0.5}}}$$

in ambito olfattometrico nel caso in cui la sorgente areale liquida sia costituita da una miscela a composizione non nota, risulta opportuno individuare un valore di diffusività caratteristico. A tal proposito può essere utilizzato un valore di diffusività in aria mediato tra quelli di composti di interesse in ambito olfattometrico, che rispettino le condizioni di applicabilità relative alla volatilità del composto (Fingas, 2008; Fingas, 2013) e alla sua solubilità in acqua nel caso di soluzioni diluite. Facendo riferimento ai composti odorigeni presi in considerazione in questo paragrafo, si ottiene un valore di diffusività in aria medio pari a $9.65 \text{ E-}06 \text{ m}^2/\text{s}$, che può essere ritenuto una valida approssimazione della reale diffusività dei composti presenti all'interno della sorgente areale liquida sottoposta a campionamento.

6. CONCLUSIONI E OBIETTIVI FUTURI

L'elevata complessità delle miscele costituenti la maggior parte delle sorgenti areali liquide che risultano essere di interesse in ambito di olfattometria determina inevitabilmente la necessità di un campionamento sul campo, al fine di determinare il valore del flusso odorigeno emesso e di metterlo in relazione alla velocità del vento che, in campo aperto, lambisce la superficie emissiva. Come detto, infatti, le sorgenti areali liquide sono generalmente costituite da miscele di composizione non nota, caratterizzate spesso da un elevato numero di componenti. Per questi motivi risulta impossibile applicare direttamente i modelli di volatilizzazione in campo aperto presenti in letteratura e illustrati nel corso del presente lavoro. Tali modelli richiedono infatti la conoscenza della composizione della miscela liquida considerata e, in particolare, delle caratteristiche dei suoi componenti. A questo si aggiunge il fatto che l'effetto degli agenti odorigeni risulta non essere additivo e pertanto, anche se fosse possibile risalire alla composizione della sorgente liquida considerata, non sarebbe possibile calcolare un valore di flusso odorigeno specifico (SOER) che tenga in considerazione l'effetto dei diversi agenti odorigeni. Risulta quindi indispensabile, al fine della determinazione del SOER, effettuare campionamenti direttamente alla sorgente.

Molti studi in ambito di olfattometria, nel corso degli anni, si sono occupati dell'ottimizzazione delle modalità di campionamento da sorgenti areali liquide, conducendo alla realizzazione di cappe per il prelievo del campione in grado di rendere il valore di concentrazione odorigena determinato mediante la successiva analisi sempre più uniforme e rappresentativo delle condizioni emissive che si verificano in campo aperto. Un aspetto altrettanto importante, ma che risulta ad oggi ancora oggetto di pochi studi, è l'individuazione di un modello efficace di ricalcolo del dato di flusso emissivo specifico, ottenuto in fase di campionamento, alle diverse condizioni di velocità del vento che possono verificarsi in campo aperto.

Il presente lavoro di tesi si colloca tra gli studi riguardanti la modellazione del fenomeno di volatilizzazione che si verifica all'interno di una Wind Tunnel, con lo scopo di ottenere una

correlazione che sia in grado di descrivere tale fenomeno nel range di condizioni operative considerate ottimali sulla base degli studi precedentemente effettuati in questo ambito (Capelli et al. 2009). A partire da tale modello è stata infine proposta una correlazione che permetta di calcolare la velocità del vento in campo aperto alla quota di riferimento di 10 m che provocherebbe il medesimo flusso emissivo che si ha all'interno della Wind Tunnel alla velocità del flusso di aria neutra selezionato. Tali valori di velocità risultano pertanto essere diversi poiché, come si è ampiamente discusso nel corso del lavoro, le condizioni fluidodinamiche all'interno della Wind Tunnel e in campo aperto sono diverse e quindi diversi risultano essere i profili di velocità dell'aria che lambisce la superficie liquida emissiva.

In particolare, nella prima parte del lavoro di tesi sono stati analizzati nel dettaglio i modelli di volatilizzazione ritenuti maggiormente significativi al fine di descrivere il fenomeno di volatilizzazione in campo aperto e all'interno della Wind Tunnel. Particolare attenzione è stata posta nella selezione del modello che meglio approssimi il fenomeno emissivo che si verifica sotto cappa. Non essendo presente in letteratura un modello riferibile direttamente alla particolare configurazione della Wind Tunnel, si è reso necessario lo studio approfondito dei modelli derivanti dalla teoria classica sullo scambio materiale per convezione ritenuti meglio approssimanti le reali condizioni fluidodinamiche e di scambio materiale che si verificano sotto cappa. A tal proposito, i modelli ritenuti maggiormente significativi sono quelli riferiti allo scambio materiale per convezione forzata da singola lastra emissiva e da due lastre emissive parallele in condizioni di moto laminare completamente sviluppato e strato limite di scambio materiale non completamente sviluppato.

Al fine di convalidare le considerazioni effettuate e di valutare quale dei due modelli considerati per il fenomeno emissivo all'interno della Wind Tunnel risulti essere il più adatto, la seconda parte del lavoro è stata caratterizzata da prove sperimentali effettuate in laboratorio mediante l'utilizzo di una Wind Tunnel del tipo sviluppato dal Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano (Capelli et al., 2009). Si è scelto inizialmente come composto liquido di riferimento l'acetone. Come visto nel corso della trattazione, tale sostanza risulta rispettare i necessari criteri di sicurezza, rilevabilità al gascromatografo e compatibilità con i materiali di costruzione della Wind Tunnel, oltre che avere volatilità sufficientemente elevata da garantire che il fenomeno di volatilizzazione sia controllato dalla velocità del flusso gassoso che lambisce la superficie emissiva. Al fine di verificare i risultati ottenuti, le prove sono state ripetute utilizzando un altro composto in grado di garantire ottima rilevabilità al gascromatografo e controllo in fase gas del fenomeno di volatilizzazione: il butanone.

I risultati delle prove sperimentali ottenuti per i due composti in esame hanno condotto univocamente a considerare che il modello emissivo in grado di descrivere con maggior precisione l'andamento del

fenomeno di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel è quello riferito alla singola lastra piana emissiva. Sebbene tale modello si ponga a descrizione di condizioni di scambio materiale diverse rispetto a quelle che nella realtà si verificano sotto cappa, è stato dimostrato, nel corso del paragrafo 4.2, come a livello di scambio materiale si abbia stretta analogia tra la situazione descritta dal suddetto modello e le reali condizioni emissive che si verificano all'interno della Wind Tunnel. I risultati delle prove sperimentali hanno comunque condotto a valori di flussi emissivi in uscita che risultano traslati rispetto a quelli previsti tramite il modello di volatilizzazione da singola lastra piana. Pertanto si è scelto di modificare il coefficiente di proporzionalità presente nell'equazione per il calcolo del coefficiente convettivo di scambio materiale, al fine di ottenere un modello riferito al caso specifico di emissione all'interno della Wind Tunnel che meglio approssimi i dati sperimentali.

Il ricalcolo del coefficiente di proporzionalità effettuato relativamente alle prove con acetone e butanone ha condotto a valori la cui differenza può essere ritenuta frutto degli errori sperimentali. Tramite test statistico si è infatti dimostrato che non vi sono evidenze per ritenere i due coefficienti significativamente diversi e pertanto è stato preso come riferimento per il modello di volatilizzazione ottimizzato per la volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel il valore medio tra i due ricavati rispettivamente per i due composti considerati.

Si è provveduto infine ad elaborare una correlazione che metta in relazione le condizioni fluidodinamiche che si verificano sotto cappa e in campo aperto. Come si è discusso, infatti, in campo aperto il flusso del vento risulta essere generalmente di tipo turbolento, mentre per quanto riguarda le condizioni fluidodinamiche che si verificano all'interno della Wind Tunnel, nel range di valori di velocità del flusso di aria neutra presi come riferimento nel presente lavoro, si hanno condizioni fluidodinamiche di moto laminare. In base a queste considerazioni si è quindi dimostrato che il fatto di considerare la velocità del flusso all'interno della Wind Tunnel uguale alla velocità del vento che, in campo aperto, genererebbe lo stesso flusso emissivo che si verifica sotto cappa è un'approssimazione forte. Uguagliando quindi le equazioni per il calcolo del flusso emissivo specifico in campo aperto e all'interno della Wind Tunnel si è ottenuta una relazione che permette di calcolare, a partire dalla velocità dell'aria neutra flussata sotto cappa, la corrispondente velocità del vento in campo aperto che genererebbe il medesimo flusso emissivo.

A partire dai valori di flusso emissivo specifico, ricavato tramite prove sperimentali, e della corrispondente velocità del vento in campo aperto alla quota di 10 m, è stato infine possibile risalire il valore di tale flusso emissivo alle diverse velocità del vento di interesse, sfruttando la proporzionalità, con esponente pari a 0.78, esistente tra flusso emissivo e velocità del vento in condizioni di moto turbolento.

Un importante aspetto sul quale è stata posta particolare attenzione nel corso dell'intera trattazione è stato la definizione del campo di applicabilità dei modelli considerati nel presente lavoro e, più in generale, dei metodi di campionamento che sfruttano il fenomeno di convezione forzata al fine di indurre la volatilizzazione dei composti liquidi considerati. Come si è visto, infatti, tale fenomeno risulta controllante soltanto per composti aventi caratteristiche di volatilità sufficientemente elevata e, nel caso in cui essi siano presenti in soluzione diluita, di solubilità non eccessivamente ridotta.

Proprio in riferimento alle considerazioni riguardanti il campo di applicabilità dei modelli considerati nel presente lavoro di tesi, un possibile sviluppo in prospettiva futura riguarda un'implementazione di tali modelli, in modo tale da renderli applicabili anche a composti il cui fenomeno di volatilizzazione non sia controllato dall'effetto della convezione forzata. Come si è visto, infatti, diverse categorie di composti di interesse in olfattometria risultano avere caratteristiche chimico-fisiche tali per cui il fenomeno di volatilizzazione sia soggetto a controllo nel film liquido e pertanto la volatilizzazione sia indipendente dalla velocità del flusso gassoso che lambisce la superficie liquida emissiva. Questo aspetto risulta essere di grande importanza in particolare per quanto riguarda il ricalcolo del valore di flusso emissivo a diverse velocità del vento, in cui il diverso comportamento dei composti soggetti a controllo nel film liquido o nel film in fase gas risulta un aspetto determinante.

Al fine di rendere maggiormente robusti i modelli proposti nel presente lavoro di tesi risulta inoltre opportuno, nell'ambito di lavori futuri, effettuare ulteriori prove sperimentali utilizzando soluzioni acquose e composti di riferimento diversi da acetone e butanone. Come si è visto nel corso della trattazione, i risultati sperimentali per i due composti considerati risultano convergere ad un unico modello di volatilizzazione da singola lastra piana specifico relativo alla situazione emissiva che si verifica all'interno della Wind Tunnel. Allo scopo di poter ritenere tale modello generalizzabile a tutti i composti, si ritiene opportuno testare composti di tipo diverso al fine di verificare ulteriormente la convergenza di risultati riscontrata nel caso di acetone e butanone. Per quanto riguarda l'estensione delle prove sperimentali a soluzioni acquose, un aspetto di grande rilievo è l'individuazione di una tecnica di analisi chimica in grado di rilevare concentrazioni in fase gas anche molto basse. La fase di selezione dei composti chimici di riferimento da utilizzare in fase sperimentale nel presente lavoro ha infatti evidenziato una criticità nella rilevabilità di molti composti a concentrazioni in fase gas nel range previsto per le prove effettuate con la Wind Tunnel, sebbene si facesse riferimento a composti puri in fase liquida. Appare pertanto evidente la necessità di perfezionare le modalità di analisi chimica, al fine di ottenere dati sperimentali significativi, in grado di ricoprire il range di condizioni operative di interesse.

E' infine necessario considerare che, allo scopo di ottenere una convalida sperimentale dei modelli fin qui considerati, si renderà necessario effettuare una serie di prove di applicazione di tali correlazioni, con successiva verifica sperimentale della previsione calcolata. A tal proposito risulta particolarmente utile prevedere un'analisi dei campioni raccolti che non sia soltanto di tipo chimico, ma anche olfattometrico. Considerando una sorgente areale liquida di riferimento soggetta alla velocità del vento in campo aperto, si renderebbe pertanto necessario analizzare il flusso gassoso che, dopo aver lambito la superficie emissiva, risulta contenere i composti volatilizzati dalla fase liquida. E' importante comunque sottolineare la criticità di una convalida di questo tipo. Le difficoltà derivanti da un campionamento gassoso in campo aperto riguardano principalmente l'uniformità del campione stesso e la sua effettiva rappresentatività del flusso emissivo complessivo. A questo si aggiunge il fatto che, qualora si prevedesse un'analisi di tipo olfattometrico al fine di convalidare il modello, sarebbe necessario considerare che gli errori in analisi di questo tipo possono arrivare al 50%. Una variabilità di questa entità risulta infatti poco adatta ad una convalida sperimentale, in particolare se si considera l'elevato grado di diluizione dei campioni analizzati.

BIBLIOGRAFIA

Balling R.C., Reynolds C.E., (1980). A model for evaluating the dispersion of wastewater plant odors. *Water Pollut. Control.* 52, 2589-2593.

Beghi S., Guillot J.M., (2008). Use of poly(ethylene terephthalate) film bag to sample and remove humidity from atmosphere containing volatile organic compounds. *J. Chromatogr.* 1183, 1–5.

Bejan A., Kraus A. D., (2003). *Heat transfer handbook*. John Wiley & Sons Inc., Chapter 5.

Bekku Y., Koizumi H., Oikawa T., Iwaki H., (1997). Examination of four methods for measuring soil respiration. *Appl. Soil Ecol.* 5, 247-254.

Bianchi A.P., Varney. M.S., (1997). Volatilisation processes in wastewater treatment plants as a source of potential exposure to VOCs. *Ann. Occup. Hyg.* 41(4), 437-454.

Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., (2002). *Transport Phenomena – Second Edition*. W. Anderson and P. Kulek (eds.), John Wiley & Sons Inc., Chapters 6, 14.

Bliss P.J., Jiang K., Schulz T.J., (1995). The development of a sampling system for the determination of odour emission rates from areal surfaces: Part II. Mathematical model. *J. Air Waste Manage.* 45, 989-994.

Bonan G. B. (2005). *Land Surface Model (LSM 1.0) for Ecological, Hydrological, Atmospheric Studies - Model Product*. Oak Ridge National Laboratory Distributed Active Archive Centre, Oak Ridge, Tennessee, USA.

Capelli L., Sironi S., Del Rosso R., Céntola P., (2009). Design and validation of a Wind Tunnel system for odour sampling on liquid area sources. *Water Sci. Technol.* 59, 1611-1620.

Capelli L., Sironi S., Del Rosso R., (2013). Odor sampling: techniques and strategies for the estimation of odor emission rates from different source types. *Sensors*. 13, 938-955.

Capelli L., Sironi S., Del Rosso R., Guillot J., (2013b). Measuring odours in the environment vs. dispersion modeling: a review. *Atmos. Environ.* 79, 731-743.

CEN, EN 13725:2003. Air Quality – Determination of Odor Concentration by Dynamic Olfactometry; Brussels, Belgium, 2003.

Cengel Y.A., Cimbala J.M., (2010). Fluid Mechanics: Fundamentals and applications - 2nd edition. The McGraw-Hill Companies, Inc.

Chiou C.T., Freed V.H., Peters L.J., Kohnert, R.L., (1980). Evaporation of solutes from water. *Environ. Int.*, 3(3), 231-236.

Clancey V. J., (1974). The evaporation and dispersion of flammable liquid spillages. *Chem. Proc. Haz.* 5, 80-98.

Committee for the Prevention of Disasters, (1992). Methods for the calculation of physical effects. CPR 14E – Second Edition. Chapter 5.

Conen F., Smith K., (1998). A re-examination of flux chamber methods for the measurement of trace gas emissions from soil to the atmosphere. *Eur. J. Soil Sci.* 49, 701-707.

Cook N.J. (1997). The Deaves and Harris ABL Model Applied to Heterogeneous Terrain. *J. Wind Eng. Ind. Aerod.* 66, 197-214.

Crosby D., (1998). Environmental toxicology and chemistry. New York: Oxford University Press.

De Marrais G. A. (1959). Wind-Speed Profiles at Brookhaven National Laboratory. *J. Meteor.* 16, 181-190.

Denmead O.T., Leuning R., Jamie I., Griffith D.W.T., (2000). Nitrous oxide emissions from grazed pastures: measurements at different scales. *Chromosphere – Global Change Science*. 2 (3-4), 301-312.

Dente M., Ranzi E., 1995. Principi di ingegneria chimica. Città Studi Edizioni, Torino

Dixon J.C., (2007). *The Shock Absorber Handbook – Second Edition*. J.C. Dixon (ed.), John Wiley & Sons Inc., Appendix B.

EN 13725:2003. Air quality. Determination of odour concentration by dynamic olfactometry. Comité Européen de Normalisation, Brussels.

Escalas A., Guadayol J. M., Cortina M., Riviera J., Caixack J. (2003). Time and space patterns of VOC in a sewage treatment plant. *Water Res.* 37, 3913-3920.

Ewald P. P., Poschl T., Prandtl L., (1936). *The physics of solids and fluids*. Blackie & son: London & Glasgow.

Farrel J.A., Murlis J., Long X., Li W., Cardé R.T. (2002). Filament-based atmospheric dispersion model to achieve short time-scale structure of odor plumes. *Environ. Fluid Mech.* 2, 143-169.

Feilberg A., Adamsen A.P.S., Lindholst S., Lyngbye M., Schafer A., (2010). Evaluation of biological air filters for livestock ventilation air by membrane inlet mass spectrometry. *J. Environ. Qual.* 39, 1085-1096.

Feilberg A., Nyord, T., Hansen M.N., Lindholst S., (2011). Chemical evaluation of odor reduction by soil injection of animal manure. *J. Environ. Qual.* 40, 1674–1682.

Fingas M.F., (1998). Studies on the evaporation of crude oil and petroleum products. II. Boundary layer regulation. *J. Hazard. Mater.* 57, 41-58.

Fingas M.F., (2013). Modeling oil and petroleum evaporation. *J. Petrol. Sci. Res.* 2, 104-115.

Frechen F.B., Frey M., Wett M., Löser C., (2004). Aerodynamic performance of a low-speed wind tunnel. *Water Sci. Technol.* 50, 57–64.

Frechen F.B., (1988). Odour emissions and odour control at wastewater treatment plants in west Germany. *Water Sci. Technol.* 30, 35-46.

Galvin G., Lowe S., Smith R.J. (2004). The validation of a simple Gaussian dispersion model for determining odour emission rates from area sources. *Dev. Chem. Eng. Mineral Process.* 12, 545-558.

Gao F., Yates S., Yates M., Gan J. and Ernst, F. (1997). Design, fabrication and application of a dynamic chamber for measuring gas emissions from soil. *Environ. Sci. Technol.* 31(1), 148-153.

Gao F., Yates S. (1998). Laboratory study of closed and dynamic flux chambers: Experimental results and implications for field application. *J. Geophys. Res.* 103(D20), 26, 115-26,125.

Geiger R., (1961). *Das klima der Bodennahen Luftschicht: ein Lehrbuch der mikroklimatologie.* Fred. Vrieweg & son.

Gholson A., Albritton J., Jayanty R. (1989). Evaluation of the flux chamber method for measuring volatile organic emissions from surface impoundments. EPA/600/3-89/008, US EPA: Research Triangle Park, North Carolina.

Gholson A.R., Albritton J.R., Jayanty R.K., Knoll J.E., Midgett M.R., (1991). Evaluation of an enclosure method for measuring emissions of volatile organic compounds from quiescent liquid surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 25, 519–524.

Gifford F.A., (1968). An Outline of Theories of Diffusion in the Lower Layers of the Atmosphere, in *Meteorology and Atomic Energy.* pp. 66-116, D. H. Slade (Ed.), USAEC Report TID-24190, U. S. Atomic Energy Commission, NTIS.

Gillis A., Miller D.R. (2000). Some potential errors in the measurement of mercury gas exchange at the soil surface using a dynamic flux chamber. *The Science of The Total Environment.* 260 (1-3), 181-189.

Gostelow P., Longhurst P., Parsons S., Stuetz R., (2003). Sampling for measurement of odours. IWA Scientific and Technical Report No. 17. IWA Publishing, London.

Graus M., Muller M., Hansel A., (2010). High resolution PTR-TOF: Quantification and formula confirmation of VOC in real time. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 21, 1037-1044.

Haghighat F., Zhang Y., (1999). Modelling of emission of volatile organic compounds from building materials - estimation of gas-phase mass transfer coefficient. *Build. Environ.* 34, 377-389.

Ham J.M., (2005). Useful equations and tables in micrometeorology. In Hatfield J.L., and Baker J.M. (eds.). *Micrometeorology in Agricultural Systems.* Agronomy Monograph No. 17. American Society of Agronomy, Madison, WI.

Hansen M., Henriksen K., Sommer S., (2006). Observations of production and emission of greenhouse gases and ammonia during storage of solids separated from pig slurry: Effects of covering. *Atmos. Environ.* 40, 4172-4181.

Havens J.A., Spicer T.O., (1985). Development of an atmospheric dispersion model for heavier-than-air gas mixtures, volume 1. Arkansas University, Fayetteville.

Hobson J., (1995). The odour potential: a new tool for odour management, *Water Environ. J.* 9, 458-463.

Hudson N., Ayoko G.A., (2008). Odour sampling 2. Comparison of physical and aerodynamic characteristics of sampling devices. A review. *Bioresource Technol.* 99, 3993-4007.

Hudson, N., Galvin, G. and Lowe, S. 2004. The effect of loading rate and spatial variability on pond odour emission, Final report for Australian Pork Limited, Project 1628. Queensland Department of Primary Industries & Fisheries: Toowoomba, Queensland.

Incropera F.P., DeWitt D.P., Bergman T.L., Lavine A.S., (2007). Fundamentals of Heat and Mass Transfer – Sixth Edition. J. Hayton, V.A. Vargas, S. Rigby, S. Liebman (eds.), John Wiley & Sons Inc., Chapters 6, 7, 8.

Jeulink J., (1983). Mitigation of the evaporation of liquids by fire-fighting foams. Proceedings of the 4th Int. Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Harrogate, England, September 12-16, 1983.

Jiang J.K., (1996). Concentration measurement by dynamic olfactometer. *J. Water Environ. Tech.* 8, 55-58.

Jiang J.K., Bliss P.J., Schulz T.J., (1995). The Development of a sampling system for determining odor emission rates from area surfaces: Part I. Aerodynamic performance. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 45, 917–922.

Jiang K., Kaye R., (1996). Comparison study on portable wind tunnel system and isolation chamber for determination of VOCs from areal sources. *Water Sci. Technol.* 34, 583–589.

Kaltschmitt M. (2007). Renewable Energy. Technology, Economics and Environment – First Edition. M. Kaltschmitt, W. Streicher, A. Wiese (eds.), Springer, Chapter 2.

Kawamura P.I., MacKay D., (1987). Evaporation of volatile liquids. *J. Hazard. Mater.* 15, 343-364.

Kelly-Zion P.L., Pursell C.J., Booth R.S., VanTilburg A.N., (2009). Evaporation rates of pure hydrocarbon liquids under the influences of natural convection and diffusion. *Int. J. Heat Mass Tran.* 52, 3305-3313.

Khalifa D. (2014). Evaluation of the Adequacy of the Wind Speed Extrapolation Laws for Two Different Roughness Meteorological Sites. *Am. J. of App. Sci.* 11, 570-583.

Kienbusch M., (1986). Measurement of gaseous emission rates from land surfaces using an emission isolation flux chamber. EPA/600/8-86/008, US EPA: Environmental Monitoring Systems Laboratory, Las Vegas, Nevada.

Kim K.H., Kim M.J., Kim J., (2005). Application of micrometeorological approaches to measure methane exchange in a dry paddy field in the western coast of Korea. *Chemosphere.* 59, 1613-1624.

Kim K.H., Park S.Y., (2008). A comparative analysis of malodor samples between direct (olfactometry) and indirect (instrumental) methods. *Atmos. Environ.* 42, 5061-5070.

Koe L.C.C., (1989). Sewage odors quantification. *Encyclopedia of Environmental Control Technology, Wastewater Treat. Technol.* 3, cd P.N. Cheremisinoff, 423-446. Gulf Publishing Company, Houston.

Koe L.C.C., Shen W., (1997). High resolution GC MS Analysis of VOCs in wastewater and sludge. *Environmental monitoring and assessment*, 44, 549-561.

Koziel J.A., Spinhirne J.P., Lloyd J.D., Parker D.B., Wright D.W. Kuhrt F.W., (2005). Evaluation of sample recovery of malodorous livestock gases from air sampling bags, solid-phase microextraction fibers, Tenax TA sorbent tubes, and sampling canisters. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 55, 1147-1157.

Lee J.F., Chao H.P., Chiou C., Manes M., (2004). Turbulence effects on volatilization rates of liquids and solutes. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4327-4333.

Leyris C., Guillot J.M., Fanlo J.L., Pourtier L., (2005). Comparison and development of dynamic flux chambers to determine odorous compound emission rates from area sources. *Chemosphere.* 59(3), 415-421.

Lindberg S., Zhang H., Vette A., Gustin M., Barnett M., Kuiken T., (2002). Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils. Part 2 - effect of flushing flow rate and verification of a two-resistance exchange interface simulation model. *Atmos. Environ.* 36, 847-859.

Lindvall T. (1970). On sensory evaluation of odorous air pollutant intensities. Nord. Hyg. Tidskr., suppl. 2. Stockholm: Karolinska Institute and National Institute of Public Health, Sweden.

Lindvall T., Noren O., Thyselius L., (1974). Odor reduction for liquid manure systems. Trans. Am. Soc. Agric. Eng. 24, 508-512.

Linea guida per la caratterizzazione, l'analisi e l'autorizzazione delle emissioni gassose in atmosfera delle attività ad impatto odorigeno. Allegato 2 – Campionamento olfattometrico. (2007) Regione Lombardia.

Littarru P., (2007). Environmental odours assessment from wastewater treatment plants: dynamic olfactometry in combination with sensorial analysers “electronic noses”. Waste Manage. 27, 302-309.

Loubet B., Cellier P., Flura D., Genermont S., (1999). An evaluation of the wind tunnel technique for estimating ammonia volatilization from land: Part 1. Analysis and improvement of accuracy. JAER. 72 71-81.

MacKay D., Matsugu R.S., (1973). Evaporation rates of liquid hydrocarbon spills on land and water. Can. J. Chem. Eng. 51, 434-439.

Magiulo V., Alterio G., Peressotti A., (2004). Experimental and numerical test of the micrometeorological mass difference technique for the measurement of trace gas emissions from small plots. Env. Sci. Technol. 38, 2693-2700.

Meisinger J., Lefcourt A., Thompson R., (2001). Construction and validation of small mobile wind tunnels for studying ammonia volatilization. Appl. Eng: Agric. 17(3), 375-381.

Mochalski P., Wzorek B., Sliwka I., Amann A., (2009). Suitability of different polymer bags for storage of volatile sulphur compounds relevant to breath analysis. J. Chromatogr. 877, 189–196.

Navaratnasamy M, Feddes J, Edeogu I., (2004). Comparison of wind tunnel and vented flux chamber in measuring odour emission rates. Paper no. 044184. ASAE/CSAE Annual international meeting, Ottawa, Ontario. ASAE: St Joseph, Michigan.

Nikolaou A. D., Golfopoulos S. K., Kostopoulou M. N., Kolokythas G. A., Lekkas T. D. (2002). Determination of volatile organic compounds in surface waters and treated wastewater in Greece. Water Res. 36, 2883-2890.

Pagani M., Donadello S., Antoniazzi F., Favaro L., Favalessa M., Moro G., Iacovino F. (2010). Riconversione di ex allevamento intensivo ad impianto di compostaggio da verde. Procedura di screening ambientale. Ambiente & Futuro di Silvano Bressan.

Palmiotto M., Fattore E., Paiano V., Celeste G., Colombo A., Davoli E., (2014). Influence of a municipal solid waste landfill in the surrounding environment: Toxicological risk and odor nuisance effects, *Environ. Int.* 68, 16-24.

Pacholski A., Cai G., Nieder R., Richter J., Fan X., Zhu Z., Roelcke M., (2006). Calibration of a simple method for determining ammonia volatilization in the field - comparative measurements in Henan Province, China. *Nutri. Cycl. Agroecosyst.* 74, 259-273.

Parker D.B., Caraway E., Rhoades M., Donnell C., Spears J., Cole N.A., Todd R.W., Casey K.D., (2008). Effect of Wind Tunnel air velocity on VOC flux rates from CAFO manure and wastewater. Proceedings of the 2008 ASABE Annual International Meeting, Providence, Rhode Island, June 29 – July 2, 2008.

Parker, D., Caraway, E., Rhoades, M., Cole, N., Todd, R., Casey, K., 2010. Effect of wind tunnel air velocity on VOC flux from standard solutions and CAFO manure/wastewater. *Transactions of the ASABE* 53, 831e845.

Parker D., Ham J., Woodbury B., Lingshuang C., Spiels M, Rhoades M., Trabue S., Casey K., Todd R., Cole A., (2013). Standardization of Flux Chamber and Wind Tunnel flux measurements for quantifying volatile organic compound and ammonia emissions from area sources at animal feeding operations. *Atmos. Environ.* 66, 72-83.

Pasquill F., (1943). Evaporation from a plane, free-liquid surface into a turbulent air stream. *Proc. Roy. Soc. London, A*, 182.

Pasquill F., (1974). *Atmospheric Diffusion*, 2nd ed.. John Wiley & Sons, New York.

Pasquill F., Smith F.B., (1983). *Atmospheric diffusion: study of the dispersion of windborne material from industrial and other sources*. E. Horwood, Chichester.

Pelletier F, Godbout S, Marquis A, Savard L.O, Larouche J.P, Lemay S.P., Joncas R., (2004). Greenhouse gas and odour emissions from liquid swine manure storage and manure treatment facilities in Quebec. 044158p. 2004 ASAE/CSAE Annual International Meeting, Ottawa, Ontario, Canada. ASAE: St Joseph, Michigan.

Perry R.H., (1997). Perry's chemical engineers' handbook - Seventh Edition. R.H. Perry, D.W. Green and J.O. Maloney (eds.), The McGraw-Hill Companies, Inc., Chapters 2, 5.

Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P., (2007). The Properties of Gases and Liquids – Fifth Edition. B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell (eds.), The McGraw-Hill Companies, Inc., Chapters 9, 10, 11.

Rathbun, R. and Tai, D., (1987). Volatilization of ethylene dibromide from water. Environ. Sci. Technol. 21(3), 248-252.

Reinhart D.R., Cooper D.C., Walker B.L., (1992). Flux chamber design and operation for the measurement of municipal solid waste gas emission rates. J. Air Waste Manag. Assoc. 42, 1067–1070.

Rivilli S., Pettarin N., Snidar R., Valentino A. (2010). Valutazione numerica predittiva della dispersione di inquinanti in atmosfera. Caso studio: impianto di termovalorizzazione della pollina. 14^A Fiera Internazionale del Recupero di Materia ed Energia e dello Sviluppo Sostenibile, Rimini, 3-6/11/2010.

Rota R., Nano G. (2007). Introduzione all'affidabilità e sicurezza nell'industria di processo. Pitagora editrice, Bologna.

Ryden, J. and Lockyer, D. 1985. Evaluation of a system of wind tunnels for field studies of ammonia loss from grassland through volatilisation. J. Sci. Food Agric, 36, 781-788

Sadek S.E., Smith J.D., Watkin A.T., Gebel R., (1996) Mass transfer of volatile organics from large open basins. Environ. Prog. 15(2), 82-92.

Sander R., (2015). Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. Atmos. Chem. Phys. 15, 4399-4981.

Schmidt D.R., Bicudo J.R., Janni K., (1999). Determining odor emissions from manure surfaces using a wind tunnel. Paper No. 994033p. ASAE Annual International Meeting, ASAE: St Joseph, Michigan.

Schwarzenbach R., Gschwend P., Imboden D., (2003). Environmental organic chemistry, 2nd edn. New York: John Wiley & Sons.

Scire J.S., Strimaitis D.G., Yamartino R.J., Zhang X., (2000). A user's guide for the CALPUFF dispersion model (Version 5), Earth Technology Inc., Concord.

Shah R.K., London A.L. (1978). Laminar flow forced convection in ducts. A source book for Compact Heat Exchanger Analytical Data – First Edition. T.F. Irvine Jr., J.P. Hartnett (eds.), Academic Press, Chapters 1, 6.

Sironi S., Capelli L., Centola P., Del Rosso R., Il Grande M., (2005). Odour emission factors for assessment and prediction of Italian MSW landfills odour impact. *Atmos. Environ.* 39(29), 5387-5394.

Sironi S., Capelli L., Del Rosso R., (2014a). Odor Emissions, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering.

Sironi S., Capelli L., Lucernoni F., (2014b). Future developments in odour dispersion modelling. Proceedings of the Computer Aided Process Engineering Forum 2014, Milano, Italy, May 12-14, 2014.

Sironi S., Eusebio L., Capelli L., Boiardi E., Del Rosso R. (2014c). Odour sample diffusion through double Nalophan™ bags. *Chem. Eng. Trans.* 40, 169-174.

Smith R.J., (1993). Dispersion of odours from ground level agricultural sources. *J. Agric. Eng. Res.* 54, 187-200.

Smith R.J., (1995). A gaussian model for estimating odour emissions from area sources. *Math. Comp. Model.* 21, 23-29.

Smith R., Watts P., (1994). Determination of odour emission rates from cattle feedlots: Part 2, Evaluation of two wind tunnels of different size. *J. Agric. Eng. Res.* 58, 231-240.

Sohn J.H., Smith R.J., Hudson N.A., Choi H.L., (2005). Gas Sampling Efficiencies and Aerodynamic Characteristics of a Laboratory Wind Tunnel for Odour Measurement. *Biosys. Eng.* 92, 37-46.

Stordeur R.T., Stordeur C.M., Levine S.P., Hoggatt J.H., (1981). A new microprocessor-controlled dynamic olfactometer. *J. Air Waste Manage.* 31, 377-380.

Stuez R.M., Fenner R.A., Engin G., (1999). Assessment of odours from sawage treatment works by an electronic nose, H₂S analysis and olfactometry. *Water Res.* 33, 453-461.

Sutherland W., (1893). II. The viscosity of gases and molecular force, *Philosophical Magazine Series* 5, 36:223, 507-531.

Sutton O.G., (1934). Wind structure and evaporation in a turbulent atmosphere. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character*, 146, pp. 701-722, London, England, October 1, 1934.

Taha M., Pollard S., Sarkar U., Longhurst P., (2005). Estimating fugitive bioaerosol releases from static compost windrows: Feasibility of a portable wind tunnel approach. *Waste Manag.* 25, 445-450.

Thibodeaux L.J., Scott H.D., (1985). Air/Soil exchange coefficients. B. Neely and G.E. Blau (eds.), *Environmental Exposure from Chemicals. Vol. I*, CRC Press Inc., pp. 65-89.

Thibodeaux L.J., (1996). Chemical exchange between air and soil. J.L. Schnoor and A. Zehnder (eds.), *Environmental Chemodynamics: Movement of chemicals in air, water and soil – Second Edition*, John Wiley & Sons Inc., Chapter 6, pp. 398-423.

Van Gemet L. J., (2003). *Compilations of odour threshold values in air, water and other media*. Boelens aroma chemical information services.

VDI 3880 (2008). *Olfaktometrie. Statische Probenahme (Olfactometry. Static sampling)*. Ausgabe 2008. Beuth Verlag, Berlin (DE).

Wang L., Parker D.B., Parnell C.B., Lacey R.E., Shaw B.W. (2006). Comparison of CALPUFF and ISCST3 models for predicting downwind odour and source emission rates. *Atmos. Environ.* 40, 4663-4669.

Wang D., Yates S., Ernst F., Knuteson J., Brown G., (2001). Volatilization of 1,3-dichloropropene under different application methods. *Water, Air Soil Pollut.* 127 109-123.

Wilson G.E., Huang Y.C., Schroepfer W., (1980). Atmospheric sublayer transport and odour control. *Journal of the Environ. Eng. Div.* 106, 389-401.

Ying D., Chuanyu C., Bin H., Yueen X., Xuejuan Z., Yingxu C., Weixiang W., (2012). Characterization and control of odorous gases at a landfill site: A case study in Hangzhou, China. *Waste Manage.* 32, 317-326.

Zhang J.S., Shaw C.Y., Kanabus-Kaminska J.M., MacDonald R.A., Magee R.J., Luszyk E., Weichert, H.J. 1996. Study of air velocity and turbulence effects on organic compound emissions from building materials/furnishings using a new small test chamber. ASTM Special Technical Publication 184-199.

RINGRAZIAMENTI

Giunto al termine della scrittura della tesi e di tanti anni di studi, è il momento di ringraziare tutte quelle persone che, in modi e momenti diversi, mi hanno accompagnato in questo cammino che sta per concludersi e hanno contribuito al raggiungimento di questo obiettivo.

Innanzitutto desidero ringraziare la Professoressa Laura Capelli, relatrice della mia tesi, per l'aiuto, i consigli, il sostegno e la grande disponibilità che mi ha sempre dimostrato in questi mesi di tesi. Con lei, il ringraziamento si estende alla Professoressa Sironi, al Professor Del Rosso, alla Professoressa Busini e a tutto il gruppo del Laboratorio Olfattometrico.

Un grande grazie va alla mia famiglia, per avermi sostenuto e incoraggiato in tutti questi lunghi anni di studi, da quella mattina di settembre del 1997, in cui tutto è iniziato, fino ad oggi, 19 anni dopo, in cui sono un po' più vecchio ma molto molto più saggio! In particolare, un ringraziamento speciale va ai miei nonni, perché nessuno sarà più orgoglioso di loro nel vedere il loro nipotino che diventa ingegnere.

Un grandissimo grazie va alla mia ragazza, Jessica, per avermi sostenuto (e sopportato) in tutto il periodo di tesi (e non solo!). Grazie ai suoi consigli e al suo sorriso è stato tutto molto più semplice e piacevole.

E poi grazie a tutti gli amici che ho incontrato lungo il percorso universitario. Grazie al mio prode compagno di mille avventure, Jonas, che dal primo all'ultimo giorno ha condiviso con me lezioni, esami, pranzi, progettini riusciti più o meno bene e tanto altro ancora. Grazie a Marta e Martina, e a tutti gli altri amici che ho conosciuto nel corso degli anni: Andrea, Armand, Alessandro e Eugenio.

Ed infine grazie ai miei amici di sempre: citarli tutti quanti sarebbe davvero troppo lungo e per questo ringrazio il Gambaz, a nome di tutti.