



POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica

***Studio delle variabili chimico-fisiche controllanti nei
processi di trasferimento di massa in Wind Tunnel***

Relatore: **Prof. Selena Sironi**

Correlatore: **Ing. Marzio Invernizzi**

Tesi di laurea di: **Alessia Bellini (863995)**

Riccardo Miola (850202)

Anno accademico 2016/2017

INDICE

1. INTRODUZIONE	23
2. STATO DELL'ARTE	27
2.1. NORMATIVA IN AMBITO OLFATTOMETRICO	29
2.2. METODI MICROMETEOROLOGICI	32
2.3. METODI A CAPPA.....	33
2.4. LA WIND TUNNEL	38
2.4.1. <i>Tipologie di Wind Tunnel</i>	41
2.5. CALCOLO DELL'OER	47
2.6. MODELLI DI VOLATILIZZAZIONE	49
2.6.1. <i>Analoga dello scambio termico/materiale di Chilton Colburn</i>	49
2.6.2. <i>Modelli di volatilizzazione in campo aperto</i>	51
2.6.3. <i>Modelli di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel</i>	54
2.6.4. <i>Modello per singola lastra emissiva</i>	54
2.6.5. <i>Il modello a due film</i>	56
2.6.6. <i>Modello di evaporazione di acqua in Wind Tunnel</i>	59
3. MATERIALI E METODI	62
3.1. SCOPO DELLE PROVE	62
3.2. STRUMENTAZIONE.....	63
3.2.1. <i>Wind Tunnel</i>	63
3.2.2. <i>Gascromatografo</i>	66
3.2.3. <i>Strumentazione ausiliaria</i>	67
3.3. COMPOSTI	71
3.3.1. <i>Scelta dei composti</i>	72
3.3.2. <i>Acetone</i>	74
3.3.3. <i>Toluene</i>	75
3.3.4. <i>Etanolo</i>	76
3.3.5. <i>Butanolo</i>	77
3.4. PROVE PRELIMINARI	79
3.4.1. <i>Calibrazione rotametri</i>	79
3.4.2. <i>Ottimizzazione dell'analisi al GC</i>	81
3.4.3. <i>Rette di calibrazione dei composti</i>	83
3.4.4. <i>Realizzazione del sistema di umidificazione e misurazione dell'umidità del flusso d'aria</i>	90
3.5. SVOLGIMENTO DELLE PROVE	92
3.5.1. <i>Prove con acqua</i>	92
3.5.2. <i>Prove evaporative dei composti con aria secca</i>	93
3.5.3. <i>Prove evaporative dei composti con aria umida</i>	96
3.5.4. <i>Prove evaporative dei composti a temperature variabili</i>	97
4. RISULTATI	99
4.1. CALCOLO DELLE LINEE TEORICHE	99
4.2. PROVE CON IL TOLUENE	102
4.3. PROVE CON ACQUA	102
4.4. PROVE CON ACETONE PURO	108
4.5. PROVE CON COMPOSTI IN SOLUZIONE.....	111
4.5.1. <i>Acetone</i>	112
4.5.2. <i>Etanolo</i>	116
4.5.3. <i>Butanolo</i>	118
4.6. PROVE A DIVERSE TEMPERATURE	120
4.6.1. <i>Butanolo</i>	121

4.6.2.	Acetone.....	122
4.6.3.	Interpretazione dei risultati.....	124
4.6.4.	Prove a temperatura mista	129
4.7.	PROVE CON ARIA UMIDA	131
4.7.1.	Acetone.....	132
4.7.2.	Etanolo.....	136
4.7.3.	Butanolo.....	138
4.7.4.	Interpretazione dei dati	139
4.8.	VALUTAZIONE DEI RISULTATI IN RIFERIMENTO ALLO STUDIO DI RAIMUNDO ET AL. (2014).....	140
5.	CONCLUSIONI.....	143
6.	APPENDICE	146
	BIBLIOGRAFIA.....	160
	RINGRAZIAMENTI.....	167

INDICE DELLE FIGURE

FIGURA 1: CAPPА STАTICA POSTА SU BIOFLITRO	34
FIGURA 2: SCHEMA DI CAPPА STАTICA.....	34
FIGURA 3: ESEMPIO DI FLUX CHАMBER	37
FIGURA 4: SCHEMA SEMPLIFICATO DI WIND TUNNEL	38
FIGURA 5: SCHEMA CON STRUTTURA INTERNA DELLA WIND TUNNEL.....	39
FIGURA 6: LA WIND TUNNEL DI RYDEN.....	42
FIGURA 7: SCHEMA DELLA WIND TUNNEL DI RYDEN	42
FIGURA 8: LA WIND TUNNEL DI DIMENSIONI MINORI DI SMITH	43
FIGURA 9: LA WIND TUNNEL DI DIMENSIONI MAGGIORI DI SMITH.....	43
FIGURA 10: LA WIND TUNNEL DI BLISS	44
FIGURA 11: LA WIND TUNNEL DI PARKER.....	44
FIGURA 12: LA WIND TUNNEL DEL LABORATORIO OLFATTOMETRICO.....	45
FIGURA 13: SCHEMA DEI PUNTI DI PRELIEVO NELLA WIND TUNNEL PER LO STUDIO DI CAPELLI ET AL. (2009)	46
FIGURA 14: SVILUPPO DEL MOTO TURBOLENTO SU LASTRA PIANA	52
FIGURA 15: SVILUPPO DELLO STRATO LIMITE MATERIALE	55
FIGURA 16: SCHEMA ESEMPLIFICATIVO DEL MODELLO A DUE FILM.....	56
FIGURA 17: CLASSIFICAZIONE DI COMPOSTI SELEZIONATI IN BASE ALLA COSTANTE DI HENRY ADIMENSIONALE	58
FIGURA 18: RISULTATI DELLO STUDIO DI RAIMUNDO ET AL. (2014).....	61
FIGURA 19: STRUTTURA DELLA WIND TUNNEL UTILIZZATA	64
FIGURA 20: IL GASCROMATOGRАFO UTILIZZATO	66
FIGURA 21: ESEMPIO DI CROMATOGRAMMA.....	67
FIGURA 22: ROTAMETRO UTILIZZATO (1).....	67
FIGURA 23: ROTAMETRO UTILIZZATO (2)	68
FIGURA 24: BAG OLFATTOMETRICO	68
FIGURA 25: POMPA A DEPRESSIONE	69
FIGURA 26: SIRINGА PER GASCROMATOGRАFO	69
FIGURA 27: AMI 3000 CON SONDА VELOCITÀ-TEMPERATURA.....	70
FIGURA 28: AMI 3000 CON SONDА IGROMETRO	70
FIGURA 29: FLUSSO EMISSIVO DI IDROCARBURI LINEARI CON LUNGHEZZА DI CATENA COMPRESА TRА 1 E 16 ATOMI DI CARBONIO IN CONDIZIONI DI VENTO E CALMА DI VENTO.....	73
FIGURA 30: FLUSSIMETRO А BOLLE	79
FIGURA 31: RETTА DI CALIBRAZIONE DEL PRIMO ROTAMETRO	80
FIGURA 32: RETTА DI CALIBRAZIONE DEL SECONDO ROTAMETRO	81
FIGURA 33: RETTА DI CALIBRAZIONE PER IL TOLUENE	84
FIGURA 34: RETTА DI CALIBRAZIONE PER L'ETANOLO (BASSE CONCENTRAZIONI).....	85
FIGURA 35: RETTА DI CALIBRAZIONE PER L'ETANOLO (ALTE CONCENTRAZIONI).....	86
FIGURA 36: RETTА DI CALIBRAZIONE PER IL BUTANOLO (BASSE CONCENTRAZIONI).....	87
FIGURA 37: RETTА DI CALIBRAZIONE PER IL BUTANOLO (ALTE CONCENTRAZIONI)	88
FIGURA 38: RETTА DI CALIBRAZIONE PER L'ACETONE (BASSE CONCENTRAZIONI).....	89
FIGURA 39: RETTА DI CALIBRAZIONE PER L'ACETONE (ALTE CONCENTRAZIONI).....	90
FIGURA 40: IL SISTEMA DI UMIDIFICAZIONE REALIZZATO	91
FIGURA 41: SCHEMA DEL SISTEMA DI UMIDIFICAZIONE.....	92
FIGURA 42: APPARATO SPERIMENTALE (1)	94
FIGURA 43: APPARATO SPERIMENTALE (2)	94
FIGURA 44: PRELIEVO DEL CAMPIONE	94
FIGURA 45: TOLUENE SMISCELATO IN ACQUА	95
FIGURA 46: APPARATO SPERIMENTALE CON SISTEMA DI UMIDIFICAZIONE.....	97

FIGURA 47: ER DI ACQUA.....	105
FIGURA 48: CONCENTRAZIONE USCENTE DI ACQUA.....	105
FIGURA 49: ER DI ACQUA CON LINEA TEORICA RICACCOLATA	107
FIGURA 50: CONCENTRAZIONE USCENTE DI ACQUA CON LINEA TEORICA RICACCOLATA	107
FIGURA 51: CONCENTRAZIONE USCENTE DI ACETONE PURO	108
FIGURA 52: ER DI ACETONE PURO	109
FIGURA 53: CONCENTRAZIONE USCENTE DI ACETONE PURO CON LINEA TEORICA RICACCOLATA	109
FIGURA 54: ER DI ACETONE PURO CON LINEA TEORICA RICACCOLATA	110
FIGURA 55: CONCENTRAZIONE USCENTE DI ACETONE 500 ML/L.....	112
FIGURA 56: ER DI ACETONE 500 ML/L.....	113
FIGURA 57: CONCENTRAZIONE USCENTE DI ACETONE 250 ML/L.....	113
FIGURA 58: ER DI ACETONE 250 ML/L.....	114
FIGURA 59: CONCENTRAZIONE USCENTE DI ACETONE 50 ML/L	114
FIGURA 60: ER DI ACETONE 50 ML/L	115
FIGURA 61: CONCENTRAZIONE USCENTE DI ETANOLO 500 ML/L.....	116
FIGURA 62: ER DI ETANOLO 500 ML/L.....	116
FIGURA 63: CONCENTRAZIONE USCENTE DI ETANOLO 50 ML/L	117
FIGURA 64: ER DI ETANOLO 50 ML/L	117
FIGURA 65: CONCENTRAZIONE USCENTE DI BUTANOLO 5 ML/L	118
FIGURA 66: ER DI BUTANOLO 5 ML/L	119
FIGURA 67: CONCENTRAZIONE USCENTE DI BUTANOLO 50 ML/L.....	119
FIGURA 68: ER DI BUTANOLO 50 ML/L.....	120
FIGURA 69: CONCENTRAZIONE USCENTE DI BUTANOLO 50 ML/L A VARIE TEMPERATURE	121
FIGURA 70: ER DI BUTANOLO 50 ML/L A VARIE TEMPERATURE	122
FIGURA 71: CONCENTRAZIONE USCENTE DI ACETONE 50 ML/L A VARIE TEMPERATURE	122
FIGURA 72: ER DI ACETONE 50 ML/L A VARIE TEMPERATURE	123
FIGURA 73: CONCENTRAZIONE USCENTE DI ACETONE 500 ML/L A VARIE TEMPERATURE.....	123
FIGURA 74: ER DI ACETONE 500 ML/L A VARIE TEMPERATURE	124
FIGURA 75: CONCENTRAZIONE USCENTE DI BUTANOLO 50 ML/L IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA A VARIE VELOCITÀ	125
FIGURA 76: CONCENTRAZIONE USCENTE DI ACETONE 50 ML/L IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA A VARIE VELOCITÀ	125
FIGURA 77: CONCENTRAZIONE USCENTE DI ACETONE 500 ML/L IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA A VARIE VELOCITÀ	126
FIGURA 78: LINEARIZZAZIONE PER IL BUTANOLO 50 ML/L.....	127
FIGURA 79: LINEARIZZAZIONE PER L'ACETONE 50 ML/L	128
FIGURA 80: LINEARIZZAZIONE PER L'ACETONE 500 ML/L.....	128
FIGURA 81: CONCENTRAZIONE USCENTE DI BUTANOLO 50 ML/L A VARIE TEMPERATURE, CON PROVE A TEMPERATURA MISTA	129
FIGURA 82: ER DI BUTANOLO 50 ML/L A VARIE TEMPERATURE, CON PROVE A TEMPERATURA MISTA.....	130
FIGURA 83: CONCENTRAZIONE USCENTE DI ACETONE 50 ML/L A VARIE TEMPERATURE, CON PROVE A TEMPERATURA MISTA	130
FIGURA 84: ER DI ACETONE 50 ML/L A VARIE TEMPERATURE, CON PROVE A TEMPERATURA MISTA.....	131
FIGURA 85: CONCENTRAZIONE USCENTE DI ACETONE PURO CON ARIA UMIDA	132
FIGURA 86: ER DI ACETONE PURO CON ARIA UMIDA	133
FIGURA 87: CONCENTRAZIONE USCENTE DI ACETONE 500 ML/L CON ARIA UMIDA	134
FIGURA 88: ER DI ACETONE 500 ML/L CON ARIA UMIDA	134
FIGURA 89: CONCENTRAZIONE USCENTE DI ACETONE 50 ML/L CON ARIA UMIDA	135
FIGURA 90: ER DI ACETONE 50 ML/L CON ARIA UMIDA.....	135
FIGURA 91: CONCENTRAZIONE USCENTE DI ETANOLO 50 ML/L CON ARIA UMIDA	136
FIGURA 92: ER DI ETANOLO 50 ML/L CON ARIA UMIDA.....	136

FIGURA 93:CONCENTRAZIONE USCENTE DI ETANOLO 500 ML/L CON ARIA UMIDA	137
FIGURA 94:ER DI ETANOLO 500 ML/L CON ARIA UMIDA	137
FIGURA 95:CONCENTRAZIONE USCENTE DI BUTANOLO 50 ML/L CON ARIA UMIDA	138
FIGURA 96:ER DI BUTANOLO 50 ML/L CON ARIA UMIDA	138
FIGURA 97:UMIDITÀ ALL'INTERNO DELLA WIND TUNNEL	139
FIGURA 98: RISULTATI CON LO STESSO APPROCCIO DI RAIMUNDO (BASSA VELOCITÀ)	141
FIGURA 99: RISULTATI CON LO STESSO APPROCCIO DI RAIMUNDO (VELOCITÀ INTERMEDIA).....	141
FIGURA 100: RISULTATI CON LO STESSO APPROCCIO DI RAIMUNDO (ALTA VELOCITÀ).....	142

ABSTRACT

The aim of this work is the evaluation and the analysis of the different chemical-physical variables that can affect the emission from passive liquid areal surfaces, by means of the device called Wind Tunnel. To do so, several different compounds have been selected, each of them having different values for the chemical properties evaluated in the trial (e.g. boiling point, solubility); some of these substances have been studied either as pure compounds or in solution with water, at different concentrations. The physical parameters, influencing the VOCs volatilization under the Wind Tunnel system, that have been studied are the velocity of the air flowing through the device, in a range from 0.01 to about 0.1 m/s, the relative humidity (RH) of the sweep air flow, taking the two extreme values of this (RH 3.8%, as dry air and RH 98% as saturated air), and finally the temperature of both the liquid sources and of the sweep air flow, in a range from 10°C to 40°C. All the experimental results have been compared with previous volatilization models available in literature, whenever it has been possible.

1. INTRODUCTION

The recent establishment or enlargement of residential areas, close also to industrial plants or wastewater treatment plants, has highlighted a new problem in the air quality, that is odour: it has been neglected for the few decades, but nowadays it is commonly classified as a polluting phenomenon. Researchers have established that even at very low concentration (Laska, 1991; Leonardos, 1969) people can detect malodorous volatile organic compounds (VOCs) and experience negative effects on their well-being (Hayes et al., 2017; Schiffman et al., 1995; Van Harreveld, 2001).

Therefore, many different European governments have created new regulations related to odour emissions and olfactory discomfort. The main

legislation in effect in Europe is the European Norm 13725:2003, that has the aim to standardize the sampling method in dynamic olfactometry and to settle the more appropriate tools for each odour source. In case of liquid area sources (e.g. in waste water treatment plants), that are one of the main cause of odour pollution and object of this work, the task of odour emission assessment is very difficult and there is no straight-forward nor established procedure (Capelli et al., 2013). The first and main problem is related to the choice of the appropriate sampling device among all the different ones that are used for this practice (Hudson e Ayoko; 2008b; Bliss et al., 1995; Beghi et al., 2012). The most used methods are the so called "hood methods", whereby a sort of enclosure is placed on the emission surface and

air is blown through it in order to simulate the wind action on the monitored surface (Gostelow et al. 2003; Hudson and Ayoko, 2008b; Capelli et al., 2009). Among “hood methods”, there is the Wind Tunnel (WT) system (Ryden et al.), that provides a sweep air flow parallel to the emitting surface and laminar conditions (Capelli et al., 2009; Capelli et al., 2013; Parker et al., 2010).

With Wind Tunnels, the assessment of the odour emission rate (OER) involves three phases: on-site sampling (Capelli et al., 2009; Koziel et al., 2005), sample analysis (CEN EN 13725, 2003) and data elaboration. By mean of the odour concentration, it is possible to evaluate the Specific Odour Emission Rate (SOER), that is the odour units emitted from the source per surface and time unit [ou/m²/s], referred to the neutral sweep air flow rate used during sampling (Capelli et al., 2009). The main difficult in this process lays in the field sampling; while researchers have analysed and modelled the VOCs volatilization in open field (Sutton, 1934; Kawamura and MacKay, 1987), the literature about the volatilization phenomenon inside the WT is very poor. Hudson and Ayoko (2008b) have highlighted that there are many different parameters that have a strong influence on this phenomenon, e.g. WT geometry and dimensions, nature of VOCs, temperature, air velocity. The aim of this work is to identify properly the major factors that influence the evaporation of VOCs from liquid area sources and try to analyse their effect in order to develop a more complete model for volatilization inside the hood.

2. VOLATILIZATION MODELS INSIDE THE WIND TUNNEL

As previously highlighted, there is no general model, which takes into account all the different situations that might take place inside the Wind Tunnel and affect the volatilization phenomenon. The models available in literature are not completely reliable and are affected by strong approximations. Below, two models are shown, that appear to be the most significant ones in this field and that we took into account in our trial.

2.1 Model for single flat emissive surface

Lucernoni et al. (2017) developed the following model for volatilization of pure compounds inside the Wind Tunnel system. It is based on Prandtl theory for boundary layer (Incropera et al., 2007), according to the hypothesis that the mass transfer under forced convection over a single flat emissive surface in laminar regime can properly approximate the conditions inside the Wind Tunnel.

The main contribute for the mass transfer is due to the gas motion just above the emitting surface, instead of the chemical diffusion. Therefore, in order to compute the coefficient for convective mass transfer, it is possible to use the correlation for the mass transfer from a single flat emitting surface:

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

Where: D_i is the compound molecular diffusivity in air in [m²/s]; L_{WT} is the length of the WT central body in [m]; ν is the air kinematic viscosity in [m²/s]; u_{WT} is the air velocity inside the hood in [m/s].

The following step is the writing of the mass balance on the system, between the inlet and the outlet of the WT:

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

Where: Q is the neutral air flow rate blown in the WT in [m³/s]; C_{out} is the emitted compound concentration at the outlet in [mol/m³]; C_{in} is the emitted compound concentration at the inlet in [mol/m³], that is null if neutral air is used; $K_{c,ave}$ is the convective mass transfer coefficient, averaged over the exchange length, in [mol/m³]; A is the base area of the WT in [m²].

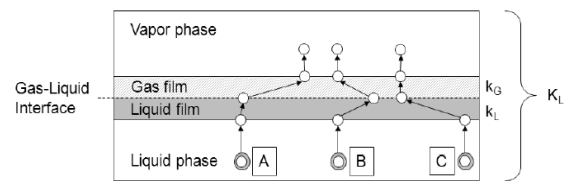
C_i is the gas-liquid interface concentration of the emitted compound in [mole/m³], that it is computed as follows:

$$C_i = \frac{P_{sat}(T_{liq})}{R * T_{liq}} * \gamma_i * x_i$$

Where: P_{sat} is the vapour pressure of the compound, computed at the liquid temperature [Pa]; R is the universal gas constant equal to 8.314 [J/mol/K]; T_{liq} is the temperature of the liquid phase [K]; x_i is the molar fraction of the compound in the liquid phase [mol/mol]; γ_i is the activity coefficient, computed by mean of the most

appropriate equation for each compound [-].

C_B is the emitted compound concentration in the bulk of the gas phase inside the hood in [mol/m³], which can be taken equal to 50% of the outlet concentration, taking it as the average between inlet and outlet concentrations with a null inlet



concentration.

Thus:

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

2.2 The two film model

Parker has proposed in its study (2010) a model that he has verified experimentally and that takes into account two different factors that can influence the volatilization of compounds from liquid area sources: the air velocity and the Henry constant (strongly influenced by temperature). Several researchers have used the conventional two film model for their studies on mass transport (e.g. Whitman, 1924; Liss and Slater, 1974; Bianchi, 1997).

At the basis of this model there is the assumption that a VOC molecule, moving from the liquid phase to the gas

phase, must pass through two different films: the liquid film and the gas film. Some molecules can experience a stronger resistance in one of the two films or even in both of them:

- Liquid phase controlled compounds face a major resistance in the liquid film and conceptually they follow the path of molecule C in the figure.
- Gas phase controlled molecules, on the other hand, have a stronger resistance to the transport, while passing through the gas film, and they follow the path of molecule A.
- The compounds, that are neither gas phase controlled nor liquid phase controlled, follow the path of molecule B.

The volatilization flux for this model can be written as follows:

$$J = k_L (C_L - C_L^*) = k_G (C_G^* - C_G)$$

where J is the flux [kg/m²/s], k_L is the liquid-film transfer coefficient [m/s], k_G is the gas-film transfer coefficient [m/s], C_L is the VOC concentration in the liquid phase [kg/m³], C_G is the VOC concentration in the vapor phase [kg/m³], C_L^{*} is the VOC concentration at the liquid film-gas film interface [kg/m³], and C_G^{*} is the VOC concentration at the gas film-vapor phase interface [kg/m³].

Since the measure of the concentration at the two interfaces is not possible, the author has been able to simplify the equation as follows, by means of the Henry constant:

$$C_G^* = H_{cc} * C_L^*$$

$$J = K_L (C_L - C_G/H_{cc})$$

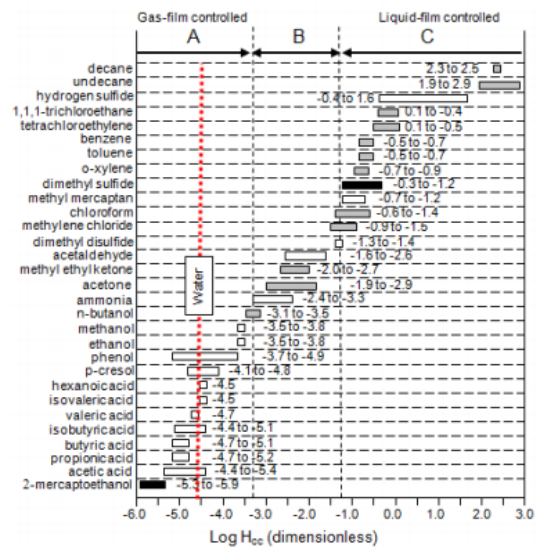
where K_L is the overall solute transfer coefficient, and H_{cc} is the dimensionless Henry's law constant. The mass transport coefficient K_L is computed in the following way:

$$K_L = \frac{k_L * k_G * H_{cc}}{k_L + k_G * H_{cc}}$$

The values for the mass transport coefficients for the two films are computed by means of equations recovered from literature. It is important to enlighten that, for the liquid film, the correlation is independent from air velocity; on the other hand, for gas phase controlled compounds, there is a strong dependence from this factor, since the volatilization is mainly connected to forced convection.

If the VOC concentration in air (C_G) is so low that it does not inhibit the VOC flux, then the previous equation can be simplified to the following:

$$J = K_L (C_L - C_G/H_{cc}) \sim K_L * C_L$$



Henry's law constant is fundamental for this study, since it is the major

discriminant for the classification of the different compounds: for H_{cc} values that are lower than 1×10^{-3} the main resistance to transport is located in gas film (gas phase controlled); if H_{cc} have values higher than 1×10^{-1} the compounds are liquid phase controlled; for intermediate values, both phases have a strong influence on the volatilization process (Hudson and Ayoko, 2008b).

The dependence of Henry's constant from temperature has an exponential trend, that is well represented in the following:

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

Where H^θ is Henry law constant computed at the reference temperature of 25°C ; $T^\theta = 298\text{K}$; $\Delta_{sol}H$ is the dissolution enthalpy [$\text{Pa m}^3/\text{mol}$], available from literature (Sander, 2015).

3. MATERIALS AND METHODS

The WT adopted for this work was designed and developed by the Olfactometric Laboratory at Politecnico di Milano. The structure of the hood is described in detail by Capelli et al. (2009). The central body has a 25×50 cm base section and is 8 cm high. The hood is open at the bottom and is on top of the emissive surface. The body has two converging sections at the extremes, connected to the inlet and outlet. The WT is made of PVC and can be equipped with floating parts, that allow sampling on liquid sources.

In order to better understand the volatilization phenomenon below the WT, it was decided to perform a set of experiment with different compounds, both in pure solution (e.g. acetone and water) or in diluted solution with water (e.g. acetone, ethanol and n-butanol).

The compounds were chosen due their high volatility and possibility to be detected by a GC-FID (Gas Chromatograph-Flame Ionization Detector). For water, that cannot be analysed by GC-FID, the volatilization was measured in terms of weight loss and the results were then managed to recover an outlet concentration.

For the tests, a small PE tank exactly fitting the WT central body, filled with the liquid (pure compound or solution), was placed under the hood. Then, the neutral air was flushed through the inlet of the chamber, at different velocities, ranging from 0.01 to 0.09 m/s. In order to have a uniform and reliable collection of the gaseous sample at the outlet, a PET tube, equipped with a sampling port, was connected to the outlet of the WT. The sample was collected by means of a Nalophan® bag and a sampling vacuum pump (Capelli et al., 2009). The analysis of the sample was performed by mean of GC-FID, in order to recover the outlet concentration.

For the tests with humid air, a system to increase the humidity in air was placed before the inlet of the WT; at the exit of this device, the air humidity was measured: the data recovered show that air could be considered as saturated (relative humidity $RH > 98\%$).

In case of test at different temperatures, the solution and the air flow were cooled down or warmed up

according to the temperature required for each test. The temperature range was from 10°C to 40°C.

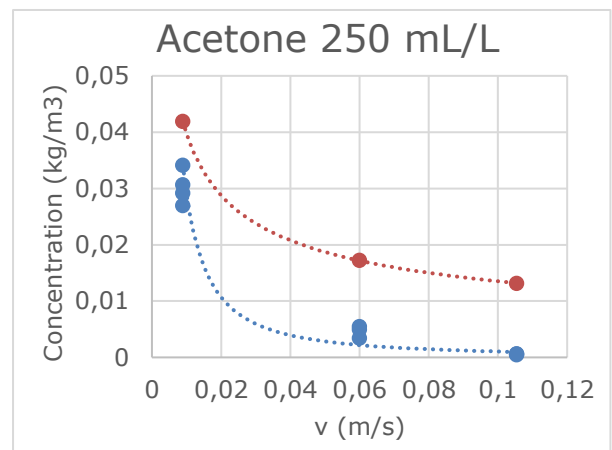
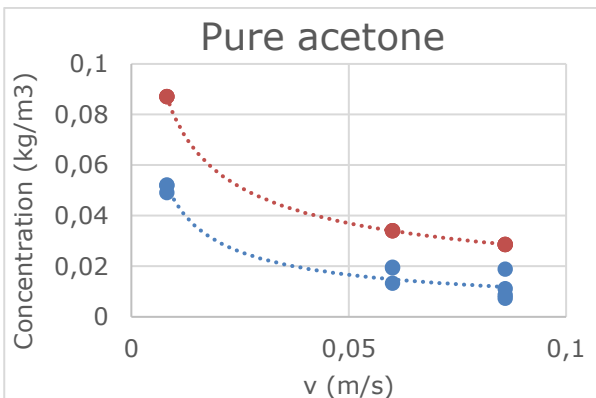
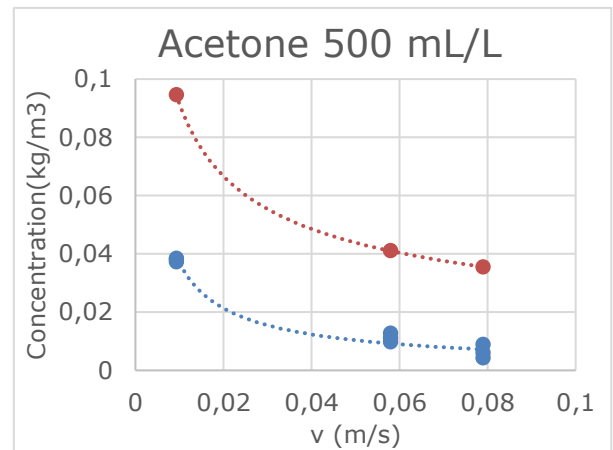
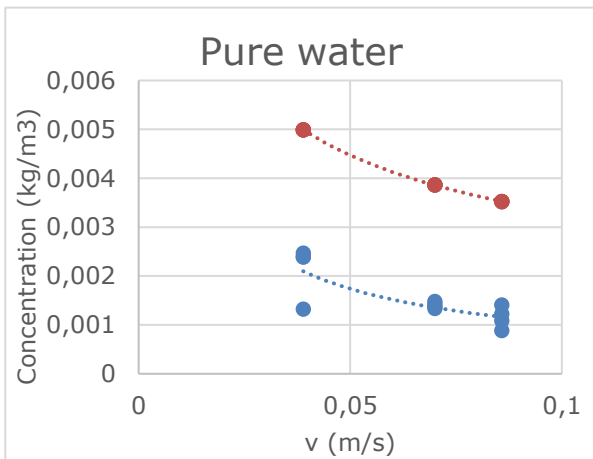
4. RESULTS AND DISCUSSION

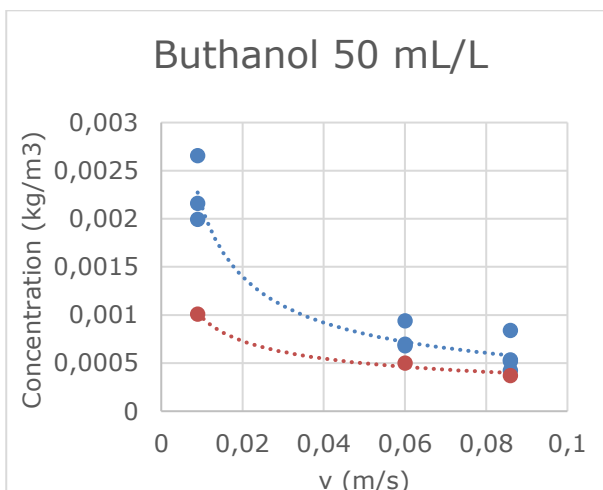
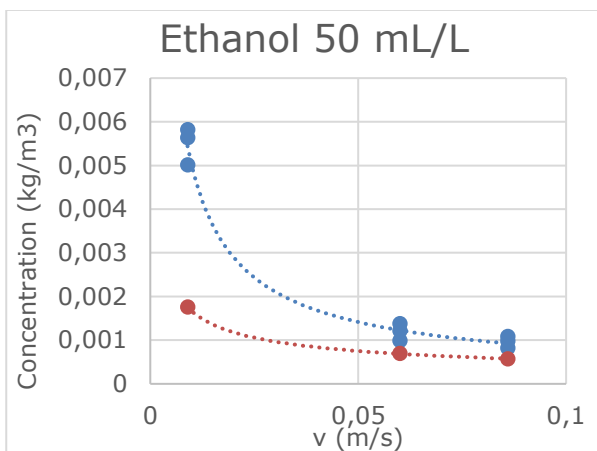
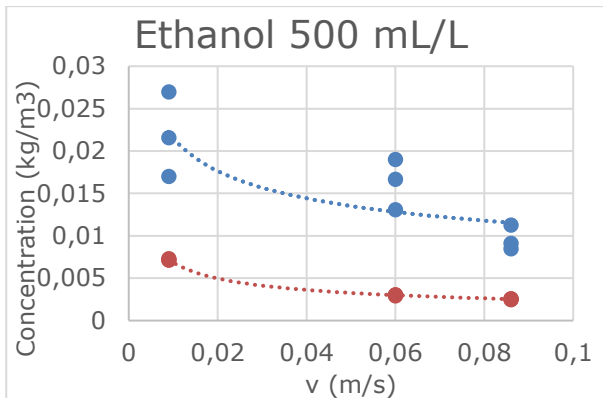
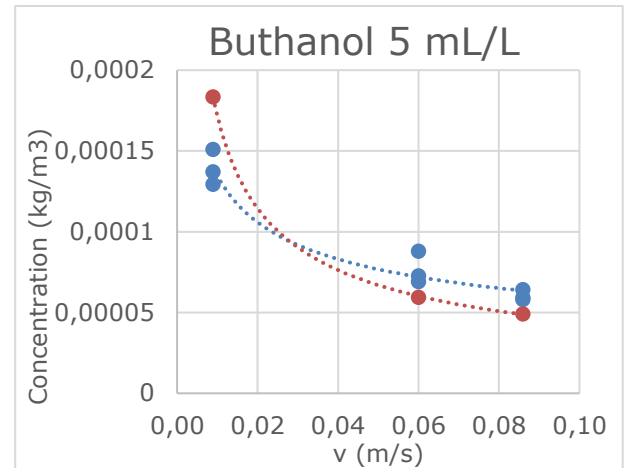
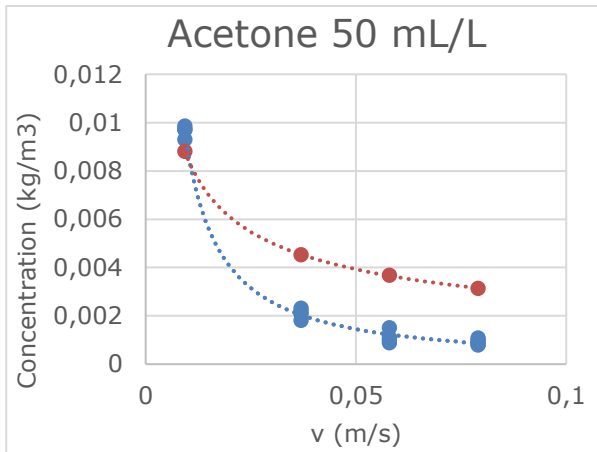
4.1 Experiments with dry air

In this section, are shown the results obtained, with the methodology presented in the previous paragraph, in the experiments led with dry air (RH<3.8%). For any of those, the theoretical line of concentration in the

outlet of the wind tunnel is drawn by using the model obtained by Lucernoni et al. (2017) (dashed line), compared with the trend obtained during the experiments (continued line). Temperature was around 20°C during these experiments. Results are shown for:

- Water (pure)
- Acetone (pure, 500 mL/L, 250 mL/L and 50 mL/L)
- Ethanol (500 mL/L and 50 mL/L)
- Butanol (5mL/L and 50 mL/L)





All the compounds here listed and used can be classified as “gas phase controlled”, according to Parker’s work, meaning that the outlet concentration (and so the ER) is function of the velocity of the gas phase. The obtained trends show this dependence, even though it was impossible to find a one-way correlation among concentration and velocity. This fact may be understandable, as velocity is not the only factor affecting the emission and as the theories nowadays existent do not account for the presence of water in the solution (they are all obtained for pure compounds evaporating).

It is immediately clear that the experimental trends do not follow the theoretical lines: for the pure compounds (water and acetone), it is possible to overlap the two lines just by translation, changing the constant in the calculation of K_c , to best fit the theory, obtained for an infinite plane and not a wind tunnel: the results obtained here confirm what has been found in the a previous work with the same wind tunnel (Lucernoni, 2017), having the parameter obtained the same numerical value (0,31). For pure compounds, hence, seems possible to find a corrective constant, in order to best fit the data to Prandtl’s theory.

In the case of solution there is no clear correlation among data and theoretical line: acetone in diluted solution shows a trend strongly different from Prandtl's theory, while pure or high-concentrated acetone does not differ too much from it, at least in the shape of the curve.

Ethanol presents the same differences, even if, in this case, the experimental lines are above, and not below, the theoretical lines. It is here appreciable the great difference in the values at low velocities, decreasing at higher velocities: this is the same trend observed in the experiments with wet air, presented in further paragraph.

It is also interesting to observe that acetone and ethanol, not too much different both in boiling point and in solubility (the two properties that seem to be important in this study), present two different behaviours, suggesting so that it is impossible, with the present knowledge, to foresee the behaviour of a generic compound in solution at a generic concentration.

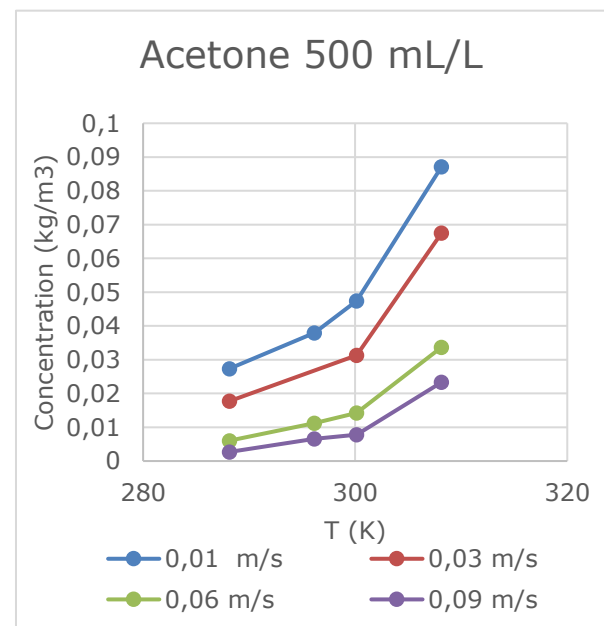
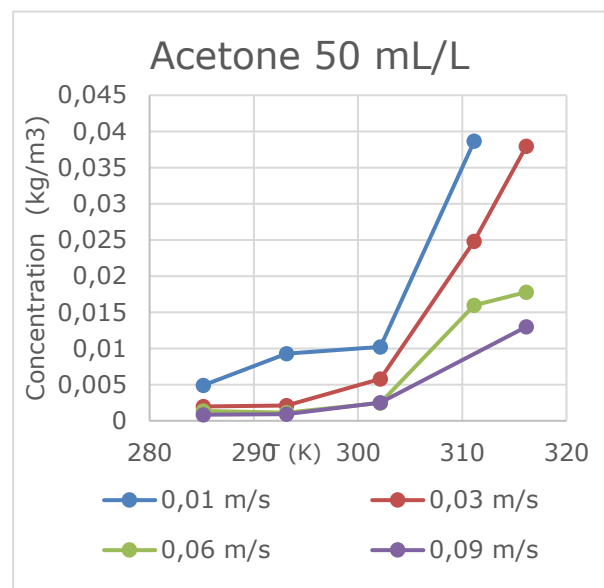
Butanol instead shows a totally different behaviour from acetone and ethanol: the theoretical and experimental lines seem to be very similar, both in trend both in value, except for the lower velocities, where the model seems to be in disagreement with the obtained data. Anyway, it is clear that butanol is in a better accordance with the developed theory for the wind tunnel

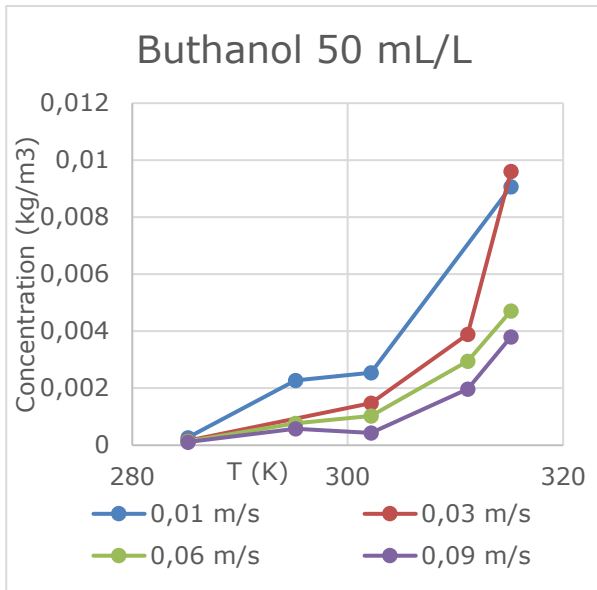
Although it belongs to the family of linear alcohols, as ethanol, butanol differs from it in boiling point (118°C versus 78°C for ethanol) and, more important, in solubility (limited and not infinite): this is accounted for in the

effort of explaining the obtained trends, in the following.

4.2 The effect of temperature

In the case of butanol and acetone, it is studied the effect that temperature plays in the evaporation, in a range that can be accomplished in the environment (10-40°C).





It is immediately clear that temperature plays a major role in the evaporation of the compounds, with an effect that is more than linear. The relation between temperature and outlet concentration can be found by the ideal gas law:

$$P_i v = RT$$

$$v = \frac{RT}{P_i}$$

With P_i partial pressure of compound i , v molar volume, R universal gas constant [J/mol/K] and T temperature [K].

$$C_i = \frac{1}{v} = \frac{P_i}{RT}$$

where C_i is the concentration of compound i .

To obtain the dependence of temperature, it has been considered that concentration in air is related to temperature in the same way it is vapour pressure, so with an Antoine-similar profile.

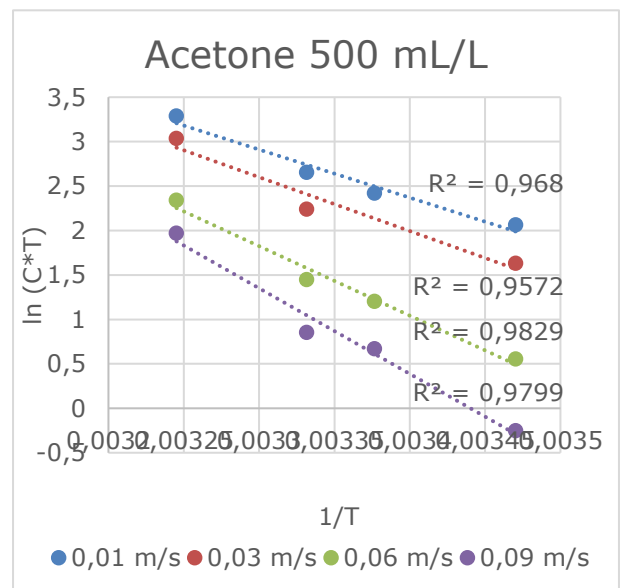
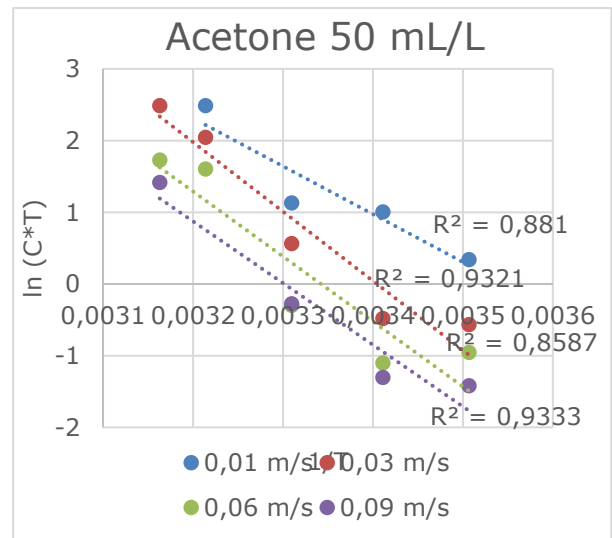
$$P_i \sim P_{sat} \sim \frac{\exp\left(-\frac{1}{T}\right)}{T}$$

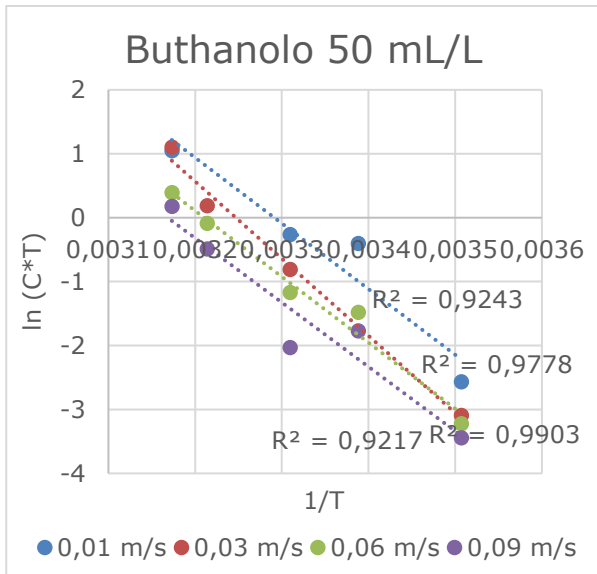
With P_{sat} vapour pressure of compound i , x_i molar fraction in the liquid.

In order to verify this hypothesis, we tried to linearize data according to the equation

$$C = A * \frac{\exp\left(\frac{-B}{T}\right)}{T}$$

To do so, on the axis are shown $1/T$ (x) and $\ln(C \cdot T)$ (on y).

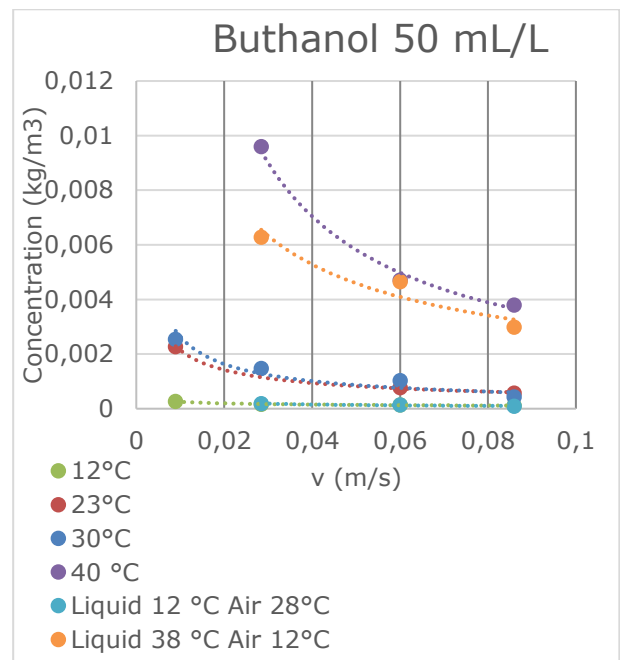
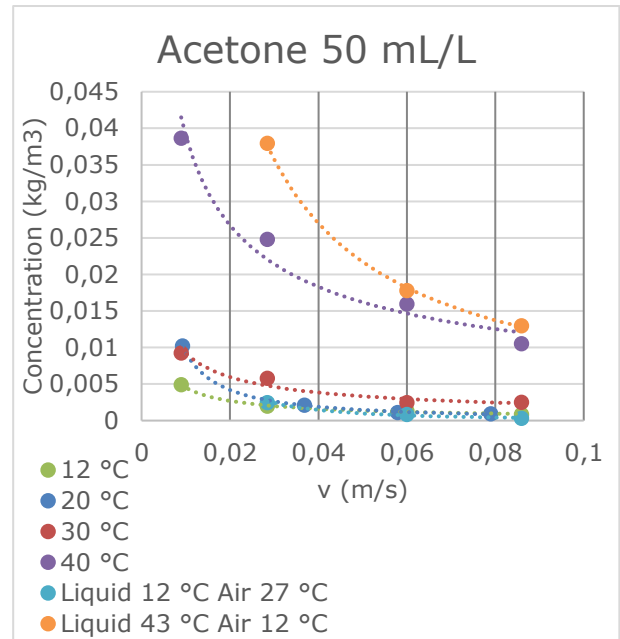




The goodness of this model seems to be quite high, with values of R^2 in the linearization always better than 0.85, very often 0.9.

It is so possible to conclude that the behaviour of concentration in gas phase is related to temperature in the same way the vapour pressure is. The effect of temperature is so to increase the interface evaporation, with negligible effects on the other phenomena; moreover, the effects are the same for the three solutions considered.

In addition to this, it has been done an experiment to determine if the controlling temperature is the liquid's or the gas'. These results are shown in the following pictures for butanol and acetone, in comparison to the experiments in which the two temperatures are the same.

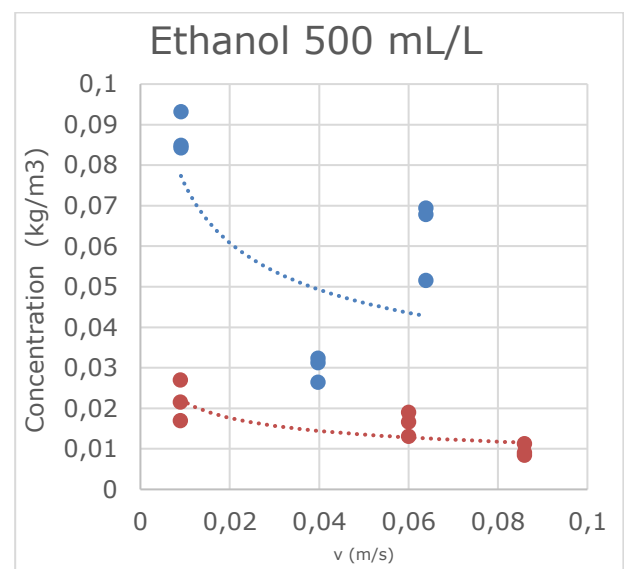
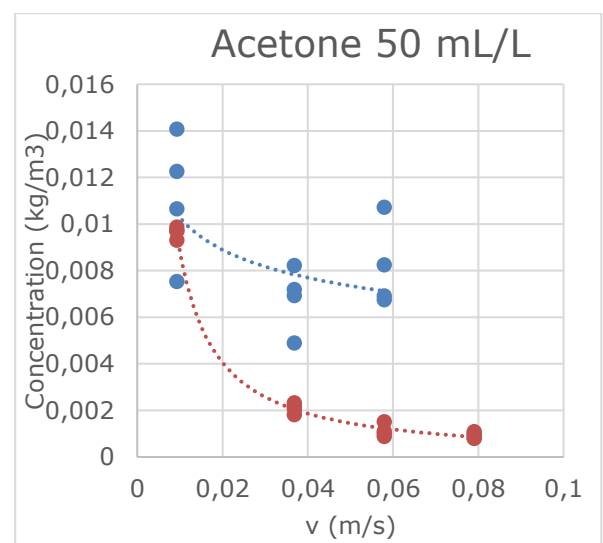
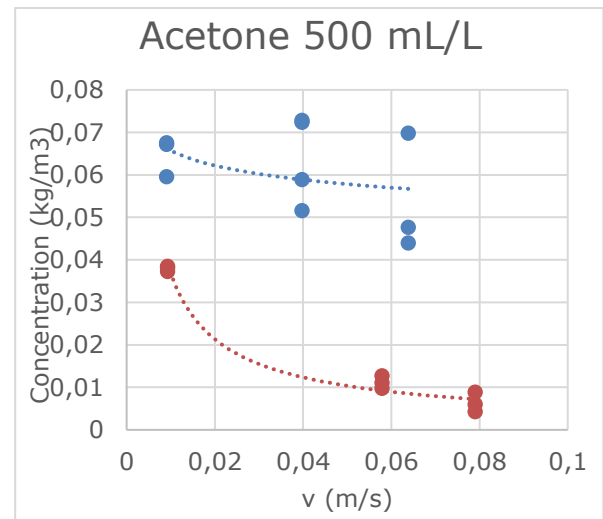
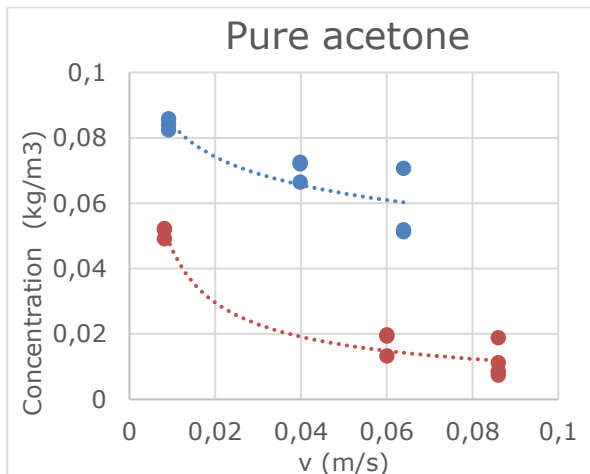


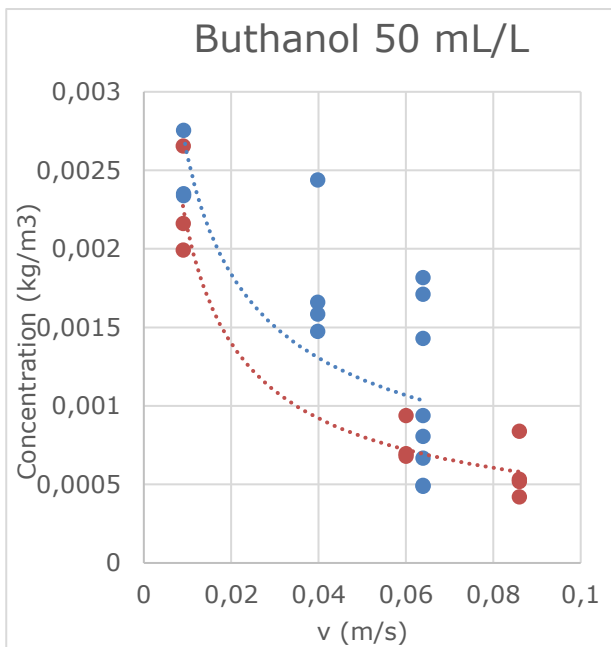
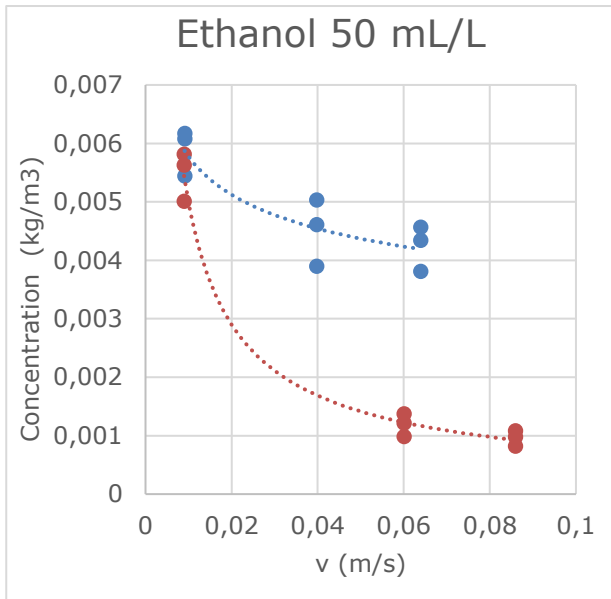
The results, proving that the liquid temperature is controlling one, confirm the goodness of what stated before: the effect of temperature in achieved in the modification of the interface evaporation, directly related to the liquid temperature.

4.3 Experiments with wet air

The last parameter whose effect has been investigated in this study is humidity. Many other studies (Raimundo et al., 2014; Parker et al., 2010) have found out that it plays an important role in the emission, especially inside the wind tunnel.

The experiments have been conducted with air whose humidity was above 98% (the limit of measure of the instrument); for any solution, temperature was almost the same used in the experiments with dry air. In all the following graphs, the values obtained with wet air (continued line) is confronted with the values obtained with dry air, shown previously (dashed line). There is no theoretical line as, today, no model includes in it the humidity.





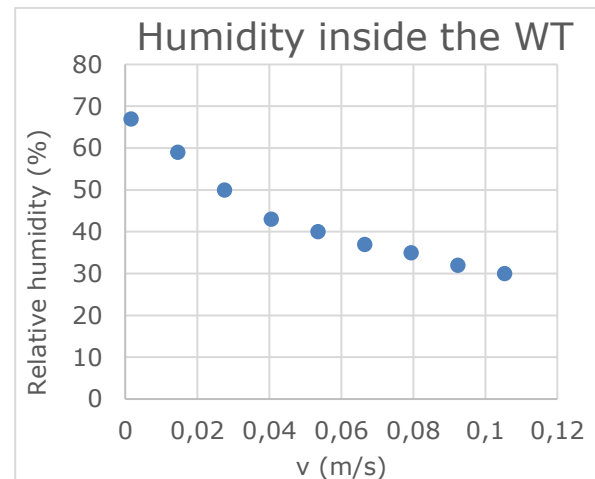
Some important considerations can be made on the basis of the previous graphs:

- in every solution, even with pure compound (acetone), the emission under wet conditions is higher than in dry conditions
- the most marked differences are detectable at high velocity, while at low velocity the two lines seems to get closer or even overlap
- the trend with wet air is flatter, so presenting a less important

effect of air velocity on the emission

- while for acetone and ethanol the differences are important, butanol does not suffer too much of these effects and the lines do not seem to be so distant
- the dispersion of data seems to be increased.

These considerations could be explained by a particular phenomenon, occurring at low velocities inside the wind tunnel: in these conditions, convection cannot be considered forced, but just natural, creating possibly zone of stagnation and accumulation of steam inside the hood, even in conditions of dry air. Values are so similar because the two conditions are similar, with high degree of humidity. To prove this, it is shown an experimental plot in which the humidity in the outlet of the wind tunnel has been measured.



Humidity decreases at higher velocities, while at low ones it is quite high, such to be considered "wet air". This is also proved by the pure acetone plot: at low velocities, differently from the others, there is a great difference between dry and wet values as, in the dry ones, there is no water coming from the solution and thus pushing the emission.

The low effect of humidity on butanol could be correlated to its lower solubility in water, as, both acetone and ethanol, are soluble in any amount in water, while butanol is limited to 77 g/L (at 20°C).

5. CONCLUSIONS

At present, there is no model able to foresee the behaviour of binary solutions under the wind tunnel, mostly for the effect of humidity in gas phase on the emission.

A very high number of experiments has been conducted, verifying that the model based on Prandtl's theory cannot be applied for solutions, while could, with particular attention in modification of numerical coefficients, for pure compounds. Trends obtained for different compounds at different concentration underline big differences in behaviour, even for the same compound at different concentration. The key property in these differences seems to be solubility, as the less soluble compound differs less from the model.

The effect of temperature, both of liquid and of air, has been investigated: the temperature of liquid plays a great role in the interface evaporation and consequently on the outlet concentration, while the gas temperature plays a negligible role. The dependence of outlet concentration from temperature is the same obtained for the interface concentration, proving the great importance of this fact on the overall phenomenon.

Humidity cannot be ignored: while the higher numerical differences are found

in the temperature's study, humidity seems to be the reason of the distance from the model. In fact, humidity increases always the value of emission, with particular attention at the high velocities, while low velocities are more like the dry case, especially for acetone and ethanol, while butanol does not modify its trend too much. This may prove the importance of solubility.

In addition, humidity decreases the effect of velocity on the outlet concentration, by making the obtained profile flatter.

Under conditions of dry air, the conditions of low velocity lead anyway to high values of humidity, explain thus, maybe, the found trend.

Further studies are needed to understand better the effect of humidity on the emission of different compounds, with different properties from the ones here investigate

1. INTRODUZIONE

Gli ultimi decenni sono stati caratterizzati da un accentuato sviluppo industriale e dall'ingrandimento dei centri abitati, anche in prossimità di impianti industriali o di trattamento dei rifiuti. Questi fenomeni hanno portato l'attenzione comune su un problema fino a non molto tempo fa trascurato quale l'odore, che viene ora classificato come fenomeno inquinante. È infatti accertato che molti composti odorigeni possono essere percepiti anche a concentrazioni molto basse (Laska, 1991; Leonardos, 1969) e che un'esposizione continuativa ad essi ha effetti negativi sulla qualità di vita (Hayes et al, 2017): le conseguenze possono essere sia di natura fisica (mal di testa, nausea, perdita di appetito), ma anche di natura psicologica, come depressione e stati di ansia (Schiffman et al., 1995; Van Harreveld, 2001). Solo recentemente si è preso coscienza di questo problema, prima trascurato: è quindi notevolmente aumentata sia la ricerca in ambito olfattometrico, sia la legislazione al suo riguardo, allo scopo di regolamentare e ridurre le emissioni odorose da impianti agricoli ed industriali.

A seguito di questo diffuso problema di odore, molti Stati Europei hanno specificatamente legiferato in merito alle emissioni di odore o al disagio olfattivo. Sono state stabilite, per esempio, distanze minime dalle abitazioni e limiti alle emissioni; in particolare, si è sottolineata la necessità di effettuare

valutazioni modellistiche per predire la compatibilità degli impianti nel territorio e di monitorare periodicamente le emissioni tramite misurazione di odore.

La normativa europea vigente riguardante l'olfattometria, ossia la misura della quantità di odore, è la 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. 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, è volta alla standardizzazione delle modalità di campionamento, ponendo maggiore attenzione sulle metodologie da adottare per un campionamento efficace. 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.

Le emissioni maleodoranti sono associate ad impianti produttivi di vario tipo e sono condizionate da un numero elevato di fattori, come ad esempio le condizioni meteorologiche. Le sorgenti odorigene possono essere di diverso tipo e ad ogni tipo è associata la relativa strategia di campionamento. Le sorgenti di odore possono infatti essere classificate in puntuali, volumetriche e areali le quali, a loro volta, si suddividono in sorgenti areali attive e passive. Nel presente lavoro di tesi, si sono analizzate le sorgenti areali passive, il cui campionamento presenta un elevato grado di difficoltà; ciò è dovuto all'impossibilità di definire un appropriato flusso emissivo dalla superficie.

Nello studio delle aree emissive superficiali, si distinguono tre diverse fasi: la fase di campionamento, l'analisi del campione e il ricalcolo del risultato ottenuto in condizioni sperimentali alle diverse condizioni atmosferiche.

L'emissione di agenti odorigeni da queste fonti e la loro dispersione nell'ambiente circostante è determinato sia dalla caratterizzazione morfologica del territorio che dalle condizioni meteorologiche: un fattore determinante risulta essere il vento, il quale ha un'influenza diversa a seconda della sua velocità, della direzione e delle condizioni fluidodinamiche. Anche il fenomeno di volatilizzazione dei composti, che caratterizza tali aree, risulta particolarmente complesso e condizionato da una quantità considerevole di parametri. Gli studi che finora sono stati pubblicati sono pochi e caratterizzati da forti approssimazioni (Parker et al., 2010, Capelli et al., 2008).

Nel corso degli anni sono state sviluppate diverse tecniche per la caratterizzazione degli odori ambientali. L'analisi chimica diretta dei campioni mediante spettroscopia di massa si è rivelata complicata e non sempre efficace; è infatti particolarmente difficile correlare la sensazione provocata da una miscela odorigena alla sua composizione chimica, essendo la percezione una questione soggettiva; inoltre, spesso un odore è generato da moltissime molecole, presenti talvolta in tracce, ma il cui ruolo nella composizione dell'odore può essere determinante (non vale infatti l'additività degli odori). Si preferiscono metodi diretti, come le tecniche sensoriali (olfattometria dinamica), più utilizzati ma sempre affetti dalla variabilità umana. Studi recenti (Brattoli et al., 2011) hanno evidenziato la possibilità di utilizzare tecniche senso-strumentali (nasi elettronici), ma sono ancora molte le problematiche legate a queste strumentazioni, in quanto particolarmente sensibili alle condizioni ambientali (temperatura e umidità) al momento del campionamento.

Indipendentemente dalla tecnica di misurazione adottata, la qualità dei risultati ottenuti dipende molto dal metodo di campionamento utilizzato, che a tutt'oggi è uno dei maggiori problemi in campo olfattometrico. Si possono distinguere infatti due tipologie diverse di campionamento: statico e dinamico. Nel primo, il campione è raccolto all'interno di un volume contenitore e solo in un secondo momento collegato allo strumento di misura; tra le due fasi, potrebbero avvenire fenomeni in grado di condizionare la misura stessa. Il campionamento dinamico prevede una corrente di aria, flussata direttamente dalla sorgente fino al sistema di misurazione, così da ridurre fenomeni di adsorbimento o condensazione (Capelli et al., 2013).

Di particolare interesse oggi è l'utilizzo di sistemi di campionamento dinamico, che impiegano particolari sistemi di campionamento "a cappa"; essi sono molto frequenti nel caso di campionamento da sorgenti areali. Si possono distinguere due tipi di strumenti: le cappe statiche, in cui il flusso di aria non è direzionato e le condizioni all'interno del sistema sono turbolente, e le cappe dinamiche, come la Wind Tunnel, in cui la corrente d'aria è direzionata sulla superficie, così da simulare l'azione del vento.

In questo lavoro, si è utilizzato lo strumento della Wind Tunnel per analizzare il fenomeno di volatilizzazione da superfici areali passive. Si sono utilizzati miscele binarie di acqua e un composto chimico, per identificare e analizzare i fattori che maggiormente condizionano le emissioni da tali fonti.

La modellazione del fenomeno di volatilizzazione in campo aperto è stata analizzata a fondo, essendo numerose le correlazioni che permettono di stimare il flusso specifico da una sorgente liquida. In generale, alla base di tutti questi studi, troviamo la trattazione di Sutton (1934); ogni correlazione trovata, d'altra parte, è intrinsecamente di natura empirica, come ad esempio

quella di Kawamura e MacKay (1987), e quindi non può essere applicata direttamente a tutte le sorgenti. Per quanto riguarda il fenomeno di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel, sono quasi assenti, in letteratura, modelli correlati alla particolare struttura di questo strumento e che tengano conto dei diversi fattori che possono condizionare la volatilizzazione di un composto (umidità, vento, temperatura).

Con questo lavoro ci siamo quindi proposti di analizzare l'effetto di questi parametri sulle emissioni e analizzarne le modalità di condizionamento, allo scopo di fornire i presupposti per una migliore comprensione del fenomeno di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel.

2. STATO DELL'ARTE

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.

Al fine di quantificare un'emissione odorigena non è sufficiente valutarne solamente la concentrazione di odore, ma è necessario considerare la portata gassosa associata al tipo di sorgente emissiva che si sta monitorando (Gostelow et al., 2003): il parametro principale da considerare a questo scopo è la cosiddetta "portata di odore" (OER: "odour emission rate"), definita come prodotto della concentrazione di odore per la portata volumetrica gassosa. L'OER è espresso in unità odorimetriche al secondo [ou_E/s] dove le unità odorimetriche sono quelle definite nella EN13725 (per i dettagli, si veda il paragrafo successivo sulle normative in vigore).

Un importante aspetto che deve essere considerato nella 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, le sorgenti volumetriche e le sorgenti areali.

Nel caso di sorgente puntuale, l'emissione di odore proviene da un singolo punto, generalmente in maniera controllata, come ad esempio da un camino. Il campionamento da questa fonte di odore consiste semplicemente nel prelievo del gas emesso; la portata può essere valutata con facilità a partire dalla velocità di uscita del gas e dalla sezione trasversale. Il punto di prelievo deve essere scelto con accuratezza, così da avere un campionamento rappresentativo dell'emissione odorigena: è necessario infatti identificare un punto in cui il profilo di velocità risulti essere il più uniforme possibile. L'OER viene così calcolato:

$$OER = Q_{air} * C_{od}$$

Dove Q_{air} è la portata volumetrica dell'effluente [m^3/s] e C_{od} è la concentrazione di odore [ou_E/m^3].

Le sorgenti volumetriche sono generalmente edifici, costruzioni e impianti da cui l'odore fuoriesce da apposite aperture o anche non intenzionalmente attraverso finestre, porte e possibili aperture. La stima dell'emissione risulta più complessa a causa della difficoltà di identificare e misurare una concentrazione rappresentativa e di valutare il flusso emesso.

Con il termine sorgenti areali si identificano tutte le superfici, solide o liquide, in grado di generare odore e che presentano dimensioni non trascurabili 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 si è stabilito un flusso gassoso limite che distingue tra le due tipologie di sorgente: la recente linea guida tedesca in materia di campionamento olfattometrico VDI 3880 stabilisce tale flusso al valore di $50 \frac{m^3}{hm^2}$.

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. 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".

Al gruppo viene sottoposta una concentrazione di odore via via crescente, fino al raggiungimento della soglia olfattiva, definita come la concentrazione alla quale si raggiunge il limite di rilevabilità dell'odore per metà degli esaminatori, a cui si associa per convenzione un valore pari a $1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$.

Il rapporto di diluizione è garantito mediante l'utilizzo di uno strumento chiamato olfattometro ed è quindi possibile risalire alla concentrazione di odore nel campione di partenza.

La EN 13725:2003 "Air quality-determination of odor concentration by dynamic olfactometry" introduce innanzitutto una definizione univoca di concentrazione di odore e ne stabilisce l'unità di misura di riferimento. Viene così definita l'Unità Odorimetrica Europea (OUE), ovvero la quantità di sostanza odorigena che, evaporata in 1 m³ 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 µg 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 (Koziel et al., 2005; Beghi e Guillot, 2008; Mochalski et al., 2009).

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.

La normativa si sofferma poi 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.

A fianco della normativa europea, è importante tenere conto anche della linea guida tedesca VDI 3880 "Olfattometria – Campionamento Statico" (2011). Tale normativa costituisce un ulteriore sviluppo della 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, in particolare di quelle molecole più piccole, come l'H₂S.

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 (solitamente aria) che lambisce la porzione di superficie emissiva ricoperta dalla Wind Tunnel.

In Italia, come detto in precedenza, risulta essere in vigore anche un'aggiuntiva legislazione specifica in ambito olfattometrico (DGR IX-3018, 2012), emessa da Regione Lombardia, in linea con la normativa europea. La "Linea guida per la caratterizzazione, l'analisi e l'autorizzazione delle emissioni gassose in atmosfera delle attività ad impatto odorigeno" raccoglie tutte le norme europee presenti in campo legislativo riguardanti emissioni e olfattometria e ha lo scopo di fornire una modalità per la standardizzazione della metodologia. 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.

Come accennato in precedenza, trattando di sorgenti areali passive, sono numerosi i problemi che riguardano il calcolo dell'OER: esso risulta più complesso per la difficoltà di valutare una portata emissiva appropriata. La stima della velocità di efflusso da una sorgente passiva può essere effettuata mediante due tecniche: i metodi micrometeorologici e i metodi a cappa.

2.2. 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 infatti possibile determinare i valori di concentrazione di sostanze odorigene 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, con opportune campagne di misurazione, le concentrazioni in atmosfera in vari punti sottovento, a varie quote e distanze dalla sorgente (Denmead et al., 2000; Gostelow et al., 2003; Magliulo 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 dell'aria.

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 applicati per stimare l'OER derivante da sorgenti areali passive di dimensioni molto estese e con emissioni disomogenee su tutta la superficie come terreni agricoli, stagni e zone industriali (Magliulo et al., 2004; Kim et al., 2005).

In letteratura esistono diversi esempi di applicazione di modelli micrometeorologici i cui risultati dipendono principalmente da alcuni parametri

come la velocità del vento e l'omogeneità dell'OER, mentre sono di minore importanza la classe di stabilità atmosferica e la rugosità del suolo.

Mentre alcuni modelli sono validati e giungono a risultati incoraggianti (Smith, 1995; Galvin et al, 2004) altri studi più recenti mostrano che modelli di dispersione diversi portano a stime di OER diverse, a causa della possibilità di compiere errori nei procedimenti (Wang et al., 2005). Smith (1995) propone, ad esempio, un modello gaussiano modificato chiamato STINK per valutare le emissioni da allevamenti. Questo modello tiene conto della forma e delle dimensioni della sorgente areale giungendo a risultati positivi anche se non esaustivi. Successivamente, Galvin et al. (2004) si sono occupati di validare il modello di Smith trovando una buona corrispondenza tra i risultati calcolati e quelli ottenuti per via sperimentale da prelievi diretti sulla superficie emissiva. Risultati negativi, invece, sono stati riportati dallo studio effettuato da Wang et al. (2005) in cui sono comparati due modelli di dispersione, il CALPUFF e l'ISCST3. In questo caso gli OER calcolati con i due metodi risultano diversi tra loro.

Il principale vantaggio dei metodi micrometeorologici risiede quindi nel fatto che, essendo metodi indiretti, non necessitano l'impiego di alcuno strumento di campionamento e quindi non influenzano in alcun modo la reale situazione emissiva. Comunque, i metodi micrometeorologici risultano attualmente di scarsa applicazione, a causa degli eccessivi costi dovuti alla richiesta di un elevato numero di campioni (Hudson et Ayoko, 2008a).

2.3. Metodi a cappa

I 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 Yoko, 2008a; Hudson e Ayoko, 2008b).

A differenza dei metodi indiretti (e.g. metodi micrometeorologici), 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'uso 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 convettivi 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.



Figura 1: cappa statica posta su biofiltro

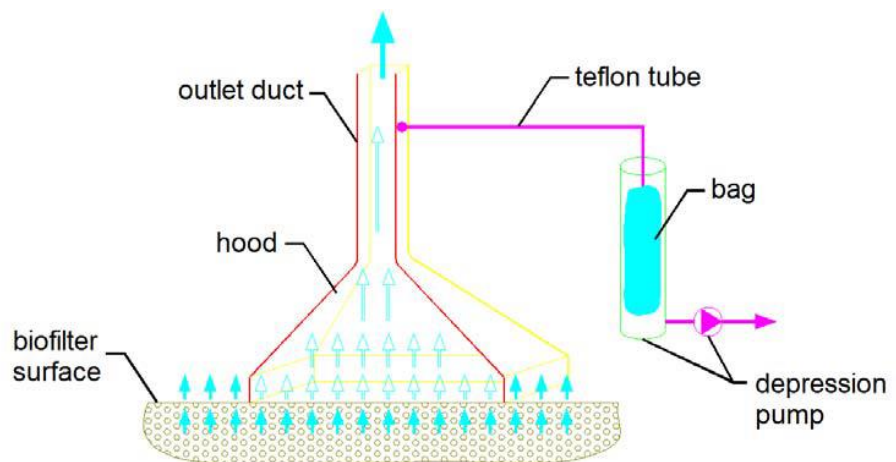


Figura 2: schema di cappa statica

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 2, 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.

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.

Esistono alcuni criteri per la scelta dei punti di prelievo, basati sull'osservazione della distribuzione di flusso lungo la superficie. Nella VDI 3880 viene sancito che almeno l'1% dell'area totale debba essere oggetto di campionamento, concetto che viene ribadito nelle linee guida della Regione Lombardia.

È 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'OER 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. Le stesse problematiche sono state evidenziate dallo studio di Jyiang et al. (1996), che conclude affermando che i metodi dinamici risultano essere più efficaci nel campionamento da sorgente areale passiva.

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 non è 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. 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 (molto inferiore ai valori tipici delle Wind Tunnel). 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 3: esempio di Flux Chamber

Le Wind Tunnel, che verranno dettagliatamente trattate nel paragrafo dedicato, 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).

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.

2.4. La Wind Tunnel

Le cappe dinamiche rappresentano uno strumento molto più preciso rispetto alle cappe statiche per quanto riguarda lo studio di superfici areali passive, ma esse presentano un maggior numero di gradi di libertà che, in fase di progettazione, è necessario tenere in considerazione e ottimizzare: è infatti dimostrato che le stesse caratteristiche e dimensioni della Wind Tunnel possono modificare sensibilmente il fenomeno di volatilizzazione (Hudson e Ayoko, 2008a; Hudson e Ayoko; 2008b).

L'aspetto principale che va a caratterizzare le cappe dinamiche è sicuramente la corrente flussata al loro interno, 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, convogliata all'interno dello strumento, oppure da aria neutra proveniente da bombola che, tramite un'apposita sezione di imbocco, viene fatta fluire all'interno della cappa.

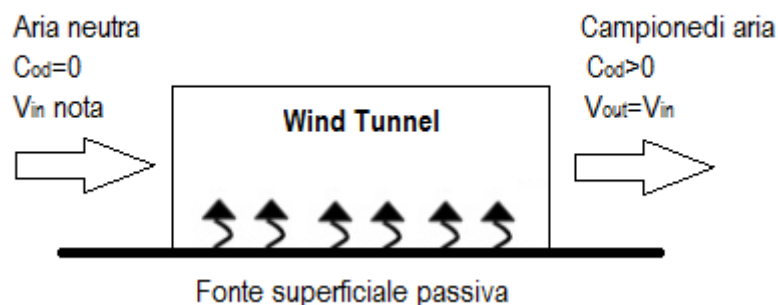


Figura 4: Schema semplificato di Wind Tunnel

Le principali problematiche connesse all'utilizzo dell'aria presente sul sito sono varie: innanzitutto, questa può contenere al suo interno delle impurezze che potrebbero interferire con il campionamento e la successiva analisi; in secondo luogo, la direzione del vento e la sua velocità potrebbero non essere quelli desiderati e quindi rendere il campionamento inefficace.

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 tuttavia 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 passive 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.

Benché esistano diversi modelli di questo strumento, generalmente una Wind Tunnel presenta un corpo centrale a forma di parallelepipedo o semicilindro 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, Parker et al., 2010). Al termine della sezione di scambio, è quindi presente un condotto convergente al termine del quale avviene il campionamento.

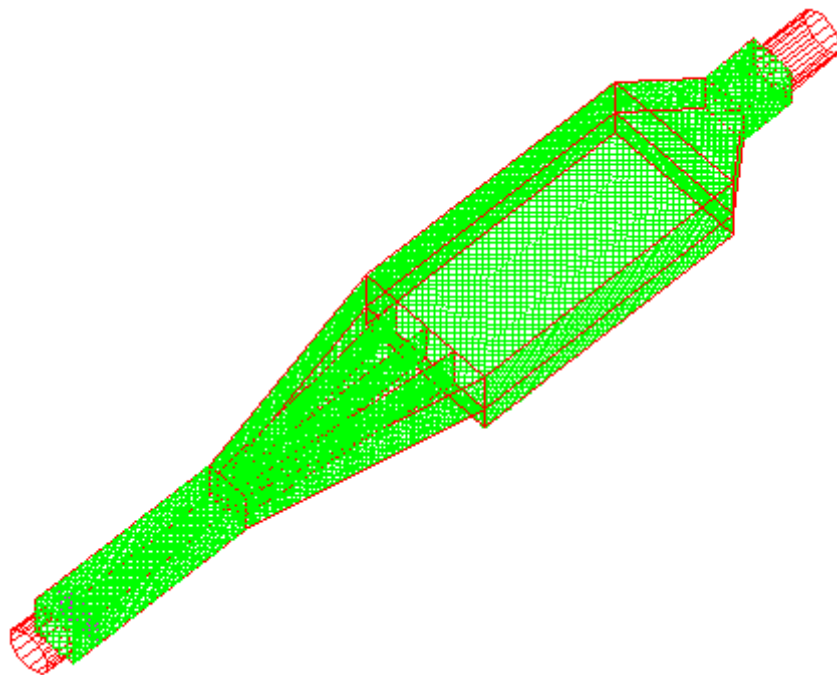


Figura 5: schema con struttura interna della Wind Tunnel

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, Capelli et al., 2009). Zone stagnanti potrebbero influenzare la volatilizzazione dei composti dalla superficie analizzata e quindi invalidare le prove sperimentali o il campionamento sul campo: l'emissione non sarebbe uniforme, con possibile

sottostima dell'OER, a causa di accumuli di sostanze nel corpo della cappa. Gao et al. (1998) evidenziano anche la necessità di evitare, oltre a possibili zone di accumulo, anche deficit di pressione all'interno della Wind Tunnel.

Un altro aspetto fondamentale di cui tenere conto è la determinazione delle condizioni ottimali di flusso all'interno della cappa. Gao et al. (1997) 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.

Infine, durante le prove sul campo bisogna tenere conto di quei fattori ambientali che possono influire sul campionamento: le prove effettuate da Gholson et al., (1989) individuano 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 (Capelli et al., 2009).

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.

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. D'altra parte risulta essere di fondamentale importanza anche una approfondita comprensione di quanto avviene all'interno della Wind Tunnel, così da poter sviluppare una corretta modellazione; tramite questa, sarà possibile ricalcolare il valore di emissione in campo aperto noto il valore di emissione sotto cappa, ad una certa velocità.

2.4.1. 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 il più uniforme e controllato possibile. 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 Ryden et al. (1985) è senza dubbio da segnalare: 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, ciascuna delle quali suddivisa in due parti: il tunnel vero e proprio e il condotto metallico a sezione circolare, all'interno del quale si trova un ventilatore alimentato elettricamente; alla massima potenza, 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).

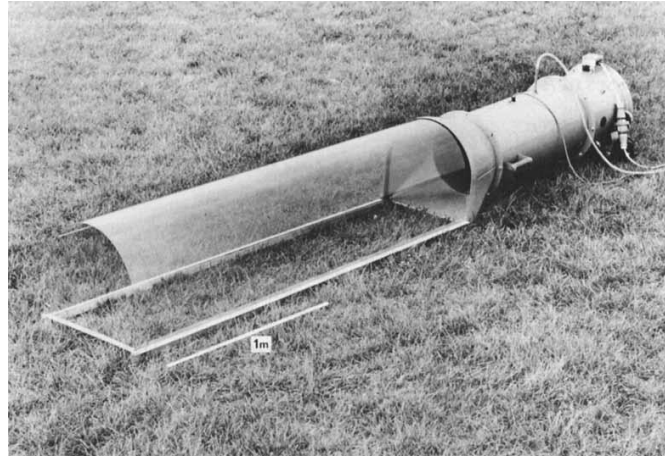


Figura 6: La Wind Tunnel di Ryden

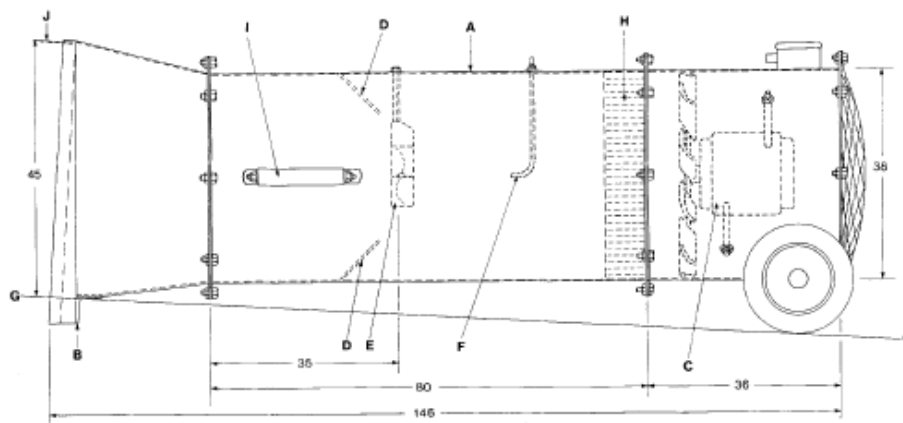


Figura 7: Schema della Wind Tunnel di Ryden

In tempi più recenti, Smith e Watts (1994) 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 8) ricopre un'area rettangolare di 0.25 m². 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.

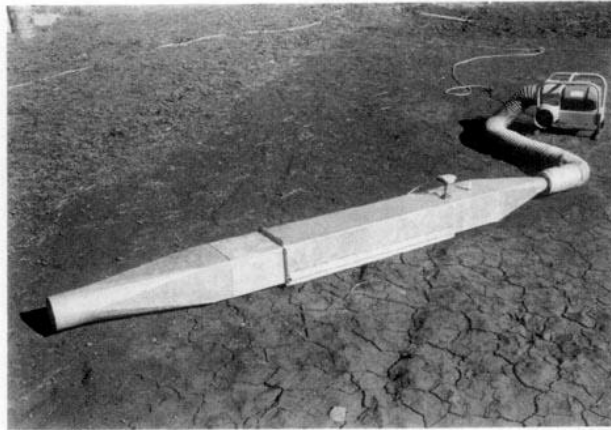


Figura 8: La Wind Tunnel di dimensioni minori di Smith

La seconda Wind Tunnel utilizzata da Smith e Watts (Figura 9) è simile a quella descritta da Lockyer (1984) e ricopre un'area emissiva di 1.0 m^2 . 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.

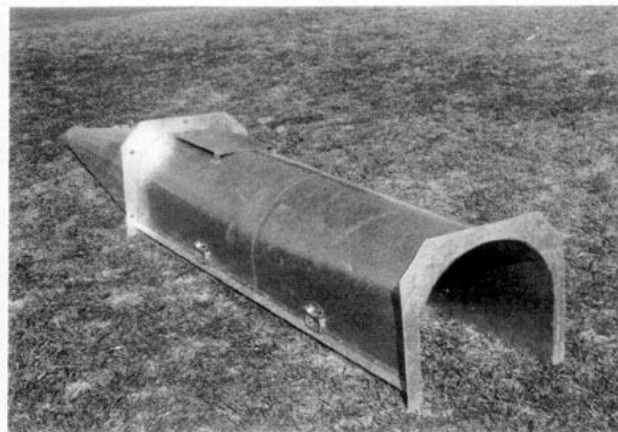


Figura 9: La Wind Tunnel di dimensioni maggiori di Smith

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. I valori di OER ottenuti mediante l'utilizzo della Wind Tunnel di dimensioni minori sono risultati consistentemente maggiori rispetto a quelli ottenuti con la Wind Tunnel di dimensione maggiore. 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) è stato fondamentale per lo sviluppo di una nuova tipologia di Wind Tunnel, le cui caratteristiche costruttive e dimensioni l'hanno resa particolarmente maneggevole per campionamenti su diversi tipi di sorgente areale. Nel loro lavoro, infatti, gli autori hanno analizzato i diversi flussi di velocità all'interno dello strumento e ne hanno modificato le sezioni, la

forma, la lunghezza e altre caratteristiche al fine di ottenere un profilo ottimale di velocità e delle prove ripetibili nel tempo.

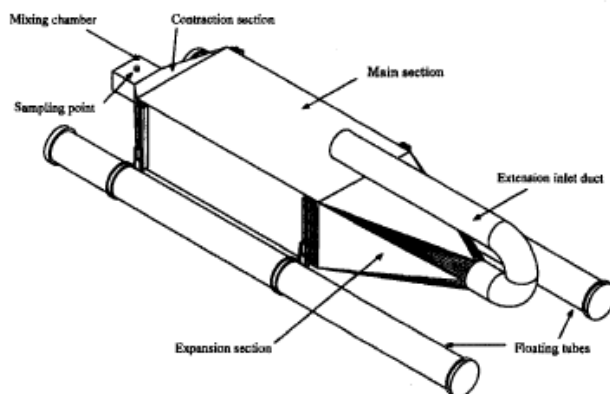


Figura 10: La Wind Tunnel di Bliss

Questo tipo di Wind Tunnel (Figura 10) 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 presenta una zona divergente al fine di incrementare l'uniformità fluidodinamica del gas in ingresso. 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. (2008; 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 11: La Wind Tunnel di Parker

Tale cappa presenta forma rettangolare 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; il flusso laminare all'interno della cappa è garantito dalla distribuzione dell'aria 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 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 12: La Wind Tunnel del Laboratorio Olfattometrico

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.

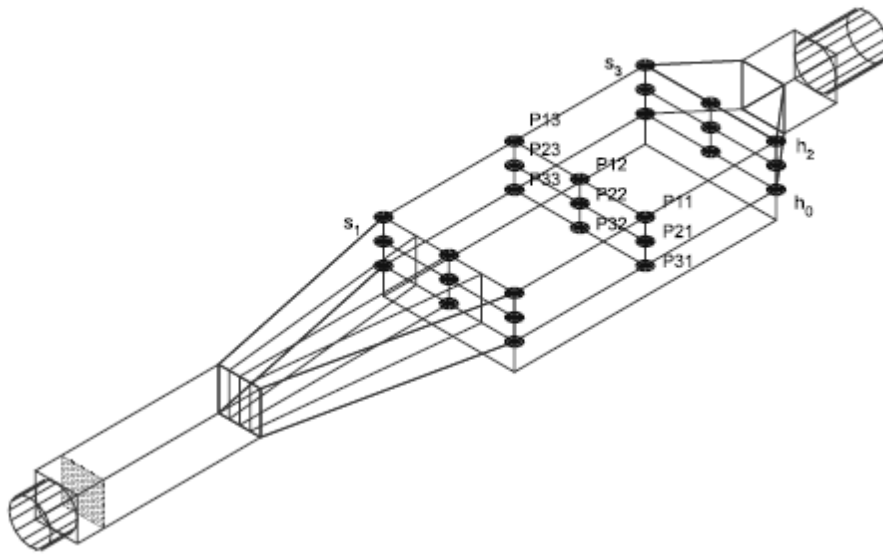


Figura 13: schema dei punti di prelievo nella Wind Tunnel per lo studio di Capelli et al. (2009)

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 12, la Wind Tunnel può essere anche munita di appositi galleggianti, per analisi da sorgente areale liquida.

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.

2.5. Calcolo dell'OER

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 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:

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

in cui a è un coefficiente dipendente dalla fluidodinamica all'interno della Wind Tunnel. Il valore di a 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].

Questa correlazione risulta essere particolarmente semplice; non tiene conto infatti delle condizioni fluidodinamiche sotto la cappa e che risultano sensibilmente diverse rispetto al caso in campo aperto. Infatti, la Wind Tunnel è studiata per ottenere un moto laminare al suo interno, mentre molti studiosi sottolineano che in condizioni di campo aperto la situazione è diversa e si assume un moto di tipo turbolento (Sutton, 1934; Kawamura e Mackay, 1987). Sono state quindi proposte ulteriori correlazione per il ricalcolo dell'OER, che tengono conto di queste considerazioni (Parker, 2010; Lucernoni et al., 2017).

Le correlazioni mostrate sopra valgono ovviamente anche nel calcolo dell'Emission Rate, espresso in [kg/s], in cui l'unica differenza è l'unità di misura della concentrazione: da analisi chimiche, invece che olfattometriche, si ottengono risultati di concentrazione espressi come [kg/m³], ad esempio, che portano al calcolo di un ER invece che OER.

In ogni caso, 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 come quello proposto da Kawamura e MacKay (1987).

2.6. Modelli di volatilizzazione

Come detto in precedenza, è importante riuscire a stabilire una corretta correlazione tra i dati raccolti dal campionamento con cappa e la situazione presente in campo aperto. Per fare questo è necessario conoscere in dettaglio le caratteristiche della situazione reale e analizzare i diversi modelli di volatilizzazione in campo aperto, reperibili in letteratura.

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.

2.6.1. Analogia dello scambio termico/materiale di Chilton Colburn

La trattazione di questa analogia è di fondamentale importanza in quanto bisogna tenere conto 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).

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 una prova sperimentale molto semplice: 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:

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

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

Come detto, si può utilizzare questa equazione per calcolare il coefficiente di scambio materiale; infatti, se uno o più processi sono governati da equazioni adimensionali con la stessa forma, tali processi possono essere definiti analoghi (Incropera et al., 2007) Si fa uso quindi della analogia tra scambio materiale e scambio termico di Chilton-Colburn.

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:

$$\frac{Nu}{Pr^n} = \frac{Sh}{Sc^n}$$

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.

$$Nu = \frac{hd}{k}$$

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 viscosi.

$$Re = \frac{ud}{\nu}$$

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.

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

2.6.2. 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.

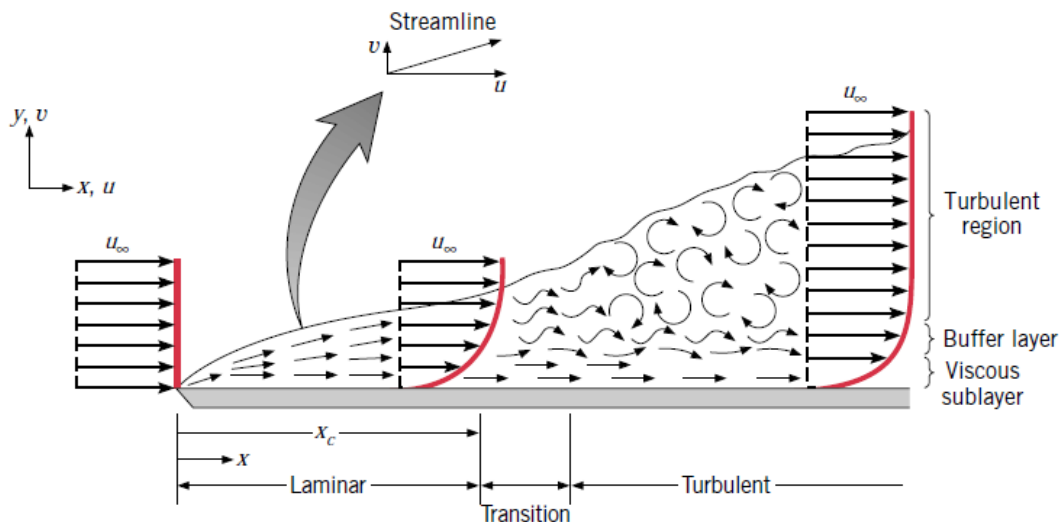


Figura 14: sviluppo del moto turbolento su lastra piana

È 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, 2008), 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.

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. A partire da questa ipotesi, l'espressione che egli ottiene per il termine di emissione specifica (SER), ovvero il flusso emissivo per unità di superficie [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$], è la seguente:

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

in cui K è una costante di proporzionalità, u è la velocità del vento, a è una costante che dipende dalle costanti fisiche dell'atmosfera e x_0 è la lunghezza nella direzione sottovento della pozza di liquido.

La trattazione di Sutton è stata la base per numerose trattazioni successive; gli studiosi si sono concentrati nella valutazione di nuovi valori per i parametri K e a , così da riuscire a rappresentare al meglio le reali condizioni in campo aperto.

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 C_6 , 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:

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

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=8.314 [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 [-], che rappresenta il rapporto tra viscosità cinematica dell'aria (ν_{aria}) e la diffusività dei vapori del composto considerato in aria (D_i).

2.6.3. Modelli di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel

Per quanto riguarda il fenomeno di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel, non è presente in letteratura un modello che tenga conto di tutte le diverse situazioni che possano realizzarsi al di sotto della cappa, quando questa è posizionata sulla superficie emittente. I modelli reperibili ora in letteratura sono sensibilmente approssimativi; benché questi siano teoricamente corretti, la complessità del fenomeno di evaporazione all'interno della Wind Tunnel li rende spesso non applicabili alla situazione reale o quantomeno inefficaci. Di seguito si riportano due modelli che risultano essere i più significativi nel campo e di cui noi abbiamo tenuto conto nella sperimentazione.

Per quanto riguarda le condizioni fluidodinamiche e di scambio materiale, sono state fatte le seguenti ipotesi 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.

2.6.4. Modello per singola lastra emissiva

In un precedente studio condotto nel Laboratorio olfattometrico, si sono presi in considerazione due modelli diversi, quello a singola lastra emissiva e quello a doppia lastra emissiva. Attraverso una serie di esperimenti simili a quelli da noi condotti, è stato appurato che il modello a singola lastra risulta il più appropriato per la modellazione del coefficiente di scambio. Di conseguenza, in seguito, verrà brevemente trattata la teoria dietro questo modello, che verrà comunque ulteriormente discusso più avanti, nella sezione dei risultati.

Il modello prevede che la situazione all'interno della Wind Tunnel possa essere approssimata da una singola superficie emissiva e la trattazione è basata sulla teoria dello strato limite di Prandtl.

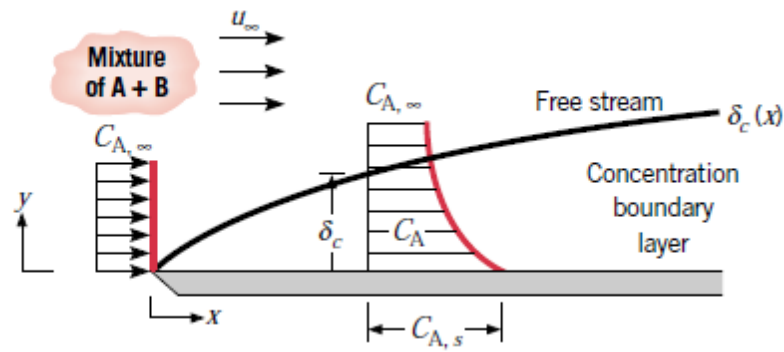


Figura 15: sviluppo dello strato limite materiale

Tale modello è attualmente il più utilizzato in letteratura scientifica (Capelli et al., 2009; Bliss et al., 1995; Lucernoni et al., 2017) 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):

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

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

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

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:

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

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].

A partire dal coefficiente di scambio materiale appena ricavato, è possibile ricavare il flusso emissivo dalla sorgente e quindi la concentrazione di sostanza evaporante nella corrente di uscita: per questo, sarà necessario scrivere un bilancio massivo sulla Wind Tunnel; questa procedura verrà spiegata nella sezione dei risultati.

2.6.5. Il modello a due film

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).

Il modello proposto e verificato sperimentalmente da Parker (2010) tiene conto di entrambi questi fattori, ovvero la velocità del flusso di aria e la costante di Henry (e quindi indirettamente anche della temperatura). Il modello a due film convenzionale è stato utilizzato molto spesso in letteratura per l'analisi della volatilizzazione di una miscela solvente-soluto (Whitman, 1924; Liss e Slater, 1974; Bianchi, 1997). La struttura del modello è rappresentata in figura 16.

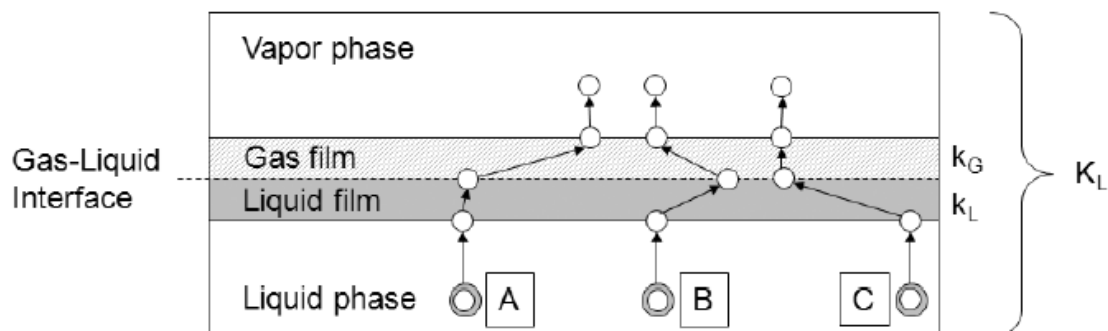


Figura 16: schema esemplificativo del modello a due film

La molecola di soluto che passa dalla fase liquida alla fase gassosa deve necessariamente attraversare due film, quello liquido e quello gassoso. Alcune molecole sono in grado di attraversare attraverso uno dei due film con grande facilità, mentre risultano ostacolate nel passaggio nell'altro film. È quindi necessario distinguere due diversi tipi di molecole:

- le sostanze che risultano essere "gas-phase controlled", ovvero controllate dal film gassoso: per queste il maggiore impedimento nel processo di volatilizzazione risultare essere il passaggio attraverso il film gassoso e il suo percorso è come quello rappresentato concettualmente in figura (molecola A).
- le sostanze definite come "liquid-phase controlled", cioè quelle sostanze che presentano la maggiore resistenza al proprio passaggio nel film liquido e il cui percorso è rappresentato in figura nella molecola C.
- le sostanze con un comportamento intermedio e che quindi presentano resistenze in entrambi i film (molecola B)

Il flusso emissivo attraverso i due film è il seguente:

$$J = k_L(C_L - C_L^*) = k_G(C_G^* - C_G)$$

Dove J è il flusso [massa/tempo/area], k_L è il coefficiente di scambio nel film liquido [lunghezza/tempo], C_L è la concentrazione di soluto nella fase liquida [massa/volume], C_G è la concentrazione di solute nella fase gassosa [massa/volume], C_L^* è la concentrazione del soluto all'interfaccia tra film liquido e film gassoso [massa/volume] mentre C_G^* è la concentrazione del soluto all'interfaccia tra film gassoso e fase vapore [massa/volume]. Essendo impossibile misurare direttamente le concentrazioni alle due interfacce, è possibile eseguire una semplificazione della formula introducendo la costante di Henry, come segue:

$$C_G^* = H_{cc} * C_L^*$$

$$J = K_L \left(C_L - \frac{C_G}{H_{cc}} \right)$$

Dove K_L è il coefficiente di scambio massivo totale e H_{cc} è la costante di Henry adimensionale. Il coefficiente di scambio K_L viene calcolato come segue:

$$K_L = \frac{k_L * k_G * H_{cc}}{k_L + k_G * H_{cc}}$$

I valori dei coefficienti di scambio per i due film possono essere calcolati mediante l'utilizzo di correlazioni reperibili in letteratura. Nello studio, l'autore ha sostituito la convenzionale equazione per il coefficiente di scambio del film gassoso con diverse formulazioni che contenessero la velocità del flusso, sempre reperibili in letteratura. Si ritiene infatti che la maggiore resistenza

all'interno di questo strato sia legata alla convenzione forzata e quindi alla velocità del flusso gassoso.

Se la concentrazione del soluto nella fase gassosa risulta trascurabile la scrittura del flusso può essere correttamente approssimata come segue:

$$J = K_L (C_L - C_G/H_{cc}) \sim K_L * C_L$$

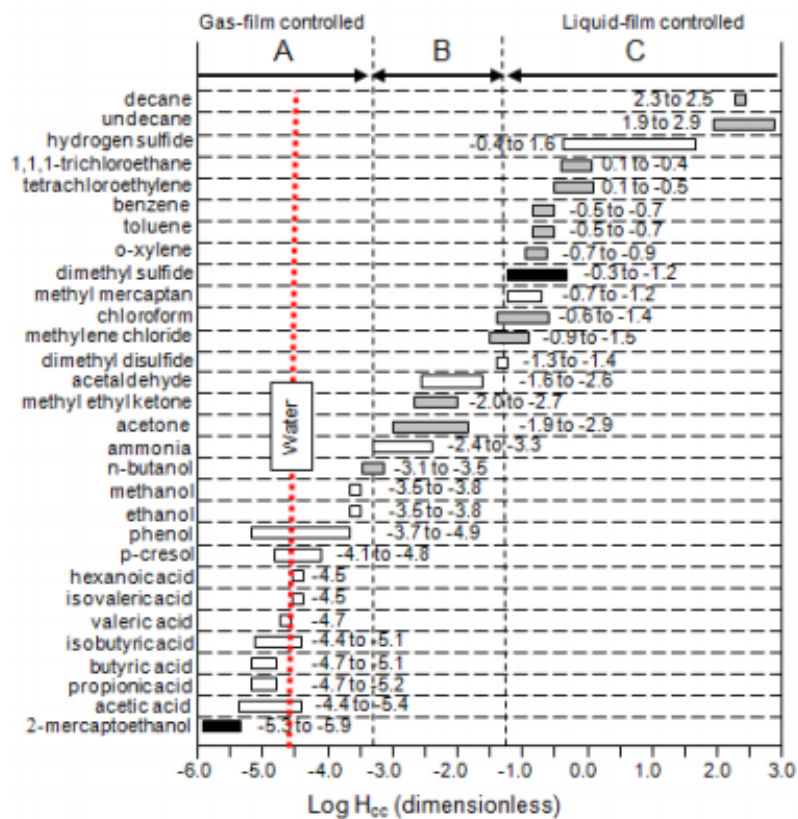


Figura 17: classificazione di composti selezionati in base alla costante di Henry adimensionale

La costante di Henry risulta essere fondamentale in questo studio non solo perché compare all'interno delle equazioni del flusso, ma anche, a seconda del suo valore, come discriminante nella classificazione delle diverse sostanze nei tre gruppi presentati in precedenza: 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 ("gas-phase controlled"); per valori di H maggiori di 10^{-1} si ha invece controllo in fase liquida (liquid-phase controlled"); per valori intermedi, invece, entrambe le fasi del processo emissivo sono determinanti (sostanze intermedie) (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.

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 et al., 2001):

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

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; $\pi^{*H}, \alpha^H, \beta^H$ sono coefficienti caratteristici del composto considerato che, insieme ai valori di L^{16} e V_i , sono tabulati per un gran numero di composti.

La dipendenza della costante di Henry dalla temperatura è espressa dalla 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; $T^\theta = 298K$; il termine $\Delta_{sol}H$ corrisponde all'entalpia di dissoluzione [Pa m³/mol].

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

2.6.6. Modello di evaporazione di acqua in Wind Tunnel

Come detto in precedenza, il fenomeno dell'evaporazione di acqua all'interno della Wind Tunnel è stato ampiamente studiato e sono state proposte negli anni numerose correlazioni per il flusso di acqua dalla superficie. In particolare, ci siamo voluti soffermare sullo studio di Raimundo et al. (2014), in quanto siamo riusciti a trovare numerose analogie con il nostro lavoro, almeno per quanto riguarda l'acqua, e siamo stati in grado di confrontare i risultati.

Lo scopo del loro lavoro è quello di indagare la relazione tra l'evaporazione da una superficie di acqua e le proprietà del flusso d'aria che la lambisce; come nel nostro caso, hanno quindi analizzato la velocità della corrente, l'umidità e la differenza di temperatura tra la temperatura del liquido e quella dell'aria, identificandoli come i parametri fondamentali per l'evaporazione nella Wind Tunnel. Nel loro studio, hanno anche raccolto un numero elevato di correlazioni

per il flusso di acqua dalla superficie dalla letteratura e le hanno utilizzate come confronto per i loro risultati sperimentali. È importante rimarcare che, però, la maggior parte di queste espressioni si concentrasse maggiormente sulla velocità del flusso, tralasciando gli altri parametri analizzati. Infine, hanno anche sviluppato una correlazione fittando i loro dati, che tenesse conto invece di tutti i fattori da loro analizzati nelle prove.

A completezza si riportano le espressioni del flusso trovate in letteratura. La prima correlazione empirica riportata è stata proposta da Carrier (1918) ed è la più utilizzata per calcolare l'ER dell'acqua da superfici libere:

$$J_w = 10^{-3} * (88.93 + 78.35 * v) * (P_w - P_a) / h_{fg}$$

Dove h_{fg} è il calore latente di evaporazione [$J \text{ kg}^{-1}$] e v la velocità della corrente [m s^{-1}]. Questa equazione è stata ottenuta per velocità dai 0 ai 0.7 m/s. Himus e Hinchley (1924) hanno studiato l'evaporazione da superfici areali di varia grandezza, tramite l'impiego di Wind Tunnel, mantenendo costanti per tutte le prove umidità, velocità, temperatura del liquido e temperatura del gas:

$$J_w = 10^{-9} * (64.58 + 28.06 * v) * (P_w - P_a)$$

Rowher ha seguito le medesime condizioni sperimentali, lavorando però con superfici di dimensioni maggiori; la correlazione da lui sviluppata ha la seguente forma:

$$J_w = 10^{-9} * (34.72 + 20.97 * v) * (P_w - P_a)$$

Tutte queste correlazioni indicano una dipendenza lineare dalla differenza di pressione. Nella correlazione proposta da Pauken (1998), invece, la dipendenza è di tipo non lineare, essendo la pressione di vapore elevata a un esponente che tiene conto della velocità:

$$J_w = 10^{-6} * (20.56 + 27.21 * v + 6.92 * v^2) * [10^{-3} * (P_w - P_a)]^b$$

$$b = 1.22 + 0.19 * v + 0.038 * v^2$$

Gli autori di questo studio hanno anche sviluppato una correlazione fittando i propri dati sperimentali; in questa sono presenti come variabili tutti i fattori di cui essi hanno tenuto conto durante le prove, ovvero temperatura dei fluidi, umidità e velocità della corrente:

$$J_w = 10^{-6} * (22.77 + 215.85 * v - 23.59 * RH_a - 219.05 * v * RH_a + 6.92 * v * RH_a * \Delta T)$$

Dove RH_a è l'umidità relativa del flusso gassoso e ΔT è la differenza di temperatura tra superficie del liquido e aria.

Di seguito si riportano i grafici di confronto da loro pubblicati; sull'asse delle ascisse è riportato la differenza di pressione parziale di acqua tra l'interfaccia liquido-gas e il bulk, mentre sull'asse delle ordinate è riportato il flusso

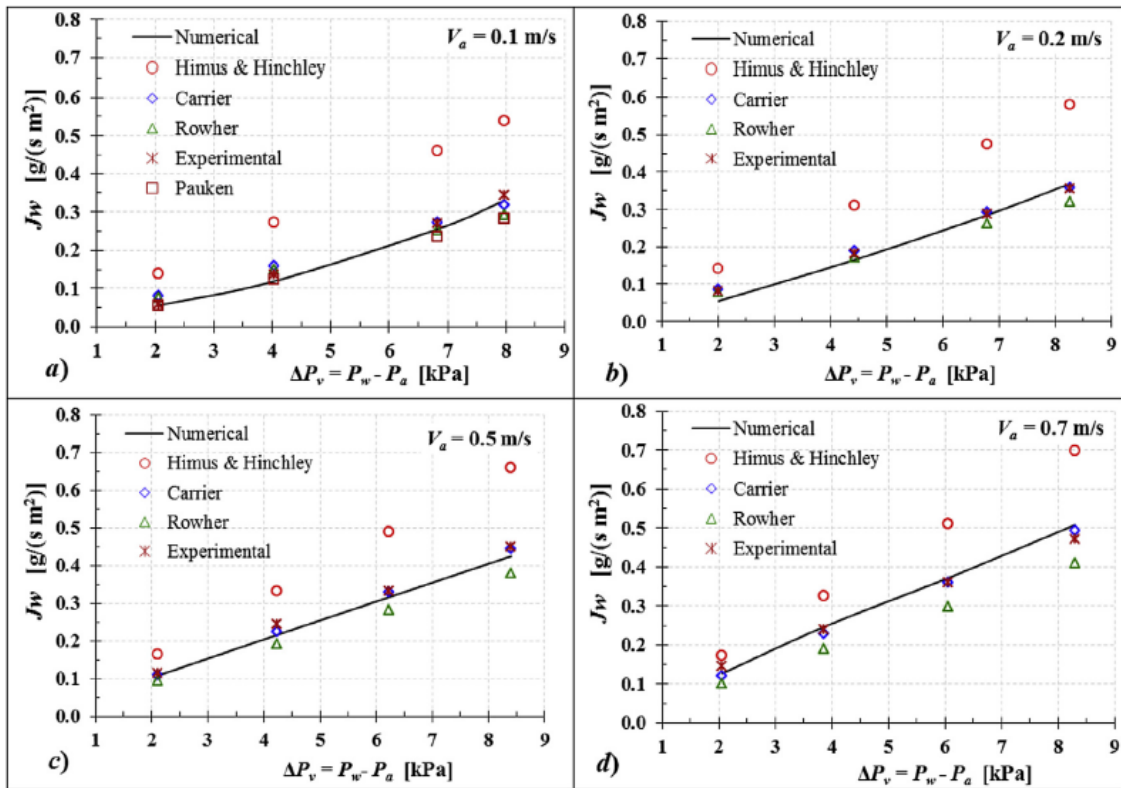


Figura 18: risultati dello studio di Raimundo et al. (2014)

3. MATERIALI E METODI

3.1. Scopo delle prove

In campo, è prassi effettuare un numero limitato di prelievi, in quanto un campionamento in continuo, ammesso sia possibile, risulta essere alquanto dispendioso, così come l'esecuzione di un numero elevato di misure. Di conseguenza, le prove devono essere mirate, consistenti e rappresentative della situazione reale. A fronte di ciò, è sicuramente importante avere una piena comprensione del fenomeno di volatilizzazione e lo sviluppo di un modello che permetta una correlazione corretta tra pochi campionamenti, se non uno solo, e emissioni annuali.

L'obiettivo della tesi è quello di verificare l'influenza dei principali parametri operativi nella volatilizzazione di differenti composti, in condizione di regime laminare, all'interno di una Wind Tunnel: i parametri da noi identificati e quindi analizzati sono velocità della portata d'aria e umidità della stessa, temperatura, sia della sorgente liquida che del flusso gassoso, nonché concentrazione del composto in soluzione acquosa.

Questi parametri risultano essere i più significativi nel condizionamento della volatilizzazione delle sostanze in fase di campionamento e sono anche fattori variabili nella situazione reale e quindi importanti nella stima delle emissioni annuali. Una migliore conoscenza del comportamento del sistema al variare di

questi potrebbe permettere di ottenere un modello consistente, in grado di correlare, nelle diverse condizioni, i dati ottenuti in laboratorio o in fase di campionamento, ossia in entrambi i casi un ambiente chiuso e ristretto, con i valori reali derivanti dalle emissioni in campo.

Il primo passo per approssimare al meglio le condizioni reali deve quindi essere l'utilizzo di sostanze diluite, essendo estremamente rare emissioni da sostanze pure. Si sono analizzati diversi composti, a diverse concentrazioni, in miscela binaria con acqua: tuttavia, le difficoltà, sia pratiche che teoriche, sono molto più elevate rispetto al caso con composti puri; diversamente da essi, il cui comportamento risulta più noto (Fingas, 1998,2013), gli studi su composti in soluzione sono più limitati, portando conseguentemente ad una minore conoscenza del loro comportamento. Il passo successivo è stato quello di far variare la temperatura in un range da 10°C a 40°C, valori che simulano abbastanza efficacemente le condizioni ambientali reali, e anche l'umidità del flusso gassoso, tenendo conto delle due situazioni limite (aria secca e aria satura).

3.2. Strumentazione

3.2.1. 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, è tale da ottenere condizioni ottimali del flusso di aria neutra, proveniente dal compressore del laboratorio. L'obiettivo è infatti quello di ottenere, in fase di campionamento, un flusso laminare completamente sviluppato di gas aria che lambisce orizzontalmente la superficie liquida emissiva.

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 8 mm, alla quale viene agganciato il tubo di immissione aria. Il condotto di ingresso è di sezione circolare nel primo tratto, con lunghezza di 50 mm e diametro di 80mm, 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. L'assenza del divergente potrebbe portare a situazioni fluidodinamiche più complesse, in cui il flusso d'aria non è completamente sviluppato e quindi anche non completamente parallelo alla superficie emissiva.

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). In questo punto della Wind Tunnel viene inserita una vaschetta di polietilene, per garantire resistenza alle sostanze chimiche che deve contenere, la cui forma è tale da incastrarsi nella Wind Tunnel, limitando quindi al minimo le perdite. Sulle pareti di questa sezione sono presenti dei fori, utilizzati per l'innesto dei galleggianti in fase di campionamento; nelle condizioni sperimentali, essi non sono necessari e si è provveduto alla chiusura dei fori mediante nastro isolante.

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, mentre al contrario è auspicabile una situazione di turbolenza e di perfetta miscelazione dell'aria uscente, per evitare problemi di ripetibilità in fase di prelievo. 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.

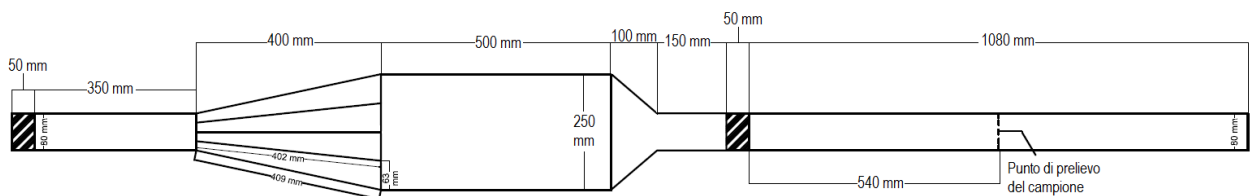


Figura 19: Struttura della Wind Tunnel utilizzata

Infine, per minimizzare le perdite gassose dalla cappa, tutti gli spigoli e i fori della Wind Tunnel sono stati sigillati con apposito nastro isolante, così come i punti di incastro tra la cappa e la vaschetta. Per le prove in laboratorio, 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. Tuttavia, rimane la necessità di avere in uscita dalla cappa un flusso il più omogeneo possibile, come detto in precedenza. 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. Per ovviare a questo problema, 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. Il raccordo tra sezione di uscita della Wind Tunnel e tubo è stato rinforzato con apposito nastro isolante, al fine di evitare ogni dispersione (sia per motivi di perdita di flusso, ma soprattutto per problemi di sicurezza, al fine di minimizzare le emissioni di sostanze in laboratorio), mentre lo sbocco finale del tubo è libero sotto apposita cappa di laboratorio. Tale tubo presenta un foro di diametro 10 mm sulla superficie laterale ad una distanza di 57 cm dal raccordo con la Wind Tunnel: in esso è stato inserito un tubicino di teflon, fissato e sigillato con pellicola Parafilm® e nastro isolante. In questo modo, si è ottenuto un punto di prelievo fisso e non affetto da errori di posizionamento, essendo il tubicino fisso e privo di libertà di movimento; inoltre, la distanza dalla cappa fornisce la garanzia che il flusso d'aria sia ormai omogeneo.

In ogni caso, per minimizzare la variabilità nel prelievo, esso non è stato fatto direttamente con una siringa, ma con un apposito bag riempito per mezzo di una pompa da vuoto, entrambi descritti più nel dettaglio in seguito.

3.2.2. Gas Cromatografo



Figura 20: il gas cromatografo utilizzato

Lo strumento utilizzato per l'analisi dei campioni prelevati dalla Wind Tunnel è un gas cromatografo GC-FID. Mediante l'utilizzo di una siringa da gas, si inietta una specifica quantità di gas campionato in uscita dalla Wind Tunnel, che lo strumento provvede ad analizzare. Il risultato è un cromatogramma, da cui è possibile ricavare informazioni circa le concentrazioni di sostanza che si è andata ad iniettare, attraverso l'impiego di una appropriata retta di calibrazione.

Il modello di gas cromatografo reperibile in laboratorio e da noi utilizzato è "Master GC – fast gas chromatograph" con colonna capillare, di lunghezza 20m, diametro 0.18mm e spessore del film 1 μ m.

Il rilevatore utilizzato è di tipo FID (Flame Ionization Detector), ossia a ionizzazione di fiamma. Il funzionamento dello strumento è basato sulla rivelazione degli ioni formati dalla combustione dei composti organici, all'interno di una fiamma ad idrogeno. Il quantitativo di ioni prodotti è direttamente proporzionale alla concentrazione di sostanza, presente nel campione introdotto.

All'interno del gas cromatografo, sono presenti due elettrodi, uno positivo e uno negativo: quest'ultimo viene utilizzato come collettore degli ioni positivi generati dalla fiamma, che acquisiranno da esso gli elettroni mancanti; questo comporta la generazione di una debole corrente elettrica tra i due elettrodi, che viene misurata da un amperometro. Sul cromatogramma viene quindi registrata l'intensità di questo segnale.

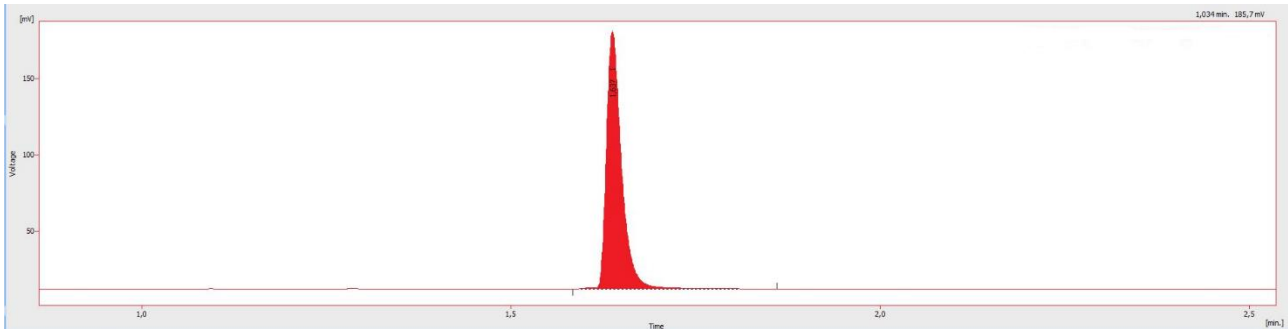


Figura 21: esempio di cromatogramma

È previsto anche l'utilizzo di un carrier gas, che deve presentare un contenuto molto basso di impurità (acqua, composti dell'ossigeno o idrocarburi), per non falsare la misurazione. Nel nostro caso, si è usato l'elio.

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 si sono resi necessari 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:

- Rotametri per misura di portate gassose
Nel corso della sperimentazione, si sono utilizzati diversi strumenti di questo tipo; di seguito l'elenco con le caratteristiche di ciascuno:



Primo rotametro:

Campo di applicabilità: tra 0.5 Nm³/h e 4.25 Nm³/h.

Sensibilità: 0.25 Nm³/h.

Figura 22:
rotametro
utilizzato (1)



Secondo rotametro:

Campo di applicabilità: tra 9 NL/h e 102 NL/h

Sensibilità: 1 NL/h

*Figura 23:
Rotametro
utilizzato (2)*

I rotametri tuttavia si sono rivelati non correttamente tarati, rendendo quindi necessario il confronto con un altro strumento, un flussimetro a bolle; la procedura di calibrazione verrà descritta in seguito, nel paragrafo dedicato.

- Bag di Nalophan®
Volume: 3 litri



Figura 24: Bag olfattometrico

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. I bag sono stati preparati ogni giorno di esperimenti dall'operatore. La scelta è

ricaduta su di essi in quanto garantiscono bassa permeabilità alle sostanze odorigene, quantomeno quelle utilizzate, per tempi sufficienti ad effettuare le analisi.

- Pompe (2) elettriche a depressione per gas.



Figura 25: Pompa a depressione

Tali strumenti sono stati appositamente progettati per il prelievo mediante bag: il sacchetto viene 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. Per evitare complicazioni fluidodinamiche, le pompe sono state sempre operate a bassa prevalenza, garantendo tempi lunghi nel prelievo e il minor possibile disturbo al flusso di gas.

- Siringa per iniezione in gascromatografo
Sensibilità: 10 μ l
Portata: 0.5 mL



Figura 26: Siringa per gascromatografo

- strumento multifunzione AMI 300, prodotto da KIMO, per la misura della velocità e dell'umidità del flusso



Figura 27: AMI 3000 con sonda velocità-temperatura



Figura 28: AMI 3000 con sonda igrometro

Questo strumento è dotato di due diverse sonde, una a filo caldo che abbiamo utilizzato per la misurazione della velocità, e una sonda igrometro, adatta alla misurazione dell'umidità di un flusso. Il misuratore di velocità dell'aria a filo caldo, avente campo di misura compreso tra 0.15 e 30 m/s, ha risoluzione 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. Questo tipo di sonda è anche in grado di registrare la temperatura del flusso gassoso.

La sonda igrometro ha un campo di misura dell'umidità relativa dal flusso da 3.8% a 98%, con una risoluzione pari al 0.1%. Lo strumento è anche in grado di rilevare la temperatura del flusso.

Per quanto riguarda invece il gas neutro flussato all'interno della Wind Tunnel nel corso delle prove, esso deriva dal compressore del laboratorio. In fase di analisi, non sono mai stati rilevati inquinanti di qualunque tipo nel flusso d'aria in quantità tale da influire in alcun modo con la prova, che può quindi essere considerata neutra ai fini dell'esperimento. 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 sono infine:

- termometro da liquido a mercurio
- bilancia da laboratorio, nelle prove con acqua
- elementi di vetreria e agitatori magnetici.

3.3. Composti

Sono stati utilizzati diversi composti durante gli esperimenti per due motivazioni principali: da un lato per tentare di evidenziare le differenze nel comportamento di molecole che variavano per peso molecolare, solubilità in acqua, volatilità e punto di ebollizione, per citare i parametri più importanti, dall'altro per tentare di trovare un comportamento generale, applicabile a tutti i composti o almeno classi di essi.

In origine, i composti dei quali era previsto l'uso erano acqua, acetone, classificato come composto dal comportamento intermedio (Parker, 2010) e toluene, appartenente invece alla famiglia dei liquid-phase controlled; tuttavia, il sorgere di problemi e risultati imprevisti (discussi nell'apposito paragrafo) hanno reso necessaria l'introduzione di altri composti, quali etanolo e butanolo, entrambi gas-phase controlled (per un breve periodo, anche acido acetico, poi scartato per le difficoltà incontrate in fase di analisi). Tutti i composti sono stati scelti perché conformi ai seguenti criteri:

- bassa tossicità per inalazione alle concentrazioni utilizzate, per minimizzare i rischi per gli operatori
- possibilità di rappresentare molecole e classi di molecole realmente rinvenibili in sorgenti emissive

- facile reperibilità

3.3.1. Scelta dei composti

Uno degli aspetti di maggiore rilevanza in fase di impostazione delle prove sperimentali è senza dubbio la scelta dei composti da utilizzare nella soluzione 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 (particolarmente per l'alto numero di ripetizioni effettuate) 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, giorno dopo giorno, 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.

- 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, per il metodo di funzionamento del FID (ad esempio, ci sono stati problemi in analisi con l'acido acetico, successivamente scartato). È anche 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.

- Struttura della molecola e stato fisico nelle condizioni operative

I composti selezionati per le prove sperimentali 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. È 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 FID, 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 variazione di concentrazione all'interno della soluzione.

Dagli studi di Fingas (1998;2013) è possibile ricavare informazioni circa un eventuale limite superiore del peso molecolare dei composti che possono essere utilizzati. Nelle sue ricerche, egli ha evidenziato che l'influenza della velocità del vento sulla volatilizzazione dei composti diminuisce all'aumentare del numero di carboni della sostanza. Come è ben visibile nell'immagine sottostante, a partire da un numero di carboni pari a 10, la differenza nella velocità di evaporazione in presenza e in assenza di vento diventa trascurabile, rimanendo il flusso emissivo costante in entrambe le situazioni. Un'altra limitazione connessa all'utilizzo di composti a catena carboniosa lunga è la loro bassa solubilità in acqua, creando problemi quindi nell'ottenimento della soluzione acquosa.

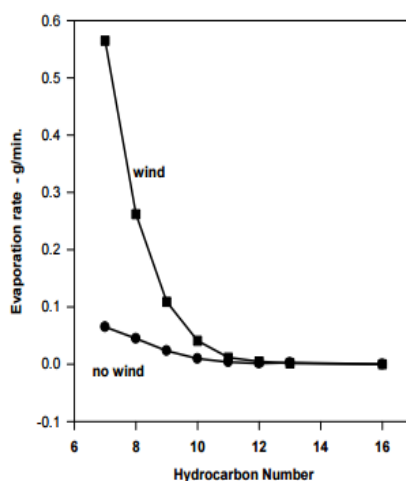


Figura 29: Flusso emissivo di idrocarburi lineari con lunghezza di catena compresa tra 1 e 16 atomi di carbonio in condizioni di vento e calma di vento

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

Sulla base delle considerazioni fin qui effettuate, i composti selezionati per lo svolgimento delle prove sono stati inizialmente acqua, acetone e toluene, cui poi si sono aggiunti etanolo e butanolo. Per ciascuno di essi (con l'ovvia esclusione dell'acqua) viene allegata la relativa scheda di sicurezza; segue anche una tabella che riassume le proprietà rilevanti dei composti.

3.3.2. Acetone

ACETONE	
Nome IUPAC	Propanone
Nome alternativo	Dimetilchetone
N° CAS	67-64-1
Formula bruta	C ₃ H ₆ O
Formula di struttura	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$
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

H225 Liquido e vapori facilmente infiammabili.

H319 Provoca grave irritazione oculare.

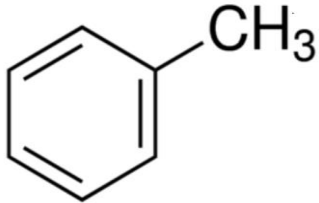
H336 Può provocare sonnolenza o vertigini.

Simboli di rischio

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.

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.

3.3.3. Toluene

TOLUENE	
Nome IUPAC	Metilbenzene
Nome alternativo	Toluolo Fenilmetano
N° CAS	108-88-3
Formula bruta	C ₇ H ₈
Formula di struttura	
Massa molecolare	92.14 uma
Aspetto	Liquido incolore aromatico
Proprietà fisiche	
Temp di ebollizione (@ 1 atm)	110.6°C
Temp. di fusione (@ 1 atm)	-95°C
Densità (@ 20 °C)	0.87 g/cm ³
Tensione di vapore (@ 20 °C)	0.028 atm
Solubilità in acqua	0.52 g/L
Indicazioni di sicurezza	
Flash point	4°C
Temp. di autoignizione	535°C

Limiti di infiammabilità in aria	1.1% – 7.1% vol.
Limiti di esposizione	
TLV – TWA	50 ppm
TLV – STEL	-
Classificazione secondo il regolamento (CE) 1272:2008	
<p><i>H225 Liquido e vapori facilmente infiammabili.</i> <i>H304 Può essere letale in caso di ingestione e di penetrazione nelle vie respiratorie.</i> <i>H315 Provoca irritazione cutanea.</i> <i>H336 Può provocare sonnolenza o vertigini.</i> <i>H361d Sospettato di nuocere al feto.</i> <i>H373 Può provocare danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta (in caso di inalazione)</i></p>	
Simboli di rischio	
<p>GHS02 GHS07 GHS08</p>	

Il toluene è stato scelto come rappresentativo della classe di composti “liquid-phase controlled”, avendo una costante di Henry significativamente maggiore di 10^{-3} ; la sua bassa solubilità in acqua ne limita molto l’utilizzo: abbiamo dovuto infatti lavorare con concentrazioni di composto molto basse, nell’ordine dei $\mu\text{L/L}$. I rischi correlati al suo utilizzo sono legati sia alla sua tossicità, che è comunque limitata nonostante appartenga alla classe degli aromatici, e alla sua infiammabilità. Tuttavia, essendo le quantità usate nelle prove molto limitate, tali rischi risultano sensibilmente più bassi, anche per via delle precauzioni prese in laboratorio (in primis l’utilizzo della cappa a flusso laminare).

3.3.4. Etanolo

ETANOLO	
Nome IUPAC	Etanolo
Nome alternativo	Alcol etilico
N° CAS	64-17-5
Formula bruta	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Formula di struttura	
Massa molecolare	46.07 uma
Aspetto	Liquido incolore con odore caratteristico

Proprietà fisiche	
Temp di ebollizione (@ 1 atm)	78 °C
Temp. di fusione (@ 1 atm)	-114.3 °C
Densità (@ 20 °C)	0.789 g/cm ³
Tensione di vapore (@ 20 °C)	0.058 atm
Solubilità in acqua	Miscibile in qualunque proporzione
Indicazioni di sicurezza	
Flash point	12 °C
Temp. di autoignizione	425 °C
Limiti di infiammabilità in aria	3.5 % - 15 % vol.
Limiti di esposizione	
TLV – TWA	1000 ppm
TLV – STEL	-
Classificazione secondo il regolamento (CE) 1272:2008	
<i>H225 Liquido e vapori facilmente infiammabili.</i>	
<i>H319 Provoca grave irritazione oculare.</i>	
Simboli di rischio	
 GHS02 GHS07	



L'etanolo appartiene alla famiglia degli alcoli lineari; è caratterizzato da una solubilità infinita in acqua e una tensione di vapore abbastanza alta. Questo comporta una volatilizzazione consistente e emissioni facilmente rilevabili nell'analisi del gas-cromatografo.

La scelta di questo composto è correlata alla sua elevata solubilità in acqua e anche al valore della costante di Henry ($<10^{-3}$), che lo colloca nella categoria dei composti "gas-phase controlled".

I problemi di sicurezza sono principalmente legati alla elevata infiammabilità di questo composto. Essendo però meno volatile dell'acetone, risulta comunque meno pericoloso di questo composto, ma le misure di precauzione da noi adottate sono le stesse per tutti i composti.

3.3.5. Butanolo

BUTANOLO	
Nome IUPAC	1 - butanolo
Nome alternativo	Alcol n-butilico n-butanolo
N° CAS	71 - 36 - 3

Formula bruta	C ₄ H ₁₀ O
Formula di struttura	
Massa molecolare	74.12 uma
Aspetto	Liquido incolore
Proprietà fisiche	
Temp di ebollizione (@ 1 atm)	119 °C
Temp. di fusione (@ 1 atm)	-89 °C
Densità (@ 20 °C)	0.81 g/cm ³
Tensione di vapore (@ 20 °C)	0.066 atm
Solubilità in acqua(@20°C)	77 g/L
Indicazioni di sicurezza	
Flash point	35 °C
Temp. di autoignizione	340 °C
Limiti di infiammabilità in aria	1.4 % - 11.3 % vol.
Limiti di esposizione	
TLV – TWA	100 ppm
TLV – STEL	-
Classificazione secondo il regolamento (CE) 1272:2008	
<i>H226 Liquido e vapori infiammabili.</i> <i>H302 Nocivo se ingerito.</i> <i>H315 Provoca irritazione cutanea.</i> <i>H318 Provoca gravi lesioni oculari.</i> <i>H335 Può irritare le vie respiratorie.</i> <i>H336 Può provocare sonnolenza o vertigini.</i>	
Simboli di rischio	
	
GHS02 GHS05 GHS07	

Il butanolo è un composto chimicamente simile all'etanolo, appartenendo alla medesima famiglia. Il numero di carboni maggiore presenti in questo composto determina però delle differenze, come la minore solubilità e la temperatura di ebollizione più elevata. Dal punto di vista della sicurezza, può essere assimilato all'acetone, sebbene meno volatile; sono state prese le stesse precauzioni adottate per toluene, etanolo e acetone.

3.4. Prove preliminari

3.4.1. Calibrazione rotametri

Al fine di avere risultati precisi, è stato necessario calibrare i due rotametri per avere il corretto valore di velocità del flusso gassoso sotto cappa: infatti, essendo la velocità uno dei parametri più importanti analizzato in questo studio, è necessario minimizzare gli errori legati alla sua misura. Per fare questo, come anticipato, si è usato un flussimetro a bolle. Esso è costituito di un cilindro di risalita per le bolle, create mescolando una piccola quantità di sapone ad acqua; sul fondo di questo strumento sono presenti una pompetta, che consente di formare le bolle dalla miscela acqua-sapone, e un ingresso apposito per il flusso d'aria. Dopo aver collegato tale entrata al compressore mediante un tubo di teflon, si procede alla misurazione del tempo necessario alle bolle per coprire un volume fissato all'interno del cilindro graduato (ossia tra due valori graduati); da ciò, è possibile calcolare la velocità delle stesse e quindi dell'aria mediante le seguenti formule:

$$Q = \frac{\Delta V}{\Delta t} * cost$$

Dove ΔV è il volume che la bolla ha percorso e Δt è il tempo impiegato. Il valore della costante è specifico a seconda dell'unità di misura che si vuole ottenere.



Figura 30: Flussimetro a bolle

Si riportano i risultati delle misure e la retta di calibrazione di entrambi i flussimetri

- Primo flussimetro:
i tre valori di portata scelti per le misurazioni sono 500, 750 e 100 NL/h.

CALIBRAZIONE ROTAMETRO			
Portata nominale [NL/h]	500	750	1000
Portata prova 1 [mL/min]	10859.73	23684.21	29032.26
Portata prova 2 [mL/min]	10909.09	16981.13	23478.26
Portata prova 3 [mL/min]	11320.75	15789.47	36486.49
Portata prova 4 [mL/min]	11707.32	14516.16	25233.64
Portata prova 5 [mL/min]	11538.46	16363.64	31395.35
Portata prova 6 [mL/min]	12442.4	17647.06	28723.4
Portata prova 7 [mL/min]	10909.1	16770.19	29032.26
Portata media [mL/min]	11383.83	17289.53	28235.21
Portata media [L/h]	683.0301	1037.372	1694.112

È stato creato un grafico, quindi, riportando i valori della portata nominale sull'asse delle ascisse e i valori medi delle portate lette con il flussimetro a bolle sull'asse delle ordinate. La correlazione tra i valori era lineare e la retta di calibrazione è stata ottenuta per regressione, con R^2 pari a 0.971. Tale retta ha equazione: $y = 2.0222x - 378.45$

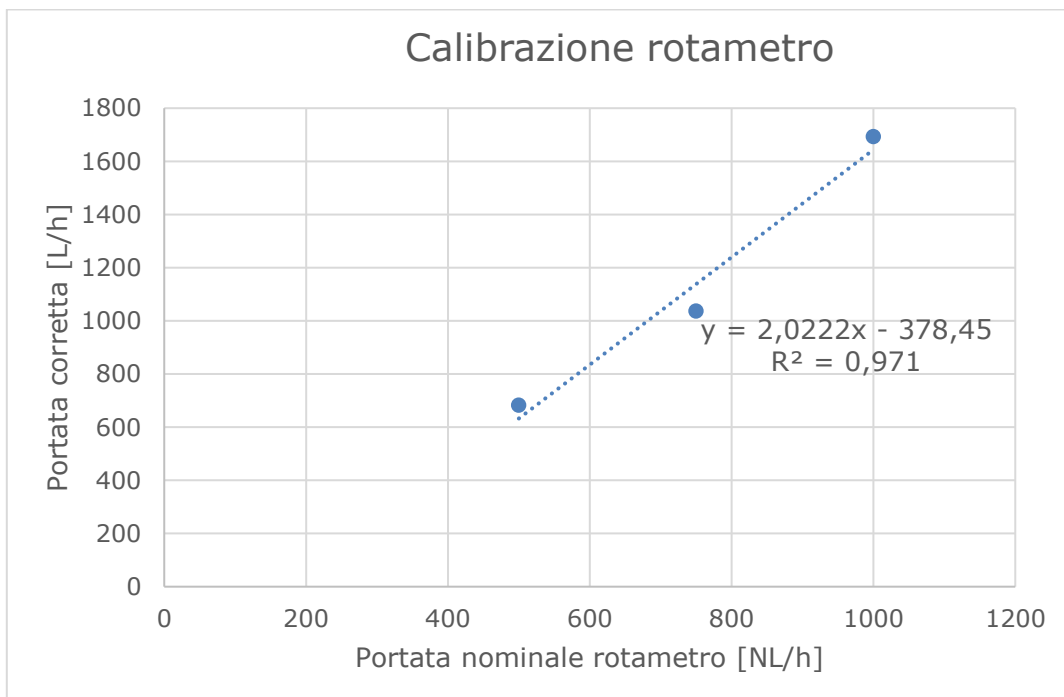


Figura 31: Retta di calibrazione del primo rotametro

- Secondo flussimetro:
i tre valori di portata scelti per le misurazioni sono 15, 22.5 e 30 NL/min.

CALIBRAZIONE ROTAMETRO			
Portata nominale [NL/min]	15	22.5	30
Portata prova 1 [L/h]	663.9344	975.9036	1862.069
Portata prova 2 [L/h]	661.2245	861.7021	1905.882
Portata prova 3 [L/h]	540	1433.628	1951.807
Portata prova 4 [L/h]	689.3617	1400	2025
Portata prova 5 [L/h]	666.6667	1099.237	2531.25
Portata prova 6 [L/h]	648	1210.084	2000
Portata media [L/h]	644.8645	1163.426	2046.001

La procedura risulta essere la stessa descritta in precedenza. La retta di calibrazione ottenuta ha equazione $y = 93,409x - 816,94$ e R^2 di 0.978.

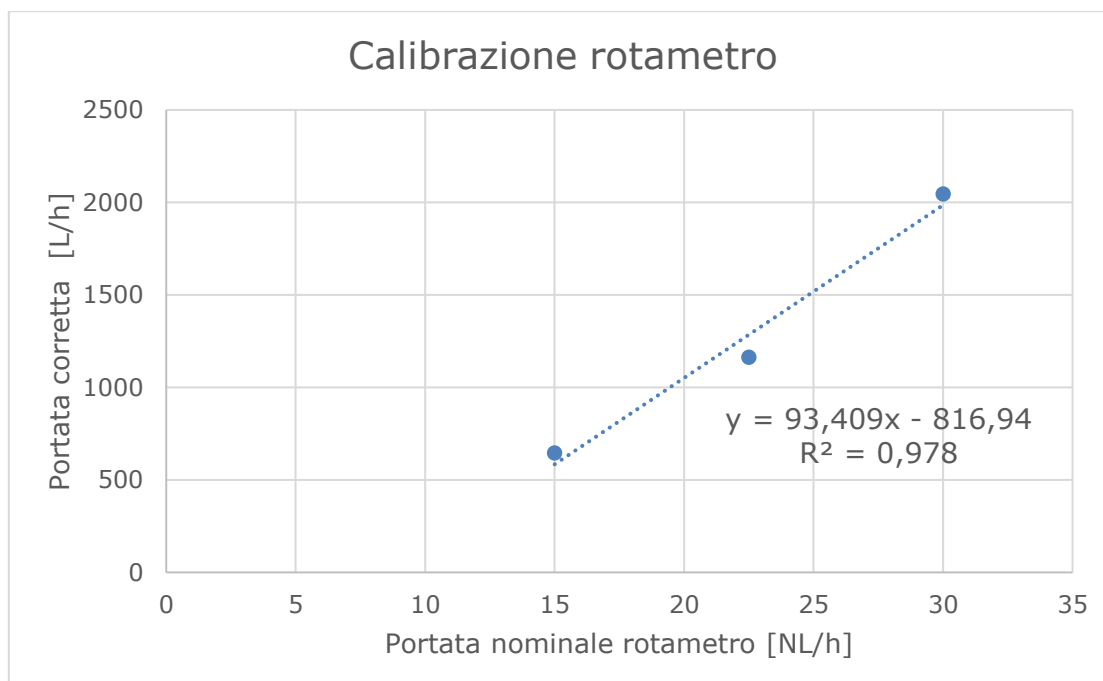


Figura 32: Retta di calibrazione del secondo rotametro

Nella rielaborazione dei dati dei seguenti esperimenti, si sono sostituiti i valori letti dai due flussimetri non tarati con quelli calcolati mediante la specifica retta di calibrazione.

3.4.2. Ottimizzazione dell'analisi al GC

Per ottenere, in fase di analisi, dei picchi sul gascromatografo che siano chiari, ben definiti e quindi la cui area sia facilmente calcolabile, è necessario fornire al gascromatografo un metodo, ossia una rampa termica, che sia differente e ottimizzata per ciascun composto; i parametri da regolare sono temperatura di inizio e fine ciclo, la velocità di aumento della temperatura (espressa in °C/min), anche variabile, e gli intervalli di tempo in cui la temperatura rimane

costante. Il raggiungimento, a fine rampa, di una temperatura elevata, generalmente sopra i 200°C, permette alla colonna di essere pulita sia dal composto desiderato, sia da eventuali impurità che col tempo potrebbero accumularsi. I metodi usati sono stati scelti effettuando diversi tentativi, con i parametri elencati prima modificati, tenendo sempre conto delle proprietà del composto, in cui la più importante è senza dubbio la temperatura d'ebollizione. I metodi usati sono, per ciascun composto, qui riportati in tabella.

- Toluene

Temperatura [°C]	Tempo [min]	Velocità di riscaldamento [°C/min]
40	2	10
100	0	30
180	1	0

- Acetone

Temperatura [°C]	Tempo [min]	Velocità di riscaldamento [°C/min]
45	1	10
100	0	30
120	1	0

- Etanolo

Temperatura [°C]	Tempo [min]	Velocità di riscaldamento [°C/min]
40	2	20
80	0	40
120	0	0

- Butanolo

Temperatura [°C]	Tempo [min]	Velocità di riscaldamento [°C/min]
40	1	10
100	0	50
220	1	0

3.4.3. Rette di calibrazione dei composti

Il risultato di un'analisi ad un gascromatografo è un cromatogramma i cui picchi corrispondono alle diverse sostanze presenti nel campione. L'integrale di questi picchi, ovvero l'area sottesa tra essi e la linea di base dello strumento (ossia la linea in assenza di composti) è correlata alla concentrazione della specie. Tuttavia, la risposta della macchina è un valore espresso in mV*s, la cui utilità è abbastanza limitata, se non convertito in un'unità di concentrazione (ppm o kg/m³ sono le unità di misura utilizzate da noi). Questa correlazione è espressa da una retta di calibrazione, che viene costruita analizzando campioni a concentrazione nota e quindi correlando l'area sottesa ai picchi con tale valore di concentrazione. I valori di concentrazione noti sono ottenuti seguendo per ogni composto le seguenti procedure. Si sono create in laboratorio delle soluzioni liquide binarie acqua-composto le cui concentrazioni sono note e decrescenti: esse sono poi state poste in provette dotate di setto poroso, adatto per il prelievo, e quindi in stufa a temperatura nota per qualche ora, al fine di raggiungere l'equilibrio liquido-vapore all'interno della vial in cui sono contenute. In questo modo, la concentrazione in fase vapore può essere calcolata sfruttando la termodinamica, ovvero l'equazione VLE nella forma

$$P * y = P_{sat}(T) * x * \gamma(T, P, x)$$

avvalendosi delle ipotesi di gas perfetto e correzione di Poynting trascurabile. P è la pressione del sistema, cioè quella atmosferica, y è la frazione molare del composto in fase gassosa e corrisponde alla nostra incognita, x è la frazione molare del composto in fase liquida. La pressione di vapore ($P_{sat}(T)$) è stata calcolata utilizzando l'equazione di Antoine, utilizzando i parametri specifici di ciascun composto:

$$\log_{10}(P_{sat}(T)) = \left(A - \frac{B}{T + C} \right)$$

La temperatura è espressa in K, mentre la pressione di vapore è espressa in bar. La procedura per il calcolo del coefficiente di attività γ verrà descritta dettagliatamente in seguito. L'equazione ci permette di ricavare facilmente il valore di frazione molare del composto in fase gas.

Con la siringa da gas si è proceduto a prelevare un quantitativo prefissato di volume gassoso, che si è iniettato prontamente nel gas cromatografo. Dai vari cromatogrammi, si sono ricavate le corrispettive aree; i valori ottenuti in mV*s sono quindi stati correlati al corrispettivo valore in ppm noto. I risultati sono quindi riportati su un grafico (mV*s-ppm) e dalla loro regressione lineare si ricava la retta di calibrazione. I valori di riferimento usati sono quelli che sono più rappresentativi dei valori di concentrazione attesi dalle prove, permettendo di così avere rette che siano il più precise possibile nel caso in studio.

Si riportano, per ciascun composto, le rette di calibrazione, con le rispettive equazioni caratteristiche e i valori dei singoli punti del grafico.

TOLUENE

La soluzione di partenza ha un rapporto volumetrico toluene/acqua pari a 350 μ L/L_{H2O}. Le soluzioni, che abbiamo analizzato all'equilibrio, hanno concentrazioni nel liquido molto basse, fino al 0.26% della soluzione di partenza. In previsione di emissioni molto basse, i valori della concentrazione sono espressi nell'ordine dei ppb nel grafico della retta.

Le provette con le soluzioni a diversa concentrazione sono state mantenute in stufa a una temperatura di 30°C per 4 ore. Di seguito i valori di concentrazione riscontrati.

% soluzione iniziale	A [mV*s]	C _{equilibrio} [ppb]
100		3003,231
50	861,648	1501,66
16,67	551,088	500,6634
8,33	309,3575	250,1827
4,16	176,7974	124,9415
2,08	82,6685	62,47083
1,04	25,47833	31,23544
0,52	10,489	15,61772
0,26	4,729	7,808863

Da questi si è ottenuta una retta di calibrazione con equazione $y = 0,7658x + 4,2485$ e R^2 di 0.9909.

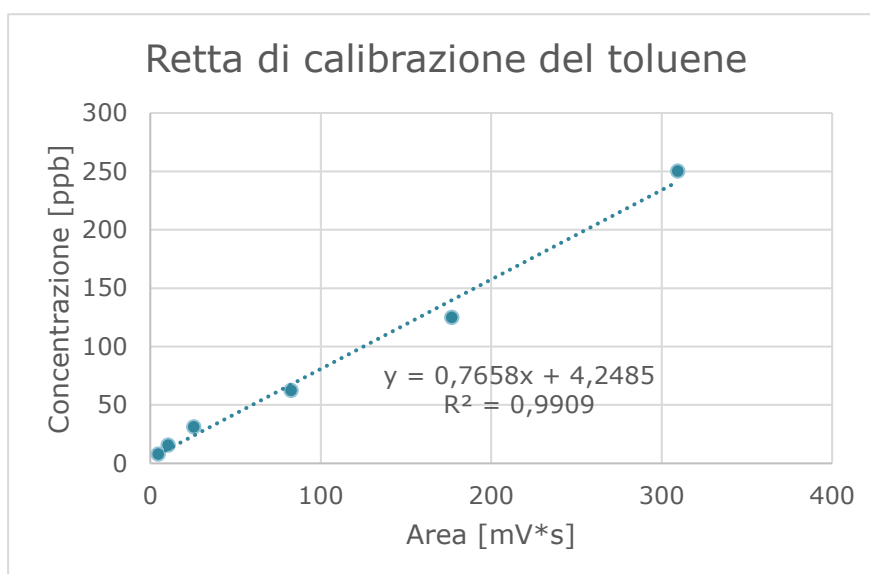


Figura 33: Retta di calibrazione per il toluene

ETANOLO

Per il caso dell'etanolo, si sono usate due diverse rette di calibrazione a seconda del valore della concentrazione della soluzione usata. In entrambi i casi, le modalità seguite per la preparazione delle vials e il raggiungimento dell'equilibrio sono state le stesse: la soluzione di partenza ha rapporto volumetrico composto/acqua di 50mL/L_{H2O}. Le vials a diversa concentrazione sono state inserite in stufa a 70°C per un tempo pari a 2 ore, seguendo un procedimento simile a quello descritto nell'articolo di Banat et al. (2000).

La distinzione nelle due rette di calibrazione è stata effettuata scegliendo un diverso range di concentrazione a seconda delle emissioni previste:

- soluzione di etanolo con rapporto 50mL/L_{H2O}: lavorando con concentrazioni più basse, per la costruzione della retta si sono scelte le soluzioni con una percentuale più bassa della soluzione di partenza, nel range dal 16% circa al 1%.

% soluzione iniziale	A [mV*s]	C _{equilibrio} [ppm]
16,70	327,2585	8681,644
8	172,9243	4343,796
2	29,198	1043,947
1	20,86075	522,0541

La retta di calibrazione ottenuta ha equazione $y = 25,983x + 73,641$ e R^2 pari a 0.9973.

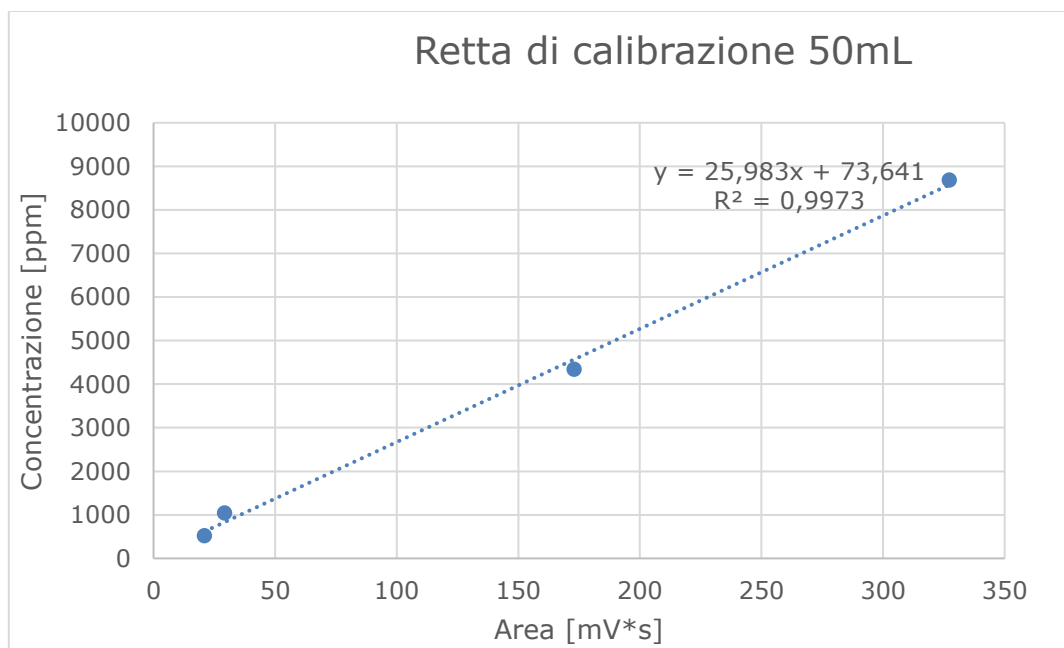


Figura 34: Retta di calibrazione per l'etanolo (basse concentrazioni)

- soluzione di etanolo con rapporto 500mL/L_{H2O}: in previsione di valori maggiori di concentrazioni in uscita, il range di percentuali comprendeva valori più elevati, dal 100% al 2% della concentrazione iniziale.

% concentrazione iniziale	A [mV*s]	C_{equilibrio}[ppm]
100	1618,216	51419,7
75	1013,081	38711,9
50	720,9265	25906,77
16,70	327,2585	8681,644
8	172,9243	4343,796
2	29,198	1043,947

La retta di calibrazione di equazione $y = 33,803x - 183,76$ ha R² di 0,9805.

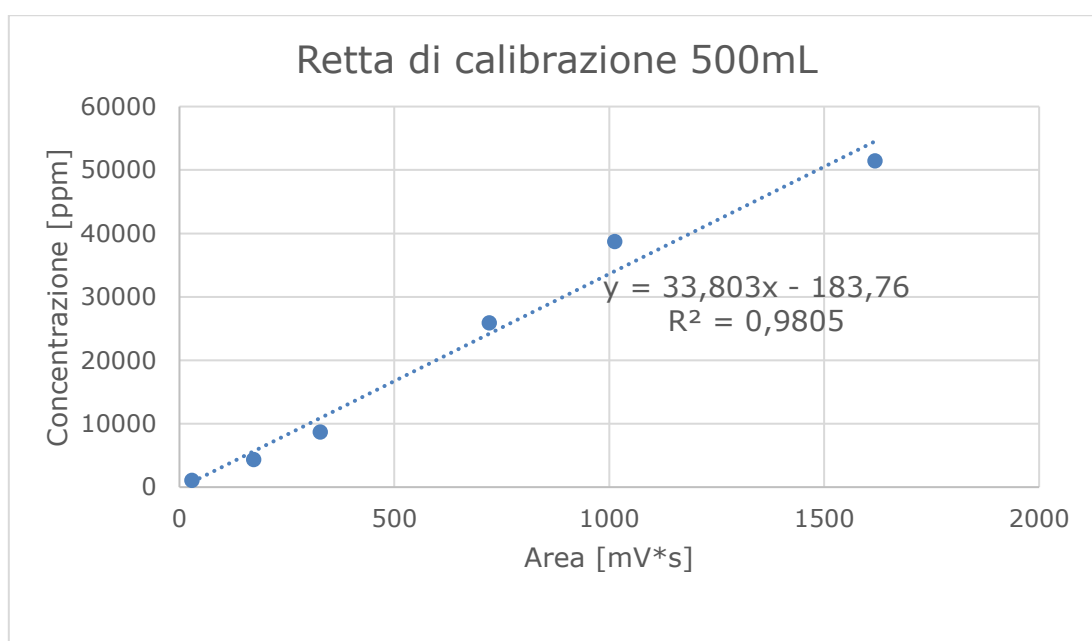


Figura 35: Retta di calibrazione per l'etanolo (alte concentrazioni)

BUTANOLO

La soluzione di partenza per la realizzazione delle vials ha un rapporto volumetrico butanolo/acqua pari a 50mL/L_{H2O}. tutte le provette, a diversa concentrazione, sono state inserite in stufa a 40°C per 40 min, secondo le informazioni ricavate dall'articolo di Gupta et al. (2000).

Anche per questo composto, per le prove di laboratorio, sono state utilizzate due soluzioni a diversa concentrazione e di conseguenza si è resa necessaria la realizzazione di due diverse rette:

- soluzione di butanolo con rapporto 5mL/L_{H2O}: lavorando a concentrazioni molto basse, le provette utilizzate sono quelle a più bassa percentuale di

soluzione iniziale; il range incluso va dal 4% al 1%. Di seguito sono riportati i risultati

% concentrazione iniziale	A [mV*s]	C_{equilibrio} [ppm]
4	53,9975	241,4713
2	43,129	120,7594
1	9,491	60,38567

È stata ottenuta una retta di calibrazione con equazione $y = 3,5296x + 15,433$, con R^2 di 0.789.

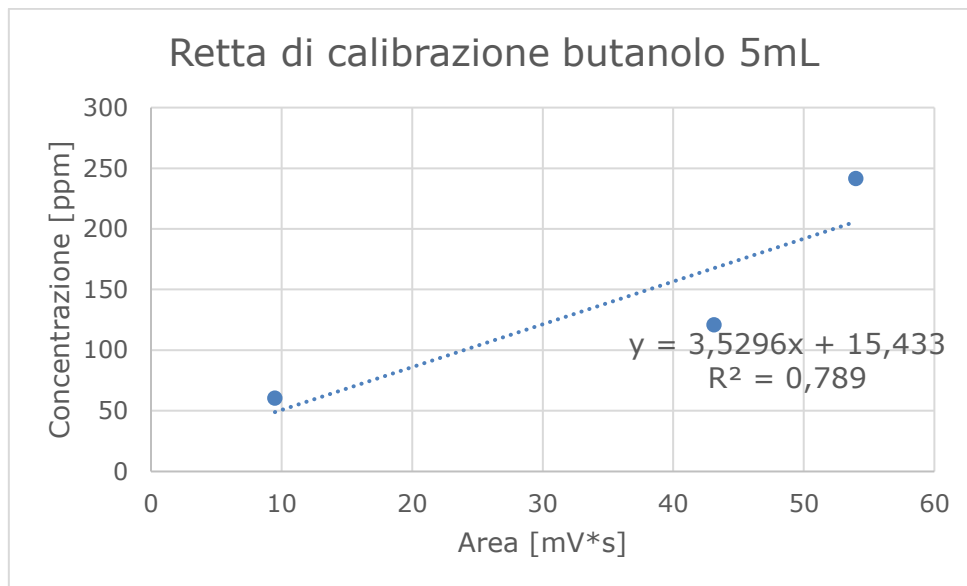


Figura 36: Retta di calibrazione per il butanolo (basse concentrazioni)

Questa retta di calibrazione è stata usata anche per la soluzione a rapporto volumetrico 50mL/L_{H2O}, quando si sono effettuate le prove a temperatura del liquido più bassa (10°C), avendo emissioni molto basse.

- soluzione di butanolo con rapporto 50mL/L_{H2O}: il range di lavoro risulta più ampio lavorando con soluzioni aventi percentuali a partire dal 50% al 1% della soluzione di partenza.

% concentrazione iniziale	A [mV*s]	C_{equilibrio} [ppm]
50	502,017	3004,78
25	277,2475	1506,081
16,67	193,034	1005,078
8	92,1775	482,7525
4	53,9975	241,4713
2	43,129	120,7594
1	9,491	60,38567

La retta di calibrazione ha equazione $y = 6,041x - 93,324$, con R^2 di 0.9961.

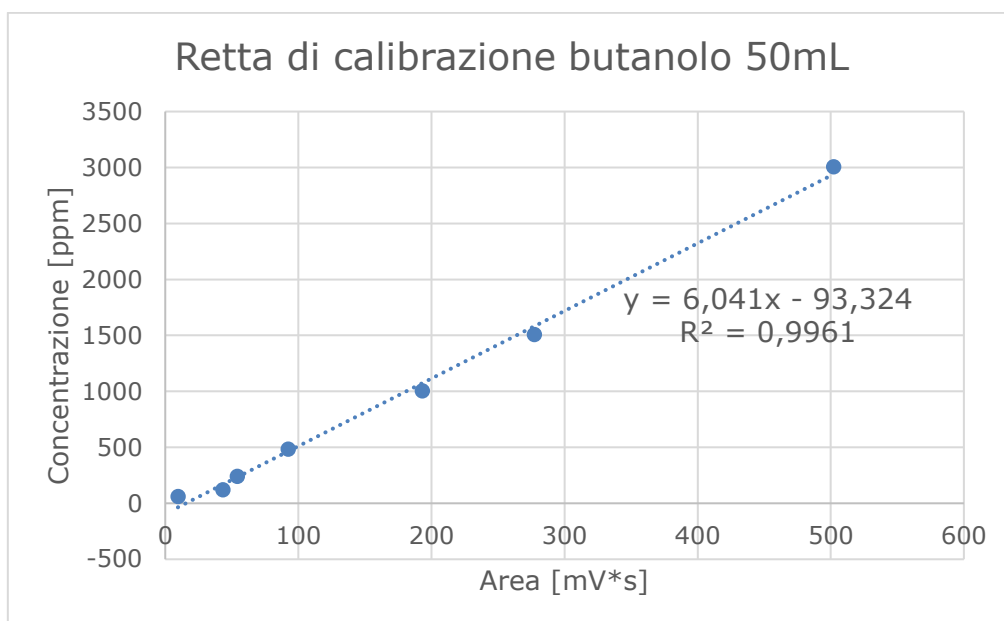


Figura 37: Retta di calibrazione per il butanolo (alte concentrazioni)

ACETONE

Anche qui, si sono dovute realizzare più rette di calibrazione a seconda della concentrazione di composto nella soluzione utilizzata nelle prove.

La soluzione di partenza per la preparazione delle provette è sempre stata la medesima, con un rapporto volumetrico di 50mL/L_{H2O}. La procedura per il raggiungimento dell'equilibrio liquido-vapore è stata ricavata dall'articolo di Benkelberg et al. (1995): le vials sono state mantenute in stufa a temperatura costante (21°C) per un tempo pari a 45 minuti.

La distinzione nelle rette di calibrazione è stata effettuata scegliendo un diverso range di concentrazione a seconda delle emissioni previste:

- soluzione acetone con rapporto 50mL/L_{H2O}: le provette a varie concentrazioni coprono un range di percentuale della soluzione iniziale, che va dal 16% al 0.46%. Di seguito i risultati:

% soluzione iniziale	Area [mV*s]	C _{equilibrio} [ppm]
16,67	211,6725	3944,244
10	140,3277	2374,221
8,33	100,4255	1980,72
4,16	54,689	992,2637
2,08	38,64667	496,9053
1,04	14,39367	248,1608
0,46	6,872333	110,0575

La retta di calibrazione utilizzata nelle prove ha equazione $y = 18,654x - 61,547$, con R^2 di 0.9918.

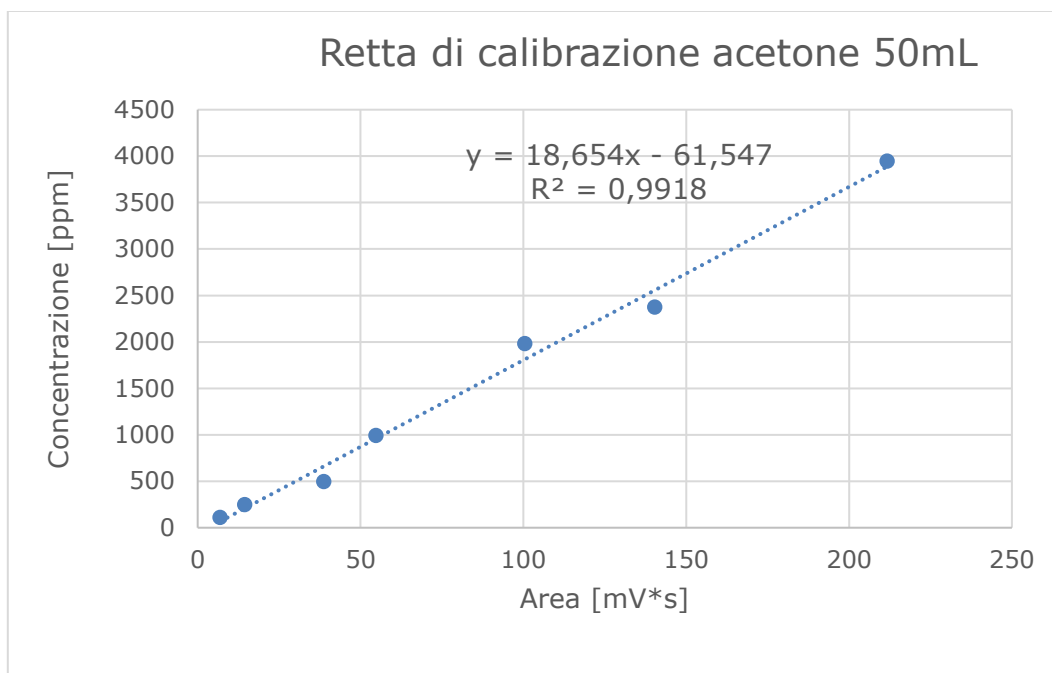


Figura 38: Retta di calibrazione per l'acetone (basse concentrazioni)

- soluzioni acetone con rapporto 500mL/L_{H2O} e 250mL/L_{H2O}: in questo caso, benché la concentrazione in soluzione fosse diversa, è stato possibile utilizzare la medesima retta, lavorando in un range di percentuale dal 100% al 0.46%.

% soluzione iniziale	A [mV*s]	C_{equilibrio} [ppm]
100	912,3695	22253,94
50	454,4597	11534,93
25	255,028	5870,388
16,67	211,6725	3944,244
10	140,3277	2374,221
8,33	100,4255	1980,72
4,16	54,689	992,2637
2,08	38,64667	496,9053
1,04	14,39367	248,1608
0,46	6,872333	110,0575

Dai risultati si ottiene una retta di calibrazione con equazione $y = 24,973x - 485,78$ e R^2 di 0.9956.

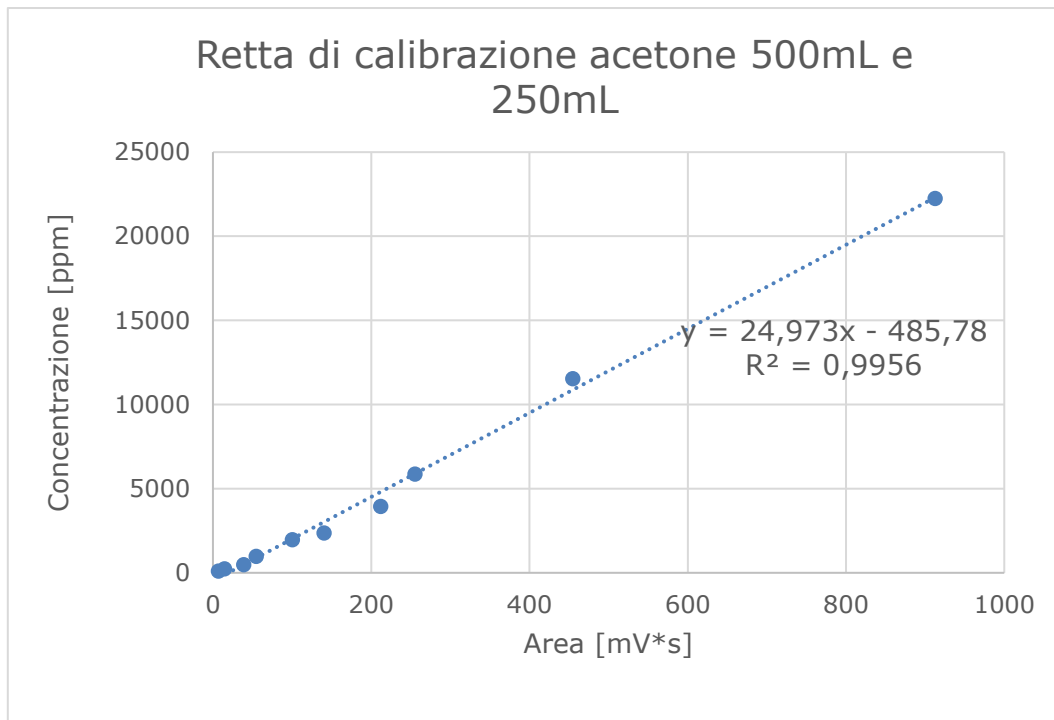


Figura 39: Retta di calibrazione per l'acetone (alte concentrazioni)

- acetone puro: per questo composto è stata utilizzata la medesima retta di calibrazione utilizzata per le soluzioni a concentrazione più elevata.

3.4.4. Realizzazione del sistema di umidificazione e misurazione dell'umidità del flusso d'aria

Nel corso dell'attività di laboratorio, si è deciso di analizzare il fenomeno di evaporazione dei diversi composti sia in condizioni di aria secca che in condizione di aria umida. Si è reso quindi necessario effettuare delle prove di misurazione dell'umidità del flusso d'aria uscente dal compressore e la realizzazione di un sistema di umidificazione dell'aria.

La prima analisi effettuata è stata verificare che effettivamente il flusso uscente dal compressore avesse un'umidità sufficientemente bassa da poter essere considerata secca: il valore rilevato è pari a 3,8%, che abbiamo considerato adatto per parlare di aria "secca".

Per quanto riguarda la realizzazione di un flusso di aria, come già affermato, è stata necessaria la realizzazione di un sistema di umidificazione dell'aria, con lo scopo di ottenere all'uscita di questo un flusso d'aria con un valore di umidità maggiore del 90%. Si è utilizzato una tanica di materiale plastico, con una capacità pari a 5L; nel tappo, si sono effettuati due fori, con un diametro sufficiente a incastrare un tubo di teflon di 8 mm. Quindi, si è proceduto nel fissaggio di tali tubi, differenziando tra il flusso di entrata e quello di uscita;

tale accorgimento è stato necessario poiché il tubo in entrata è stato appositamente modificato per favorire l'umidificazione della portata di aria: lungo la parte del tubo che sarebbe stato immerso in acqua sono stati praticati dei fori da cui l'aria può gorgogliare attraverso il volume di acqua contenuto nel sistema, generando scambi massivi molto rapidi e consistenti. Il tubo in uscita al contrario non ha subito modifiche; l'unico accorgimento preso è stato quello di evitare che la parte inserita all'interno del contenitore fosse immersa in acqua. Il tappo contenente i tubi, è stato opportunamente sigillato, così da evitare significanti fuoriuscite di aria.

Il flusso uscente di aria è stato analizzato con la sonda igrometro, così anche da verificare il funzionamento corretto del sistema: il valore di umidità letto dallo strumento risulta pari al 98%, limite massimo dello strumento. Si parlerà di tale flusso d'aria come aria "umida".

I problemi che sono sorti durante l'utilizzo di questo sistema verranno discussi in seguito nella sezione dedicata alle prove con il flusso di aria umida.



Figura 40: Il sistema di umidificazione realizzato

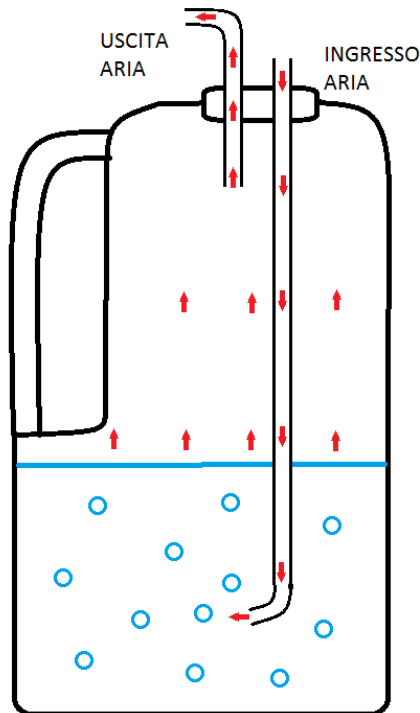


Figura 41: Schema del sistema di umidificazione

3.5. Svolgimento delle prove

3.5.1. Prove con acqua

Le prove di evaporazione dell'acqua sotto cappa sono state svolte tra novembre 2016 e gennaio 2017, presso il Politecnico di Milano. Non è stato necessario utilizzare il gascromatografo, che comunque non è in grado di rilevare l'acqua, ma bensì una bilancia da laboratorio sufficientemente grande da sostenere la Wind Tunnel. Le modalità di analisi dell'evaporazione, infatti, sono diverse da quelle dei successivi composti: in questo caso, l'evaporazione viene misurata attraverso la differenza di peso tra il valore acquisito a inizio prova e quello registrato al termine, dopo un periodo di tempo adeguato per ogni portata di aria.

La vaschetta interna è stata riempita fino all'orlo di acqua di rubinetto con un volume pari a 5,2L. Questa scelta è stata presa così da assicurare un flusso laminare all'interno della cappa e minimizzare le complicazioni fluidodinamiche che potrebbero sorgere se ci fosse un dislivello nel flusso d'aria, come vortici, velocità non completamente orizzontale e turbolenze, in grado di influenzare i fenomeni di scambio. La vaschetta è stata posta sulla bilancia e accuratamente coperta dalla cappa; tutti i raccordi, gli spigoli e le fessure nell'apparato sperimentale sono state sigillati con apposito nastro adesivo, per minimizzare

le perdite di acqua non previste che influenzerebbero il risultato della prova. Il flusso d'aria proveniente dal compressore è stato collegato quindi alla cappa tramite un tubo di teflon, passando prima attraverso il rotametro così da registrare correttamente la portata d'aria. L'estremità terminale è stata lasciata libera e l'aria in uscita è stata scaricata direttamente in laboratorio, trattandosi semplicemente di aria umida.

Il flusso d'aria è stato mantenuto per tempi solitamente superiori alle 24 ore, specialmente per le prove a bassa portata d'aria, che presentano un'evaporazione più limitata.

Il valore di acqua evaporata, come già detto, è stato letto direttamente sulla bilancia come differenza di massa tra il sistema nello stato iniziale e finale. A completamento delle misure sperimentali, è sempre stata registrata la temperatura del laboratorio, sia all'inizio che alla fine della prova.

Il valore di differenza di massa è stato diviso per la durata della prova al fine di calcolare l'ER (Emission Rate), espressa come kg/s e conseguentemente la concentrazione d'acqua nell'aria in uscita dalla cappa, in funzione della velocità.

3.5.2. Prove evaporative dei composti con aria secca

Questo tipo di prove è stato effettuato in un periodo di tempo che va da febbraio a luglio 2017. Lo scopo è misurare il valore di concentrazione del composto (toluene, acetone, etanolo e n-butanolo) nell'aria in uscita dalla Wind Tunnel. Il sistema sperimentale è lo stesso per tutti e quattro i composti, mentre particolari accorgimenti sono stati necessari per ciascuno, come verrà discusso in seguito.

La soluzione acqua-composto è stata preparata in un becher mescolato da un agitatore magnetico sotto cappa, con il fine di ottenere una soluzione senza smiscelamento di fase (particolarmente critico il caso del toluene). La soluzione (5,2 litri) è poi stata con molta attenzione travasata nella vaschetta, posizionata sul bancone di laboratorio e chiusa dalla cappa. In uscita è stato montato il tubo di polietilene, il cui scopo è stato descritto in precedenza, la cui estremità libera era posizionata sotto la cappa aspirata per ragioni di sicurezza. L'allacciamento tra Wind Tunnel e tubo è stato ogni volta chiuso con nastro isolante, assicurando perdite minime di composto

Il tubo di teflon derivante dal compressore è stato collegato al rotametro, permettendo la regolazione del flusso d'aria, prima di essere inserito

nell'apposito incastro della Wind Tunnel. La configurazione finale è illustrata in figura.



Figura 42: Apparato sperimentale (1)



Figura 43: Apparato sperimentale (2)

Il campionamento è stato effettuato sfruttando una pompa da vuoto: il bag è stato posizionato nella pompa, mantenendo il tubo di teflon libero, che poi è stato collegato al punto di prelievo.



Figura 44: Prelievo del campione

L'aspirazione è stata mantenuta a bassa prevalenza, soprattutto nelle prove a velocità minore, per minimizzare i fenomeni di disturbo fluidodinamico all'interno della Wind Tunnel, portando a tempi di prelievo di circa 30 secondi. In seguito, i bag sono stati immediatamente chiusi e analizzati in tempi rapidi, solitamente non superiori all'ora. L'analisi è stata svolta bucando il bag con la siringa da gas, prelevando 200 μ l e iniettandoli immediatamente nel gascromatografo. Ciascun bag è stato analizzato una volta sola.

Per minimizzare fenomeni di impoverimento della soluzione per evaporazione eccessiva del composto, si è proceduto ad effettuare prima le prove a bassa

velocità, aumentandola poi verso i valori maggiori, seguendo le modalità adottate da Parker (2010). Per ciascuna velocità, si è aspettato un tempo tale che permettesse di raggiungere una situazione di stazionarietà fluidodinamica, pari, nel nostro studio, a 9 ricambi completi d'aria; allo scadere di esse, sono stati prelevati, per ciascuna velocità, 3 campioni, prima di regolare il rotametro sulla portata successiva. Generalmente, è stata usata la stessa soluzione per tutte le velocità, essendo il tempo totale della prova inferiore a mezz'ora.

Diverso il discorso nel caso del toluene: è stato necessario cambiare la soluzione più frequentemente, sia perché, essendo a concentrazione minore, l'impoverimento era in percentuale più alto, sia perché, data la sua bassa solubilità, era facilmente soggetto a smiscelazione, con affioramento superficiale. Tutti questi fattori, uniti alla difficoltà di avere precisione nella

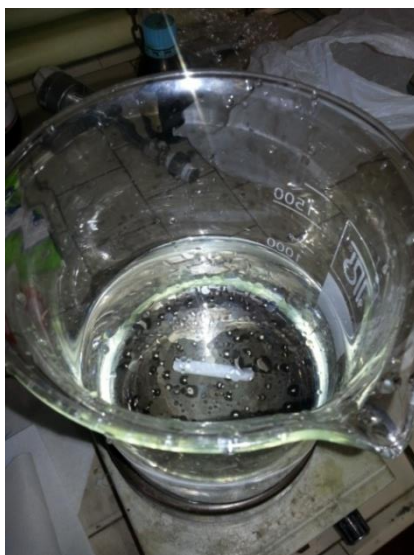


Figura 45: Toluene smiscelato in acqua

preparazione della soluzione, per le basse concentrazioni, ha portato ad avere notevoli errori e dispersione nelle analisi con il toluene, forse tali da pregiudicarne la validità (per maggiori dettagli, si veda la parte di risultati).

Anche il butanolo presenta un limite di solubilità (anche se sensibilmente più alto del toluene): tuttavia, è stato sufficiente fornire tempi di agitazione maggiori per evitare fenomeni di rottura della soluzione. Non è stato però possibile lavorare a concentrazioni molto elevate, proprio per queste ragioni.

Etanolo e acetone, invece, non hanno dato nessun problema in fase di miscelamento, se non lo sviluppo di calore di miscelazione, soprattutto ad alte concentrazioni: per evitare errori nelle prove, la soluzione è stata quindi fatta raffreddare quanto necessario, prima di essere versata nella vaschetta (essendo queste prove condotte a temperatura ambiente).

Ciascuna prova ad una certa velocità è stata ripetuta almeno tre volte: mentre le prove ad alta velocità hanno avuto raramente problemi di dispersione, è stato talvolta necessario ripetere più volte le prove a basse velocità, come verrà chiarito meglio nella sezione dei risultati.

A verifica della bontà del metodo sperimentale, sono state effettuate le prove, con la stessa procedura, anche con acetone puro: infatti, precedenti tesi (come quella di Marco Ferrari, cui questa tesi è direttamente collegata come prosieguo) avevano già compiuto analisi analoghe, permettendo quindi un confronto diretto dei risultati, nonché della correttezza della metodologia utilizzata. Queste prove sono state caratterizzate da una maggior semplicità in fase sperimentale, non essendoci i problemi di preparazione della soluzione e di impoverimento della stessa nel corso degli esperimenti, oltre che complicazioni minori dal punto di vista teorico.

3.5.3. Prove evaporative dei composti con aria umida

In contemporanea alle prove con aria secca, sono anche state realizzate prove con la portata d'aria ad umidità elevata (>90%). L'apparato sperimentale descritto in precedenza è stato utilizzato, quasi immutato, anche in queste prove: la differenza risiede nell'inserimento, a valle del rotametro e a monte della Wind Tunnel, del sistema di umidificazione appositamente realizzato.

I problemi di questo sistema sono da ricercare nelle perdite di carico introdotte: per ovviare a questo e avere velocità controllate all'interno della Wind Tunnel, si sono misurati i valori di una portata nota d'aria, regolata in precedenza, mettendo in coda all'umidificatore il rotametro. Questa soluzione non è stata usata in fase sperimentale perché avrebbe portato ad un accumulo d'acqua all'interno del rotametro. Confrontando i valori del rotametro con e senza l'umidificatore, si è riusciti a calcolare le portate da adottare, leggermente più alte, per mantenere all'interno della cappa le stesse velocità del caso con aria secca.

Non è stato possibile tuttavia raggiungere le velocità più elevate per problemi di tenuta dell'umidificatore: a portate eccessive, il sistema va in pressione e, per ovviare, si creano sfiati dal tappo che pregiudicano i valori di portata in uscita dall'umidificatore. Si è quindi deciso di non effettuare le prove a velocità elevate, limitandosi a quelle medio-basse.

Questo tipo di prove sono state effettuate per quasi tutti i composti, ottenendo per la maggior parte risultati simili che verranno discussi in seguito.



Figura 46: Apparato sperimentale con sistema di umidificazione

3.5.4. Prove evaporative dei composti a temperature variabili

Le prove descritte in precedenza sono state realizzate alla temperatura del laboratorio, sia per quanto riguarda l'aria che il liquido. Da tenere conto è il periodo molto lungo di tempo in cui abbiamo effettuato le prove: lavorando sia durante i mesi primaverili, in cui la temperatura ambiente era intorno ai 20°C, che durante i mesi estivi, in cui la temperatura media registrata era di 30°C. Di conseguenza, i risultati da noi ottenuti potevano essere significativamente diversi proprio a causa di questa differenza di temperatura. Questo ha portato alla decisione di analizzare l'influenza che questo parametro ha sull'evaporazione dei composti, effettuando prove a temperature diverse, in un range rappresentativo delle condizioni in campo. Per poter osservare l'effetto della temperatura, è stato necessario scaldare o raffreddare sia l'aria che il liquido. Per quanto riguarda il flusso d'aria, la sua temperatura è stata variata immergendo il tubo di teflon in prossimità della Wind Tunnel in un bagno di acqua e ghiaccio (per le prove fredde) o acqua calda (per le prove calde), contenuti in un secchio. Il tubo, arrotolato all'interno di esso a forma di serpentina, offre fenomeni di scambio tali da permettere di raggiungere temperature significativamente differenti da quella in ingresso.

Talvolta, questo non è stato necessario, in quanto è stato sufficiente aspettare che la temperatura del laboratorio fosse quella desiderata, sfruttando quindi l'escursione termica annuale. In ogni caso, la temperatura è sempre stata misurata con lo strumento di misura multifunzione AMI 300, provvisto di sonda termometro.

La temperatura del liquido invece è stata variata in diversi modi: per ottenere temperature fredde, la soluzione è stata preparata in anticipo e posta in frigorifero per diverse ore, permettendo di raggiungere le temperature desiderate nelle prove. Il riscaldamento è stato invece fornito in due modi, a

seconda del caso: quando possibile, si è sfruttato il calore di miscelazione, sempre presente, non lasciando tempo alla soluzione di raffreddare; quando esso è stato trascurabile, o non sufficiente a raggiungere le temperature più elevate, l'acqua distillata nella preparazione della soluzione è stata (parzialmente) riscaldata in un bollitore elettrico prima di essere mescolata. Anche in questo caso, qualunque il metodo utilizzato, la temperatura è stata accuratamente misurata con un termometro a mercurio, prima di iniziare le prove.

Le prove sono state eseguite con lo stesso metodo illustrato in precedenza. Si è notato che, durante gli esperimenti, la temperatura del liquido non è costante, ma tende a tornare verso il valore ambiente: tuttavia, le differenze di temperatura tra inizio e fine prove non hanno mai superato i 4°C. I valori riportati sono quindi indicativi, con questo margine di errore (solitamente, il valore riportato è la media tra i due valori misurati).

4. RISULTATI

Come esposto in precedenza, non sono molti i modelli disponibili per lo studio del fenomeno di volatilizzazione all'interno della Wind Tunnel. Infatti, questo risulta essere un fenomeno con un elevato grado di difficoltà e i parametri che vanno ad influenzarlo sono molti; un altro aspetto di cui tenere conto è che tali fattori hanno un peso relativo diverso tra loro e strettamente dipendente dalle condizioni sperimentali. I fattori che noi abbiamo identificato durante lo svolgimento delle prove e che riteniamo essere i più significativi sono la velocità del flusso d'aria, la temperatura del liquido e l'umidità relativa della corrente di aria che lambisce la superficie.

Anche in letteratura è possibile identificare diversi studi che tengono di questi parametri, a riprova della loro importanza, ma ancora non è stata sviluppata una teoria unificante, che quindi ne tenga conto nella loro totalità.

4.1. Calcolo delle linee teoriche

Prima di procedere nella discussione dei risultati, è utile specificare come sono state calcolate gli andamenti della concentrazione che sono stati calcolati su base teorica. Esse sono presenti nei grafici che riguardano sia i composti puri (acqua e acetone) che in quelli dei composti in soluzione alla temperatura di

20°C circa. Nelle prove a temperature diverse e con aria umida non sono riportate in quanto non utili per ciò che si voleva studiare.

Il modello per queste linee è stato ricavato da Lucernoni et al. (2017), che è stato modellato sulla medesima Wind Tunnel da noi utilizzata, ma comunque applicabile a qualunque strumentazione simile. La base per il calcolo della concentrazione in uscita è la scrittura del bilancio massivo sull'apparecchiatura, con l'ipotesi di condizioni stazionarie.

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

□ Dove Q è il flusso di aria neutra insufflato sulla superficie nella Wind Tunnel [m³/s]; C_{out} è la concentrazione del composto emesso all'uscita [mol/m³]; C_{in} è la concentrazione del composto emesso all'ingresso [mol/m³], che è nullo nel caso di aria neutra; C_i è la concentrazione all'interfaccia liquido-vapore [mol/m³]; K_{c,ave} è il coefficiente di trasporto massivo convettivo, mediato sulla lunghezza caratteristica di scambio [m/s]; A è l'area di base della Wind Tunnel [m²]. C_B è la concentrazione del composto emesso nel bulk della fase gassosa all'interno della cappa [mol/m³], che viene assunta come pari al 50% della concentrazione di uscita, essendo essa la media tra la concentrazione in entrata e quella in uscita:

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

L'espressione per la concentrazione in uscita, che verrà quindi riportata nei grafici, risulta:

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

Il valore del coefficiente di trasporto massivo viene calcolato a partire della singola superficie emissiva, con la seguente formula:

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

in cui: D_i = diffusività in aria del composto considerato [m²/s]; L_{WT} = lunghezza della Wind Tunnel [m]; ν = viscosità cinematica dell'aria [m²/s]; v_{WT} = velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel [m/s].

La concentrazione all'interfaccia è calcolata con la seguente formula:

$$C_i = \frac{P_{sat}(T_{liq})}{R * T_{liq}} * \gamma_i * x_i$$

dove P_{sat} è la pressione di saturazione del composto [Pa], calcolata con l'equazione di Antoine; R è la costante universale dei gas [J/mol/K]; T_{liq} è la temperatura del liquido [K]; x_i è la frazione molare di composto in fase liquida [-]; γ_i è il coefficiente di attività del composto in soluzione,

Per il calcolo del coefficiente d'attività si è fatto ricorso sia alle equazioni di Margules che di Van Laar; infatti, nel caso delle miscele binarie di composti dalla dimensione e polarità comparabile, il modello di Margules predice con discreta approssimazione il valore corretto (Poling et al., 2001; Perry, 2008); inoltre, a ulteriore conferma di ciò, il valore ottenuto con il modello di Van Laar è risultato molto simile, alle varie concentrazioni. Il limite principale di questi modelli è infatti l'impossibilità di prevedere il valore corretto in soluzioni con forte differenza di polarità (come ad esempio alcoli in idrocarburi). Nel caso del butanolo, il valore utilizzato è la media il valore di Margules e quello di Van Laar, essendo questo l'unico caso in cui erano significativamente diversi.

La concentrazione in uscita calcolata teoricamente con questo approccio sarà confrontata alla concentrazione misurata da noi in uscita alla Wind Tunnel, con il gascromatografo.

Di seguito si riportano una tabella riassuntiva che riporta i composti da noi studiati con le loro caratteristiche maggiormente significative (Perry, 2008) e quindi i risultati delle prove da noi effettuate

Composto	Acetone	Etanolo	n-butanolo	Toluene
Formula	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ H ₂ CH ₂ OH	C ₆ H ₅ CH ₃
PM [g/mol]	58.1	46.07	74.12	92.14
Tfus[°C]	-94	-114.3	-89	-95
Teb [°C]	56	78	119	110.6
Solubilità a 20°C [g/L]	infinita	infinita	77	0.52
Diffusività in aria a 20°C [m ² /s]	1.09E-05	1.15E-05	8.00E-06	8.70E-06
Densità a 20°C [g/L]	790	789	810	870

4.2. Prove con il toluene

Come precedente affermato, il toluene apparterebbe alla classe dei composti "liquid - phase controlled", usando come discriminante la costante di Henry; tale affermazione implica una volatilizzazione del composto indipendente dalla velocità del flusso di aria: di conseguenza, la concentrazione misurata nelle prove a diversa velocità avrebbe dovuto rimanere invariata, mentre il valore del ER sarebbe dovuto aumentare linearmente con la velocità.

Le prove con il toluene sono state segnate da notevoli difficoltà dal punto di vista sperimentale, che hanno portato a notevoli incertezze nei risultati.

La necessità di lavorare all'interno del limite di solubilità del toluene in acqua (0,52 g/L a 20°C) ha portato alla creazione della soluzione con concentrazioni di toluene molto basse, soggette quindi a significativi errori sperimentali, anche in fase di agitazione (sono richiesti parecchio tempo ed energia per portare alla dissoluzione completa del toluene): inoltre, anche in condizioni interne al limite di solubilità, si è rivelata una tendenza del toluene a smiscelare comunque, almeno localmente, creando quindi condizioni evaporative ben diverse da quelle previste. Inoltre, sempre per le basse concentrazioni usate, anche i valori numerici ottenuti al gascromatografo sono molto bassi ed incerti.

I risultati allora risultano essere talmente incerti che non è stato neanche possibile leggere un trend della concentrazione rispetto della velocità che potesse essere corretto. A ragione di tutte le problematiche citate, il toluene non è stato in seguito più analizzato, limitando gli esperimenti agli altri composti.

4.3. Prove con acqua

Le prove di evaporazione con acqua hanno dato come risultato un valore di massa di acqua evaporata in un tempo noto, di almeno 24 ore. Nell'analisi dei dati riguardanti queste prove, si è deciso di tenere conto di un parametro da noi definito come Evaporation Rate (ER): esso non è altro che il flusso di acqua uscente dalla Wind Tunnel per unità di tempo; equivale, infatti, per ogni prova, al rapporto tra massa evaporata e tempo della prova stessa. A partire da esso, si possono ottenere informazioni riguardanti il valore di concentrazione d'acqua nella corrente gassosa.

Nel calcolo di questo parametro sono state fatte due assunzioni importanti: in primis, si è considerata una temperatura costante, durante lo svolgimento della prova, tenendo conto che il laboratorio fosse continuamente riscaldato e che quindi le variazioni di temperatura potessero essere minime. A supporto di

ciò, si sono registrati i valori di temperatura sia a inizio che a termine della prova, riscontrando sempre valori simili. La seconda assunzione è quella di considerare che il livello dell'acqua rimanesse all'incirca invariato nel tempo e che quindi il profilo della velocità all'interno della cappa rimanesse sempre uguale, senza modificazione delle condizioni fluidodinamiche. A seguito di queste due ipotesi, si può affermare che l'ER può essere propriamente considerato indipendente dal tempo e costante durante tutto il tempo della prova.

Nonostante queste prove non siano state condotte con il gascromatografo ma con una semplice bilancia, i risultati che sono stati ottenuti sono analoghi a quelli ottenuti per gli altri composti, sebbene in questo caso il valore sperimentale è l'ER e il valore calcolato la concentrazione in fase gas, mentre il gascromatografo dà come risultato una concentrazione, per cui, in tal caso, il valore calcolato è l'ER. La relazione che collega le due grandezze è sempre la stessa.

È pertanto possibile considerare l'acqua come un ulteriore composto, oltre a quelli analizzati al gascromatografo (va inoltre considerato che il gascromatografo, per la sua tecnologia di funzionamento, non è in grado di rilevare l'acqua, ma solo le molecole organiche, in grado di bruciare).

È tuttavia importante sottolineare che, nonostante gli sforzi fatti per isolare completamente la Wind Tunnel coprendo ogni possibile sfogo di aria diverso dal canale di uscita, non è possibile escludere che fossero presenti perdite di aria in qualche punto di essa. Questo aspetto è trascurabile nelle prove al gascromatografo, poiché il risultato è un valore di concentrazione in uscita, ma è di cruciale importanza nelle prove di evaporazione. Le prove condotte con questa metodologia sono quindi soggette a errori, essendo l'isolamento della cappa realizzato *ex novo* per ogni singola prova.

Di seguito si riportano i valori ottenuti dalle singole prove e i grafici che espongono la relazione tra velocità dell'aria, ER (figura 47) e concentrazione d'acqua in uscita (figura 48).

La velocità dell'aria è stata calcolata, sia qui che nelle prove di concentrazione, dividendo il valore di portata effettiva per la superficie di passaggio dell'aria nella vaschetta, di sezione 8x25 cm (quindi $A=0,02 \text{ m}^2$):

$$v \text{ [m/s]} = \frac{Q \text{ [m}^3\text{/s]}}{A \text{ [m}^2\text{]}}$$

Per quanto riguarda la concentrazione, questa è stata calcolata come il rapporto tra l'ER e la portata della prova considerata, a partire dalla definizione generica di ER:

$$C [kg/m^3] = \frac{ER [kg/s]}{Q [m^3/s]}$$

Dove Q[m³/s] è la portata volumetrica d'aria neutra entrante nella Wind Tunnel (la formula è valida nell'ipotesi che la quantità di composto evaporato non sia tale da modificare sensibilmente la portata gassosa, ipotesi più che giustificata nel caso in esame).

N° prova	Portata nominale [NL/h]	Portata reale [L/h]	Velocità [m/s]	Massa evaporata [g]
1	1500	2800.2	0.04	269.1345
2	1500	2800.2	0.04	161.001
3	1500	2800.2	0.04	151.956
4	1500	2800.2	0.04	471.546
5	2500	5040.6	0.07	163.815
6	2500	5040.6	0.07	159.4935
7	2500	5040.6	0.07	166.3275
8	2500	5040.6	0.07	182.307
9	3000	6180.7	0.09	126.1275
10	3000	6180.7	0.09	611.3415
11	3000	6180.7	0.09	175.071
12	3000	6180.7	0.09	149.142
N° prova	Tempo [s]	ER [kg/s]	Variazione livello [mm/d]	Concentrazione [kg/m³]
1	260280	1.03E-06	0.7675	1.32E-03
2	86640	1.86E-06	1.3793	2.39E-03
3	79140	1.92E-06	1.4252	2.47E-03
4	253200	1.86E-06	1.3823	2.39E-03
5	87480	1.87E-06	1.3890	1.34E-03
6	83100	1.92E-06	1.4246	1.37E-03
7	80400	2.07E-06	1.5355	1.48E-03
8	91800	1.99E-06	1.4741	1.42E-03
9	82800	1.52E-06	1.1307	8.85E-04
10	253440	2.41E-06	1.7905	1.40E-03
11	83220	2.10E-06	1.5615	1.22E-03
12	80160	1.86E-06	1.3810	1.08E-03

In tabella, per ciascuna prova, viene riportata la variazione di altezza giornaliera; si può notare che questa è sempre intorno a un valore pari a 1 mm/giorno. È quindi corretta la nostra ipotesi di livello d'acqua circa costante.

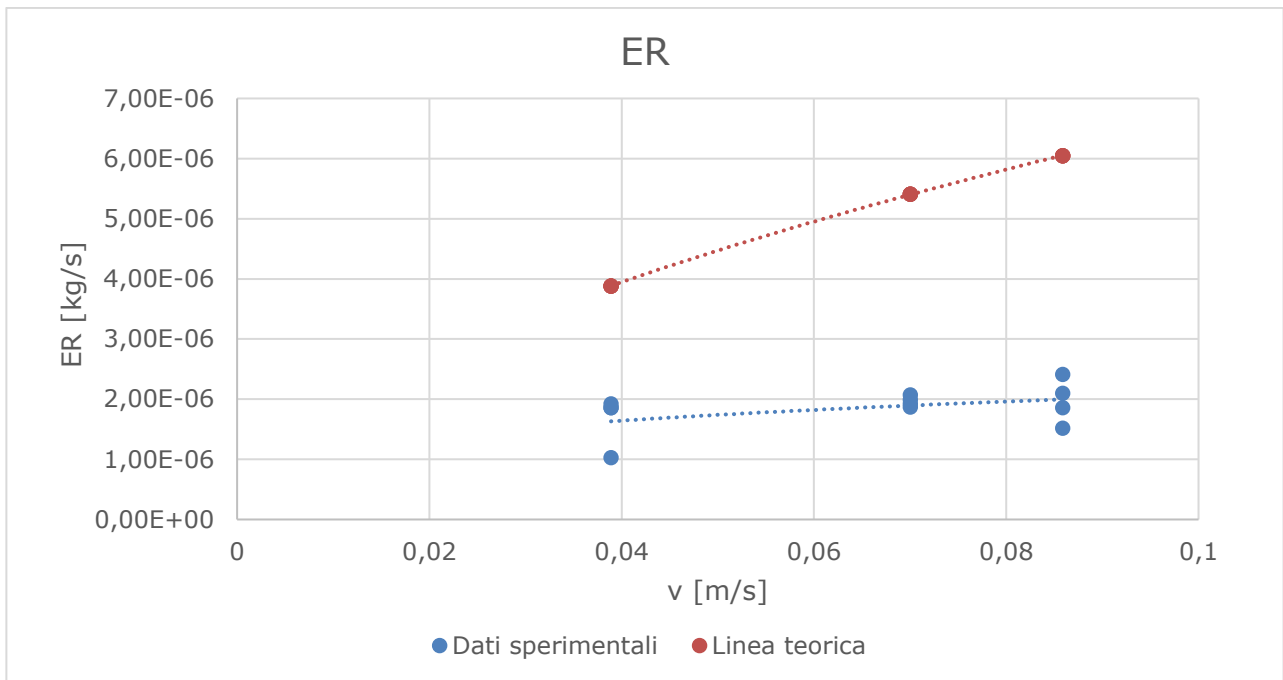


Figura 47: ER di acqua

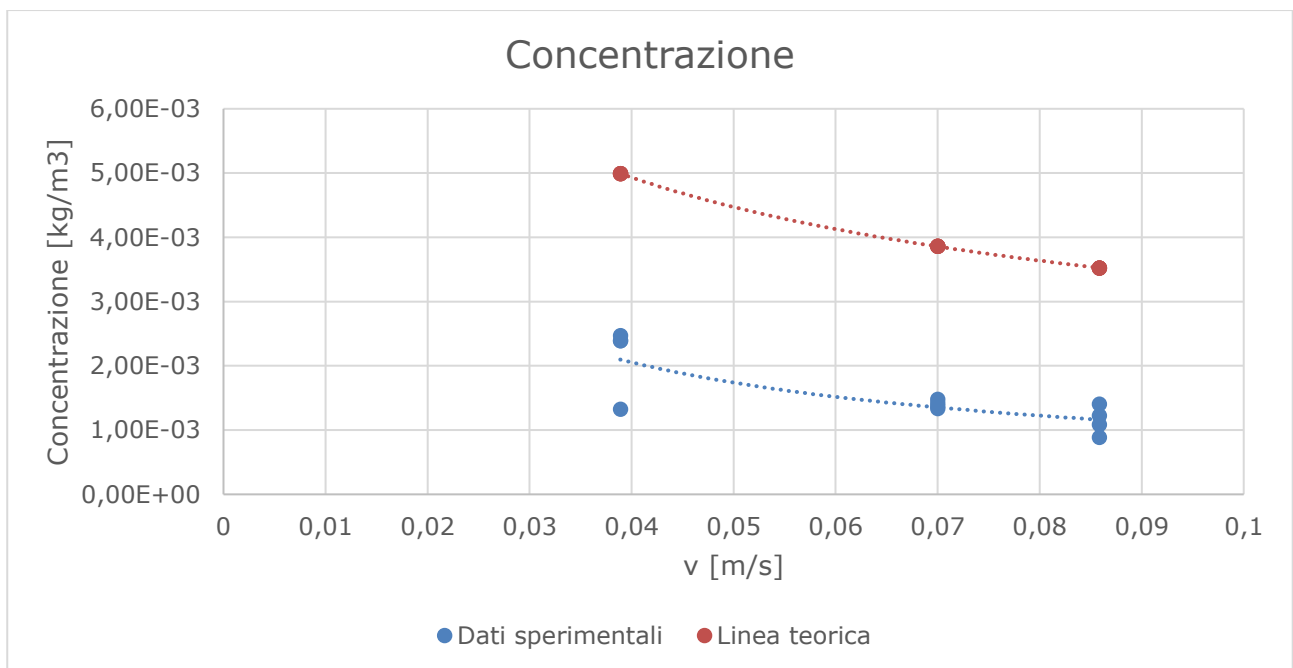


Figura 48: concentrazione uscente di acqua

Le linee di tendenza tracciate sono di tipo esponenziale, come in tutti i grafici che seguiranno, salvo diversamente segnalato.

Entrambi i grafici presentano le due curve, quella teorica e quella sperimentale, simili come comportamento, ma con la curva sperimentale traslata verso il

basso: la stessa discrepanza era stata rilevata anche nella tesi di Marco Ferrari (sempre per un composto puro, quale l'acetone), facendo ipotizzare la necessità di correggere il coefficiente moltiplicativo nel calcolo del coefficiente di scambio materiale per meglio adattarlo al caso in esame.

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, $K_{c,ave}$:

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

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

È 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 il coefficiente ottimizzato ottenuto sperimentalmente. In primo luogo si consideri che 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.

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.

I grafici sotto riportati mettono in evidenza il buon accordo tra i dati sperimentali e i dati teorici, con il cambiamento di costante nel calcolo del coefficiente di scambio. I valori usati nel ricalcolo sono quello trovato da Marco Ferrari, di 0,315, che aveva usato, in precedenza, la stessa Wind Tunnel.

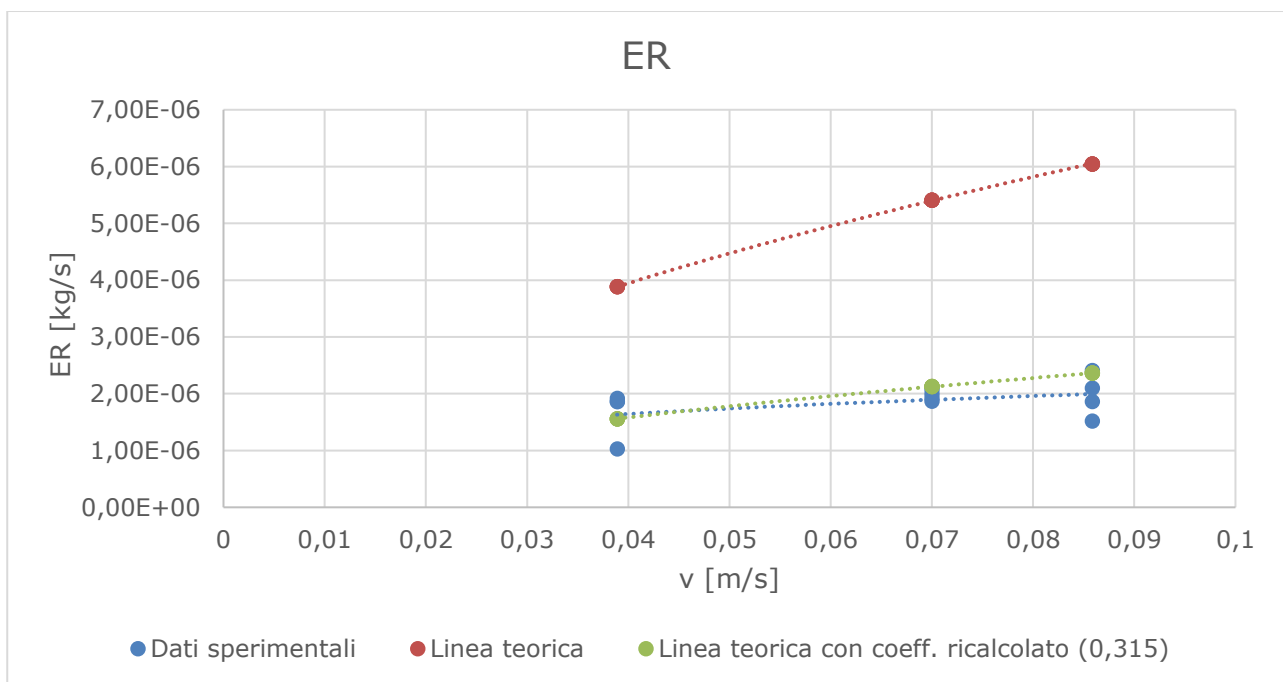


Figura 49: ER di acqua con linea teorica ricalcolata

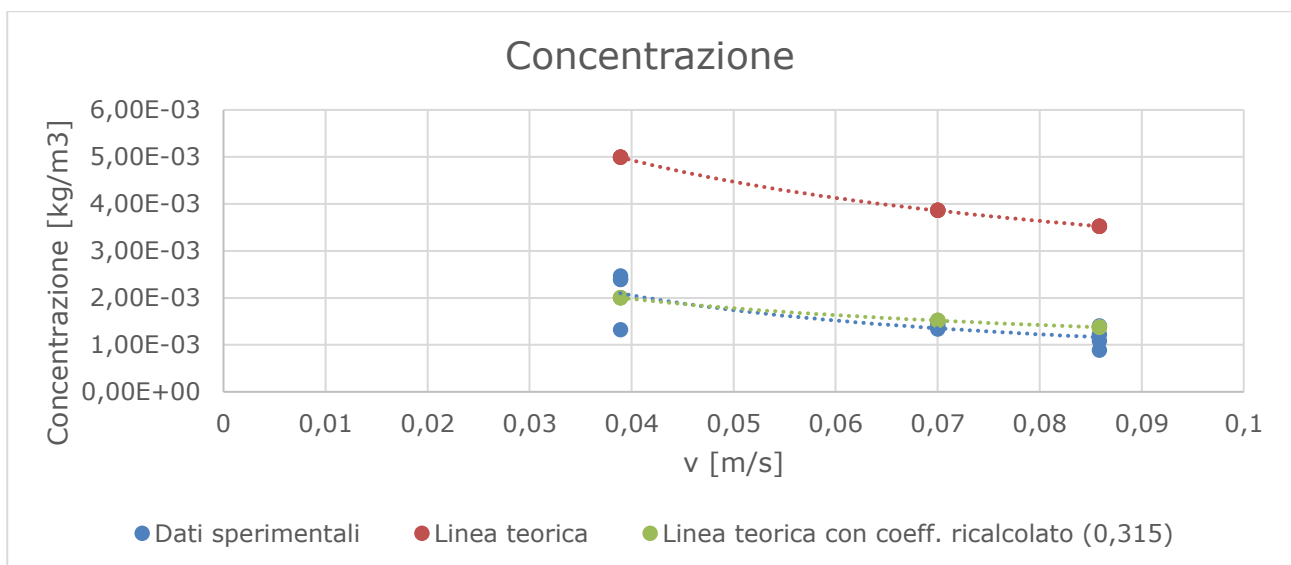


Figura 50: concentrazione uscente di acqua con linea teorica ricalcolata

Si può notare un eccellente accordo tra i dati sperimentali e i valori teorici ricalcolati con questo coefficiente; è altresì importante sottolineare che tale coefficiente è stato derivato da un diverso composto puro, l'acetone, la cui analisi ha richiesto tecniche totalmente diverse da quelle qui usate per l'acqua.

4.4. Prove con acetone puro

Le prove con acetone puro sono state svolte con un doppio scopo: da un lato, sono state usate come prove di controllo della validità del metodo sperimentale, avendo la possibilità di confrontare i risultati ottenuti con quelli ottenuti precedentemente in altre tesi (e infatti ci fossero stati errori sistematici nella metodologia di lavoro, sarebbero senza dubbio emersi in questa fase, portando a differenze marcate nei risultati); dall'altro lato, hanno permesso di approfondire il comportamento dei composti puri all'interno delle particolari condizioni fluidodinamiche all'interno della Wind Tunnel, in particolare in confronto ai risultati ottenuti con l'acqua,

I risultati ottenuti, mostrati in figura, sia per quanto riguarda la concentrazione che per l'ER, mostrano un comportamento simile a quello previsto dal modello teorico, ma anche in questo caso una traslazione verso il basso dei valori sperimentali.

I valori sperimentali sono consultabili in Appendice, come avverrà anche per tutti gli altri composti.

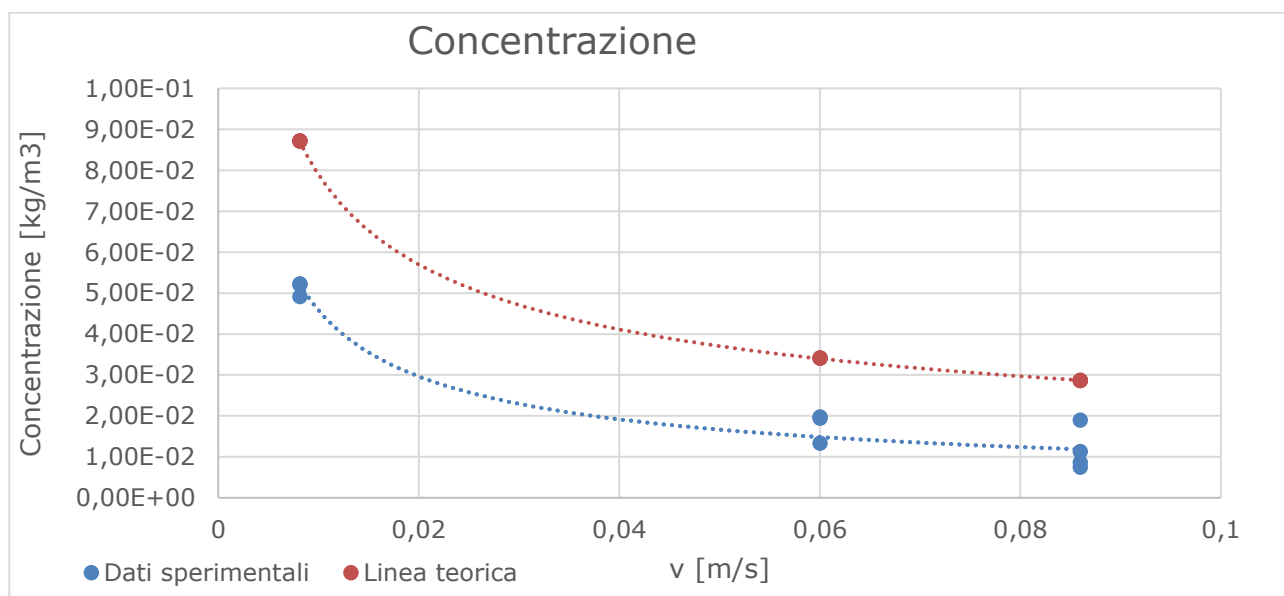


Figura 51: concentrazione uscente di acetone puro

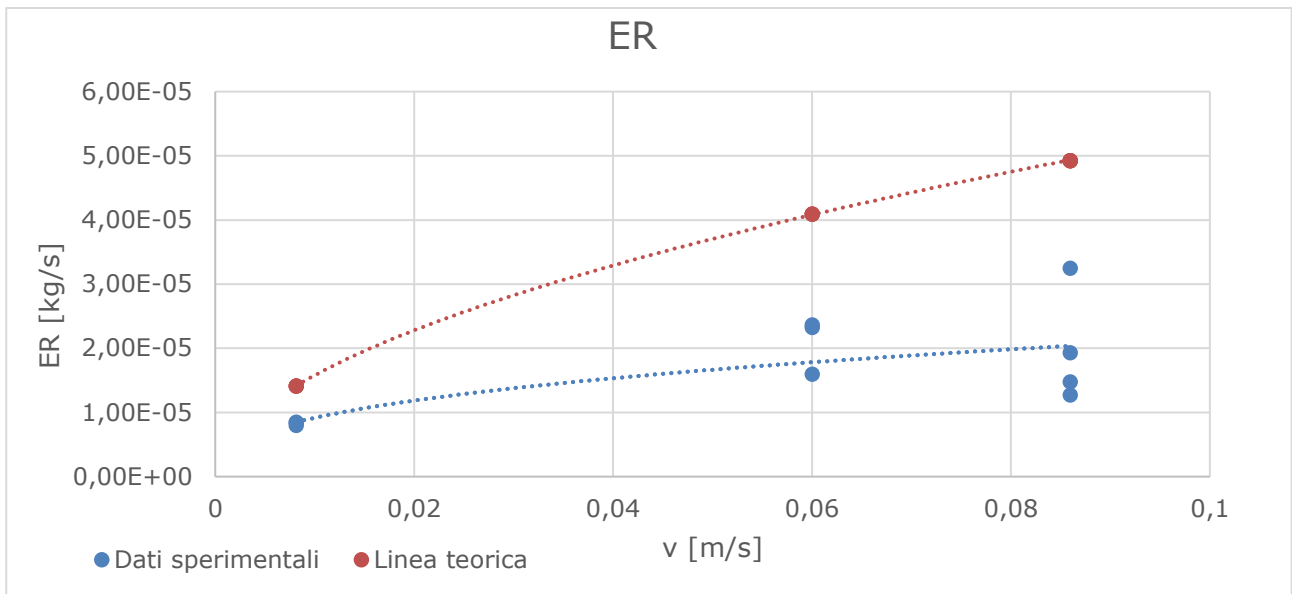


Figura 52: ER di acetone puro

La situazione è quindi simile a quella ottenuta nelle prove con acqua: anche in questo caso, sfruttando le stesse considerazioni fatte nel paragrafo precedente, si è sostituito il valore di 0,664 nel calcolo del coefficiente di scambio con un valore sperimentale che approssimi meglio la curva dei dati. Si è deciso di riportare sul grafico le linee ottenute usando lo stesso coefficiente del caso precedente, ovvero 0,315.

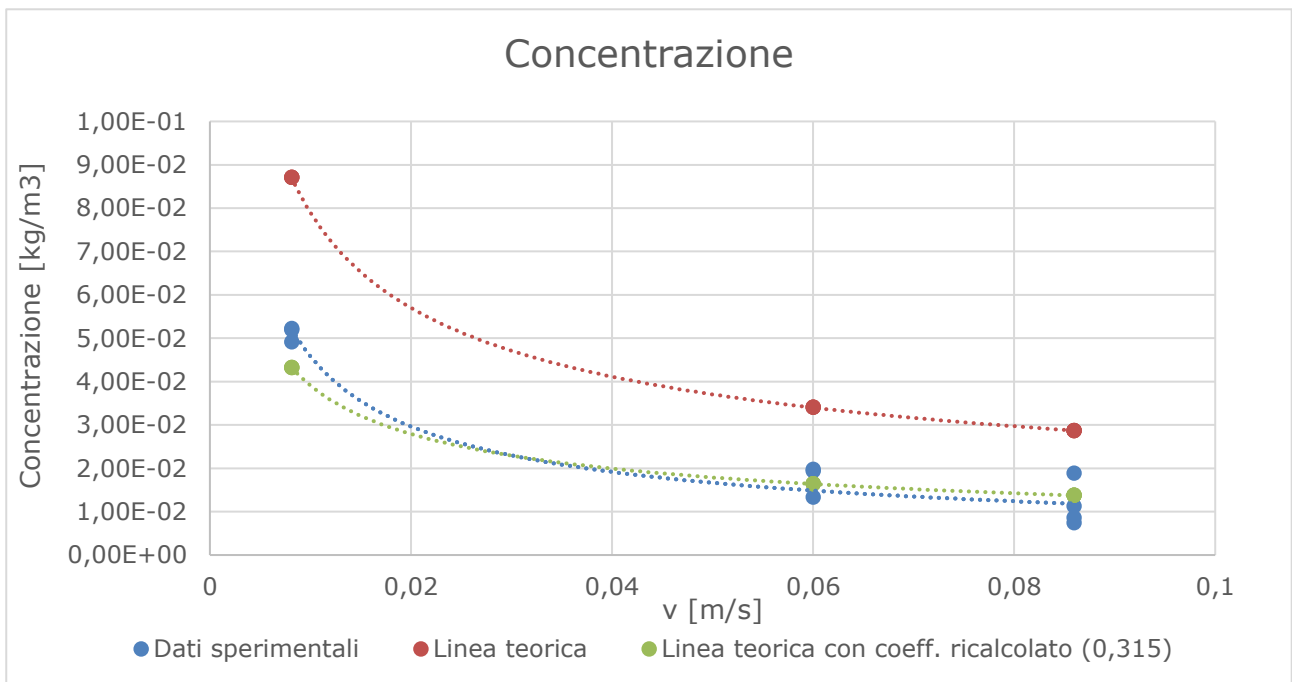


Figura 53: concentrazione uscente di acetone puro con linea teorica ricalcolata

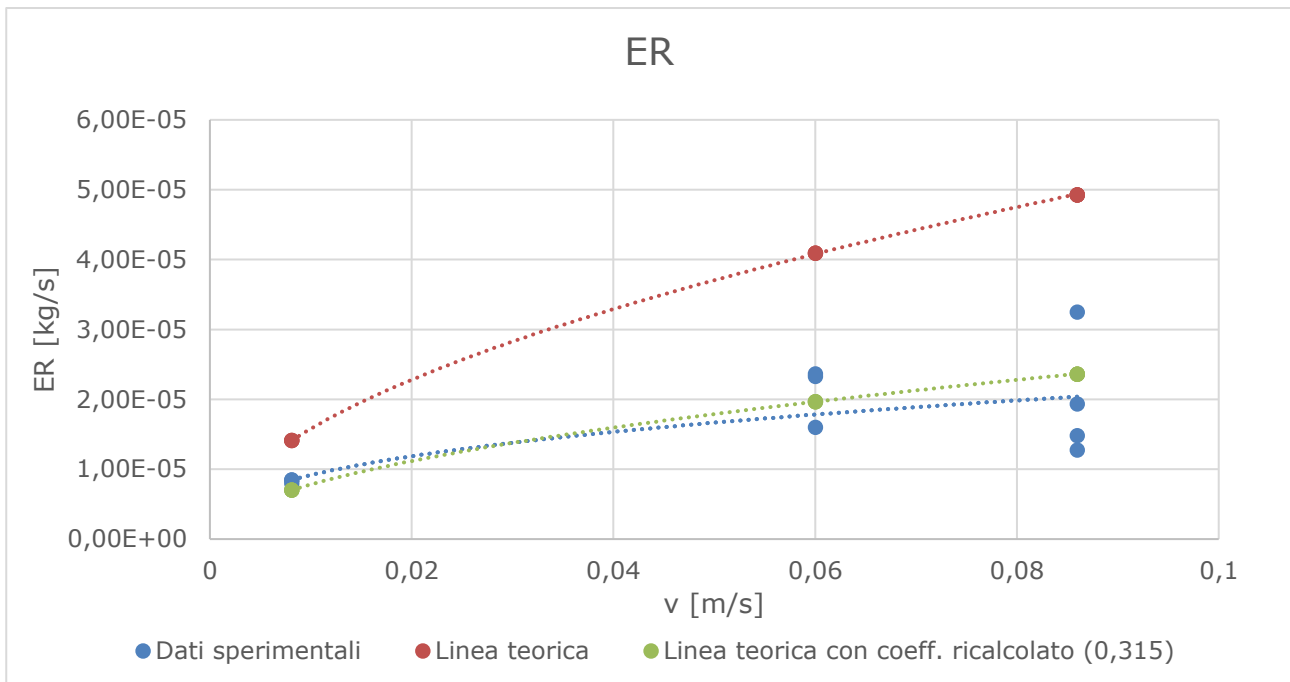


Figura 54:ER di acetone puro con linea teorica ricalcolata

I risultati ottenuti evidenziano anche in questo caso un migliore accordo con i dati sperimentali modificando i coefficienti, ma non solo: il coefficiente, ottenuto in tesi precedenti, in prove con acetone puro, si è rivelato eccellente sia nelle medesime prove, svolte in questo studio, con acetone puro (a conferma della procedura sperimentale tenuta e della sua ripetibilità), sia in prove condotte con acqua, svolte con una procedura totalmente diversa, a testimonianza della bontà di questo risultato.

A riprova di questo, è stato quindi effettuato il ricalcolo del coefficiente 0.664 a partire dai nostri risultati sperimentali: mediante minimizzazione della somma degli scarti quadratici medi tra il modello e i nostri dati, si sono ottenuti i seguenti valori di coefficiente per i composti analizzati:

Composto	Coefficiente ricalcolato
Acetone	0.306
Butanone	0.358

Il valore mediato tra questi corrisponde a un valore del coefficiente pari a 0.332, molto vicino al valore proposto nella tesi precedenti di Marco Ferrari.

È anche importante sottolineare che, nei due casi, oltre al composto, sono state usate due metodologie di analisi molto diverse tra loro, mentre il fattore comune è la Wind Tunnel e la sua configurazione sperimentale: questo esclude che ci siano stati errori in fase di analisi dei dati, essendo estremamente

improbabile che dati affetti da errori abbiano portato casualmente allo stesso risultato, anche numerico.

A seguito di queste considerazioni, è possibile affermare che la correlazione di Prandtl per il calcolo del coefficiente di scambio materiale in condizione di moto laminare, con le appropriate modifiche, sia adatta nella descrizione del caso della Wind Tunnel; in questo modo si ottiene un modello semplice in grado di predire le emissioni all'interno di questo strumento, semplicemente avendo cura di trovare il fattore correttivo e appropriato.

Si può affermare che il valore di questo coefficiente è sicuramente collegato alla struttura e alle dimensioni della Wind Tunnel; Saha et al. (2011) hanno studiato il fenomeno delle emissioni di ammoniaca all'interno della Wind Tunnel e hanno dimostrato come lo sviluppo degli strati limite fluidodinamico e di scambio materiale siano influenzati appunto da questi fattori. Quindi il valore da noi riscontrato per questo coefficiente è valido solo per le condizioni sperimentali e la struttura della Wind Tunnel che abbiamo usato, ma non corrisponde a un valore universale.

A livello pratico, sarebbe così sufficiente effettuare delle prove preliminari su qualunque Wind Tunnel, ad esempio prove di evaporazione d'acqua, il cui livello di difficoltà è basso, per trovare il corretto coefficiente adattivo, per poi poter usare la stessa conoscendo il corretto valore teorico di emissione.

La validità del coefficiente correttivo, mantenendo la teoria di Prandtl altrimenti inalterata, risulta tuttavia decadere nel caso dei composti in soluzione, come verrà evidenziato nel paragrafo successivo. È comunque un risultato interessante, relativo purtroppo probabilmente solamente ai composti puri all'interno della Wind Tunnel.

4.5. Prove con composti in soluzione

Come discusso nei capitoli precedenti, il vero obiettivo della tesi è lo studio dei composti in soluzione all'interno della Wind Tunnel, essendo questo il caso più rappresentativo della situazione reale: la prima fase di questa analisi è stata quindi studiare i composti in soluzione, a temperatura circa costante e umidità dell'aria trascurabile (<3.8%): in particolare, verranno discussi i risultati ottenuti per soluzioni di acetone in acqua, a diverse concentrazioni (50 mL/L, 250 mL/L e 500 mL/L), etanolo in acqua (50 mL/L e 500mL/L) e butanolo in acqua (5 mL/L e 50mL/L), a temperature vicine ai 20 °C.

Tutti i composti sopra elencati possono essere classificati come "gas-phase controlled", ovvero sia la concentrazione che l'emissione di odore presentano

una dipendenza dalla velocità. I profili da noi ottenuti rispecchiano questa dipendenza, anche se non è stato possibile trovare una correlazione univoca tra concentrazione o ER rispetto alla velocità. Questo fatto è comprensibile se si tiene conto che appunto la velocità della corrente gassosa risulta essere solo uno dei fattori controllanti da noi analizzati.

I risultati dettagliati sono consultabili in Appendice, mentre vengono qui riportati solo i grafici relativi a concentrazione in uscita e ER. Vengono inoltre riportate, su ciascun grafico, la linea teorica ottenuta con la teoria di Prandtl e la linea teorica ottenuta modificando il coefficiente, utilizzando quindi il valore di 0,315, ottenuto nelle prove con i composti puri, nel tentativo di verificare se sia possibile estendere la trattazione fatta per i composti puri anche nel caso delle soluzioni: come sarà evidente osservando i risultati, i composti in soluzione si comportano ben diversamente rispetto ai composti puri studiati.

4.5.1. **Acetone**

Acetone 500 mL/L

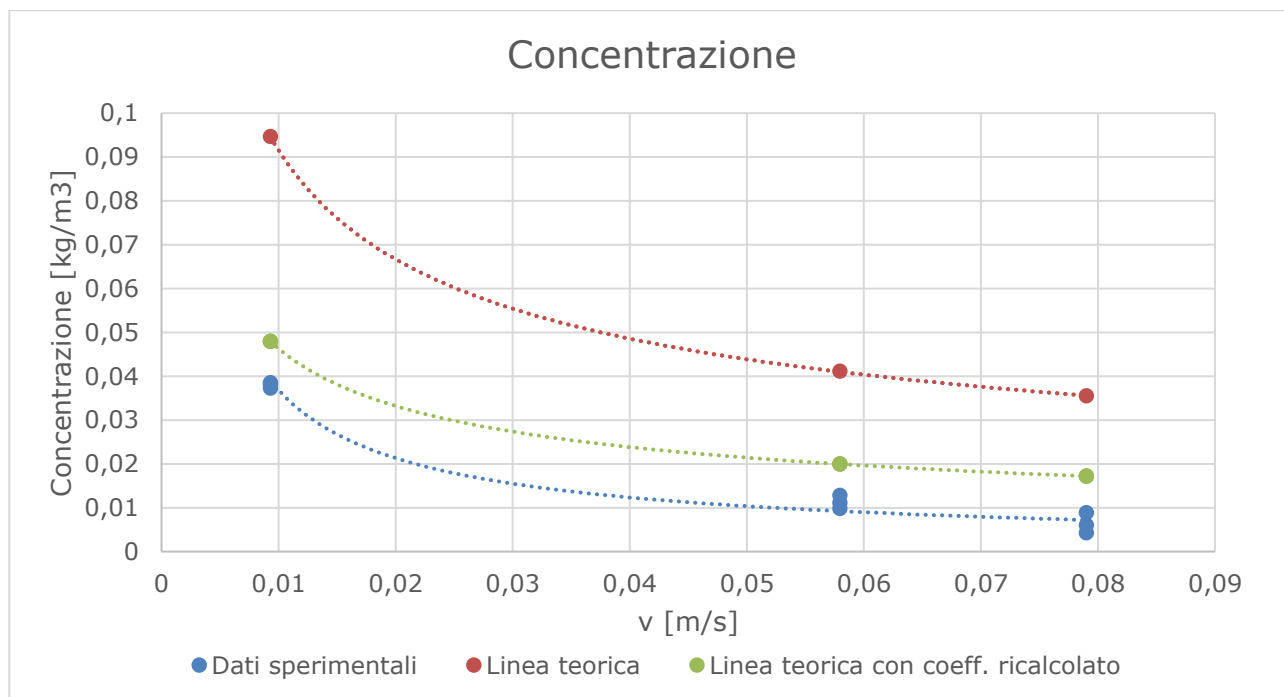


Figura 55: concentrazione uscente di acetone 500 mL/L

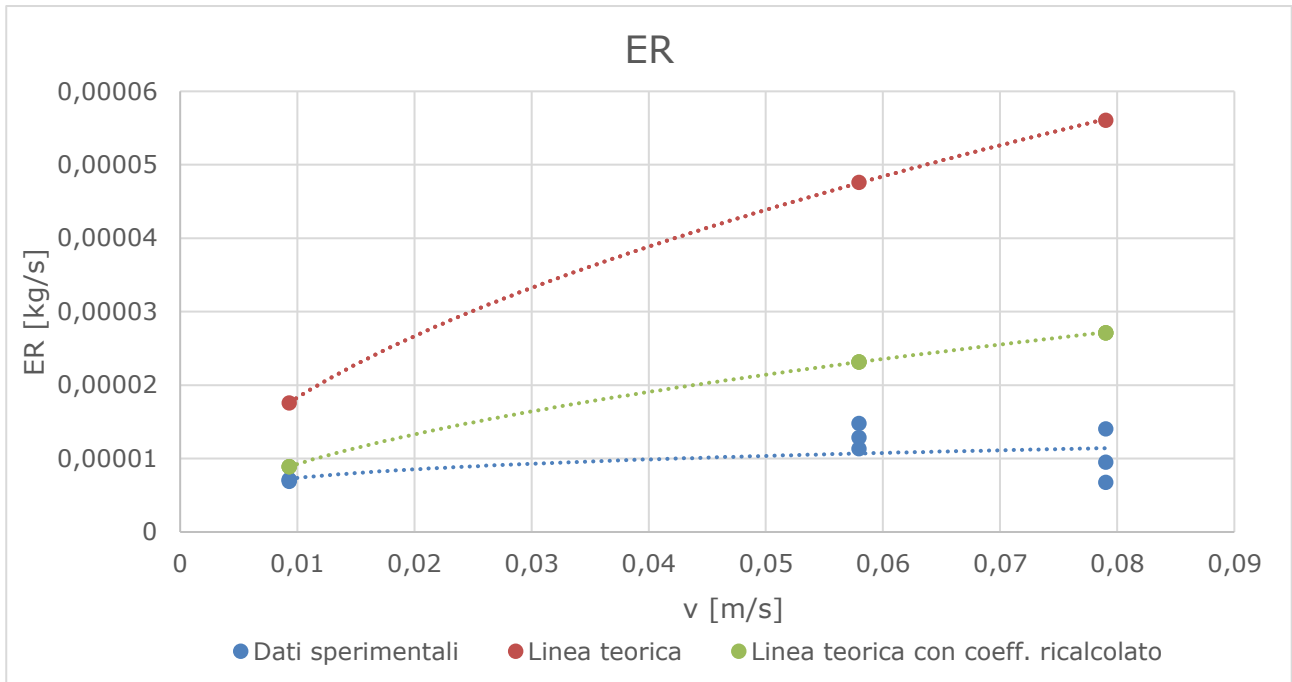


Figura 56:ER di acetone 500 mL/L

Acetone 250 mL/L

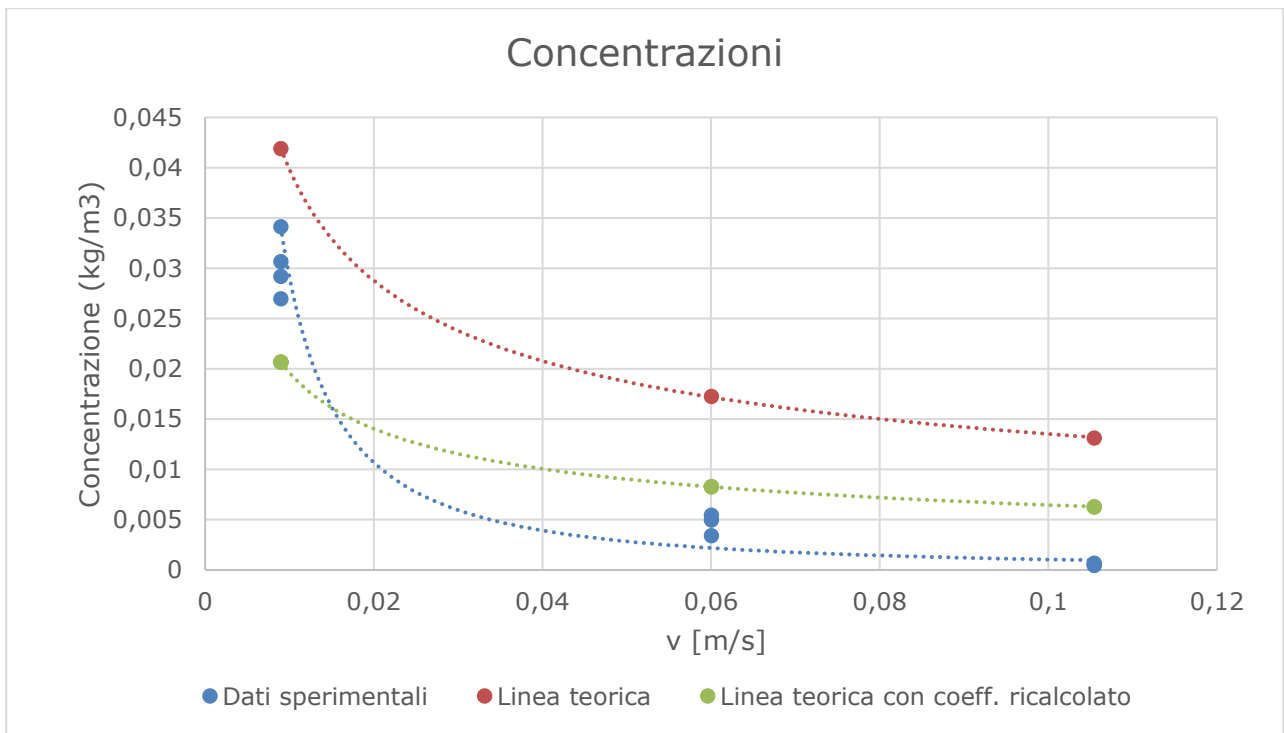


Figura 57:concentrazione uscente di acetone 250 mL/L

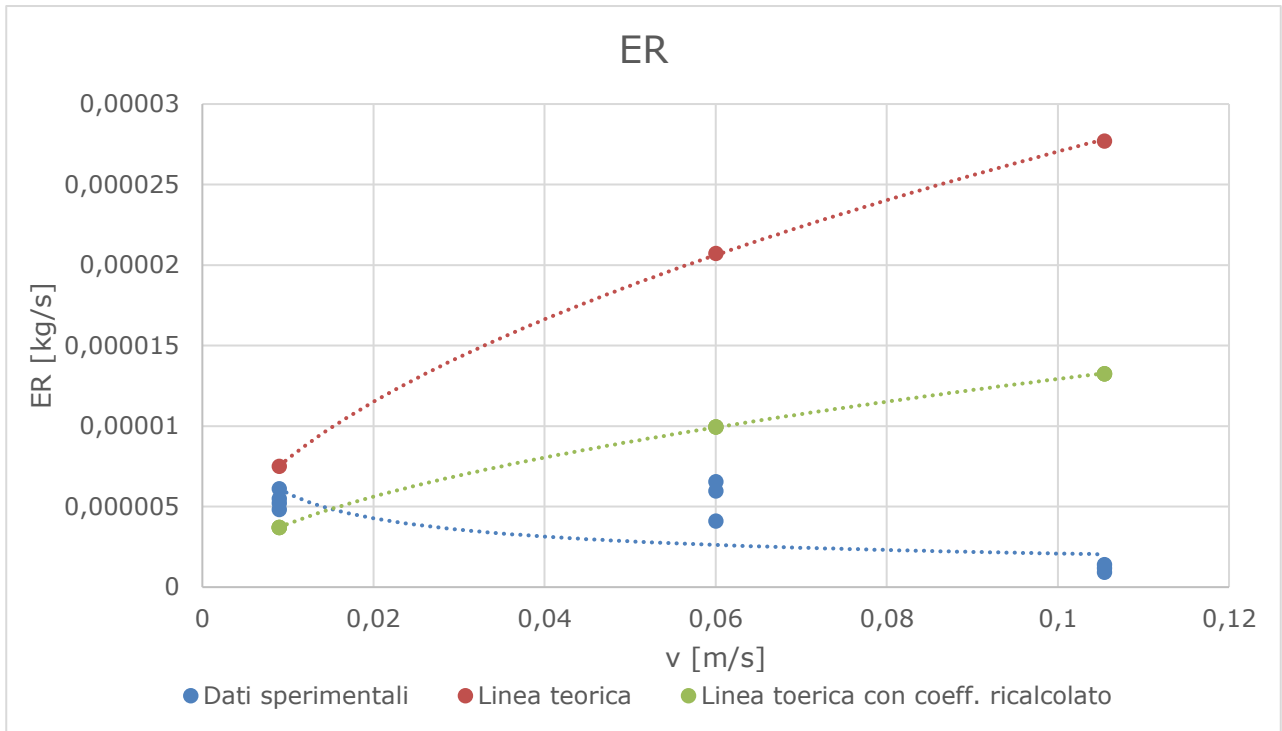


Figura 58:ER di acetone 250 mL/L

Acetone 50 mL/L

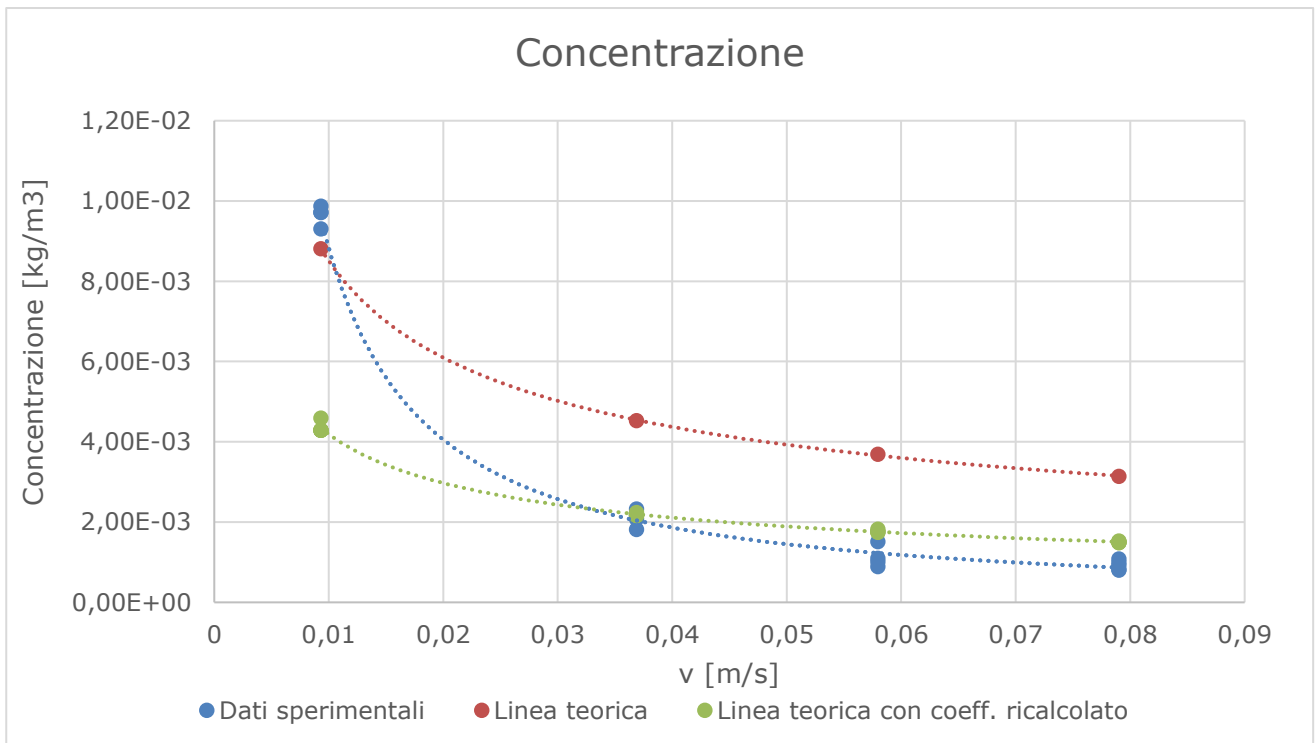


Figura 59:concentrazione uscente di acetone 50 mL/L

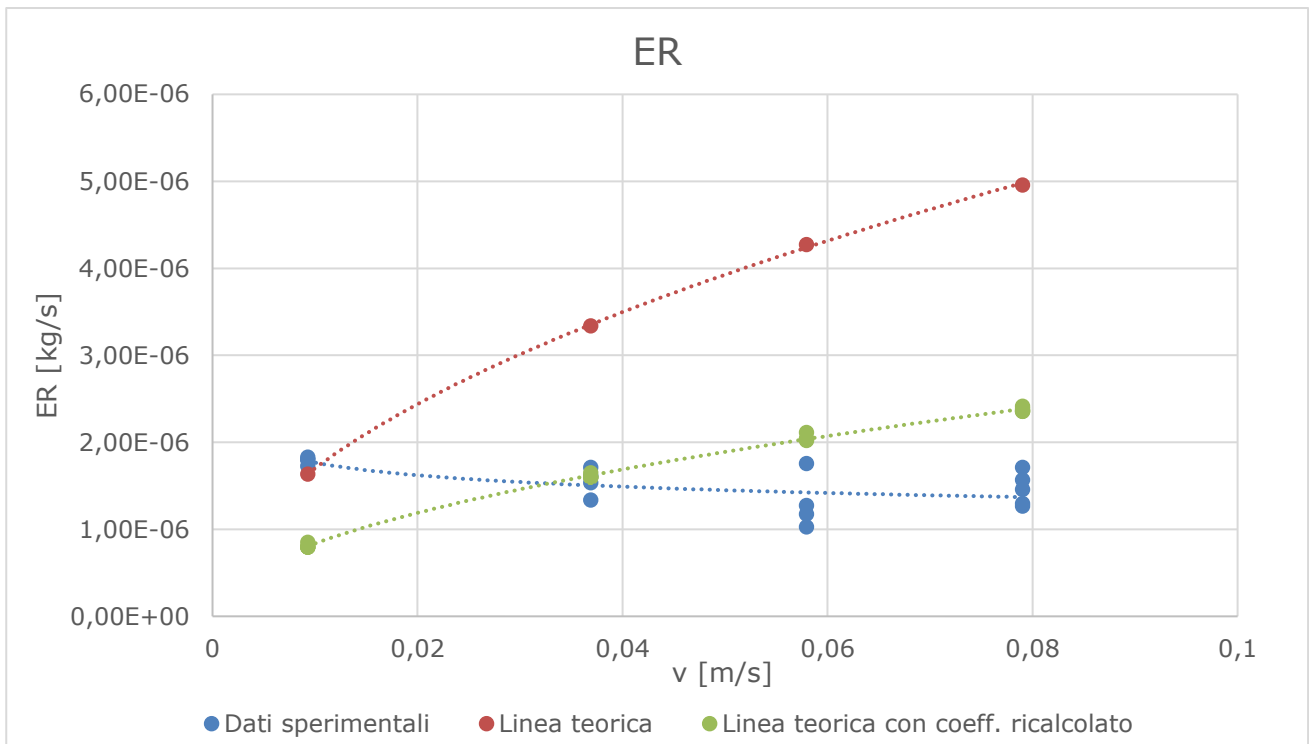


Figura 60:ER di acetone 50 mL/L

Osservando i grafici sopra presentati, si può subito notare che le linee teoriche presentino un forte discostamento dai valori sperimentali, come nel caso dell'acetone puro, a cui si è ovviato semplicemente utilizzando il coefficiente correttivo da noi calcolato. È evidente anche che le linee sperimentali non sempre rispecchiano il medesimo trend presentato dalla linea teorica corrispondente: a 500 mL/L, il trend sperimentale non si discosta molto dalla linea teorica, mentre al diminuire della concentrazione (che coincide con un aumento della concentrazione d'acqua in soluzione, ovviamente), il profilo sperimentale assume un comportamento profondamente diverso, sia a 250 che 50 mL/L.

In particolare, si può facilmente notare come la curva della concentrazione risulti molto più ripida e come i valori a bassa velocità siano parecchio rialzati rispetto al profilo teorico. Queste anomalie si riflettono quindi sull'ER che, come già discusso, è puramente un valore calcolato a partire dalla concentrazione: addirittura, l'ER risulta avere un trend leggermente decrescente con la velocità, fatto assolutamente non previsto da alcuna teoria.

Si può quindi concludere che l'acetone in soluzione presenti un andamento fortemente diverso da quello previsto dalla teoria, mentre la stessa sostanza, pura o ad alta concentrazione, sembra seguire il modello previsto, proporzionale al quadrato della velocità, almeno nel profilo, con una discreta fedeltà. È importante sottolineare ancora che tutte le prove sono state condotte con la stessa metodologia di quelle con acetone puro.

4.5.2. Etanolo

Etanolo 500 mL/L

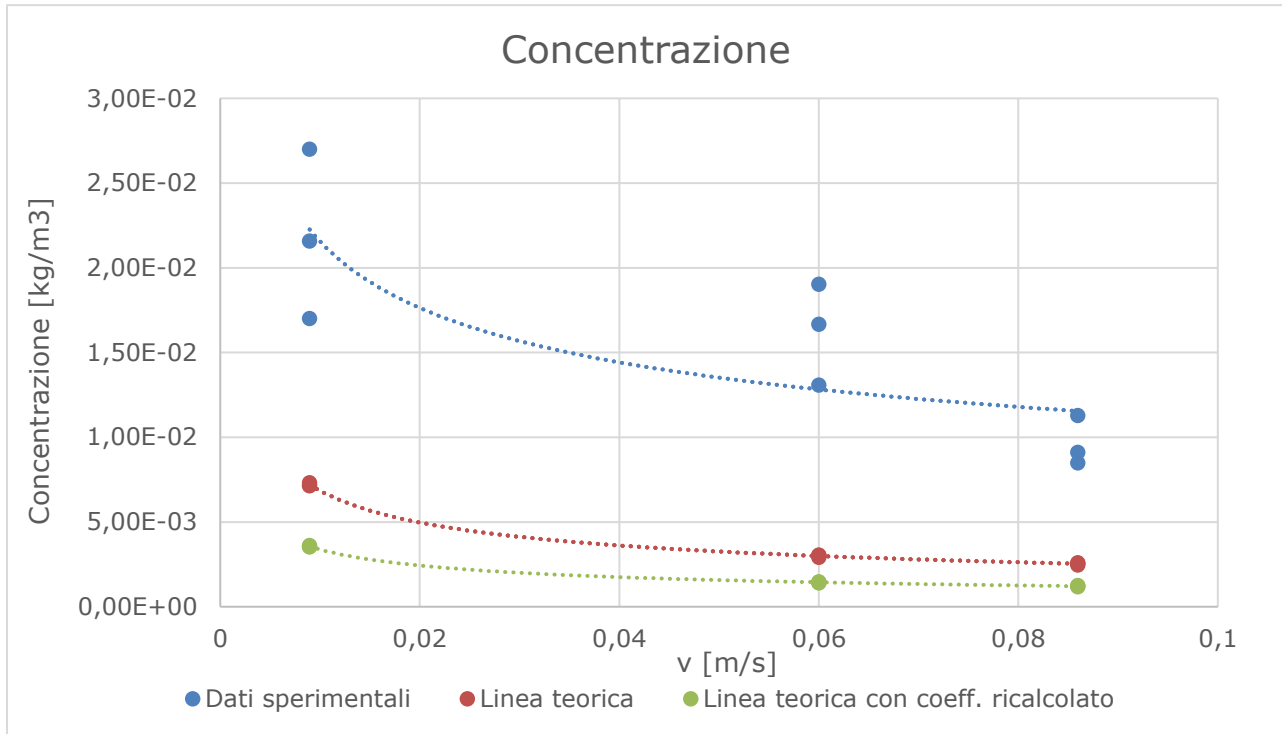


Figura 61: concentrazione uscente di etanolo 500 mL/L

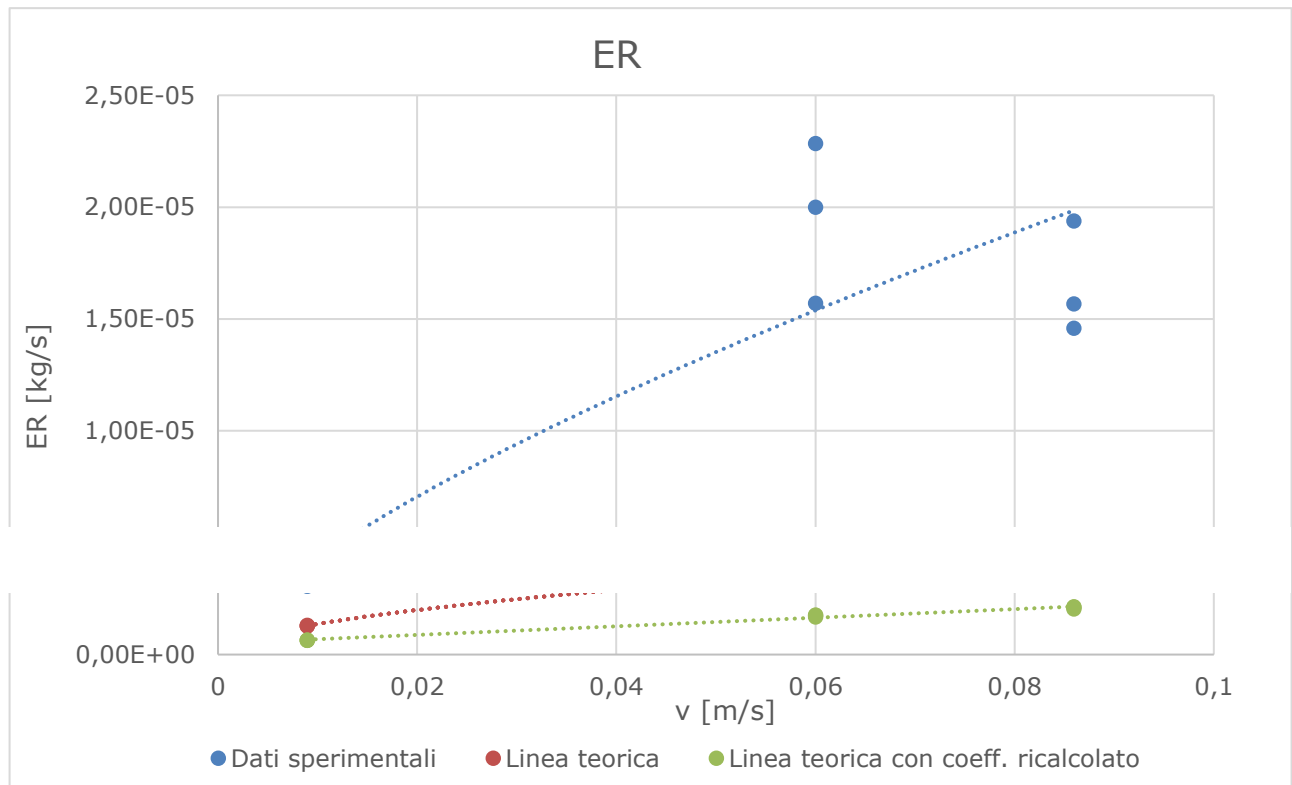


Figura 62: ER di etanolo 500 mL/L

Etanolo 50 mL/L

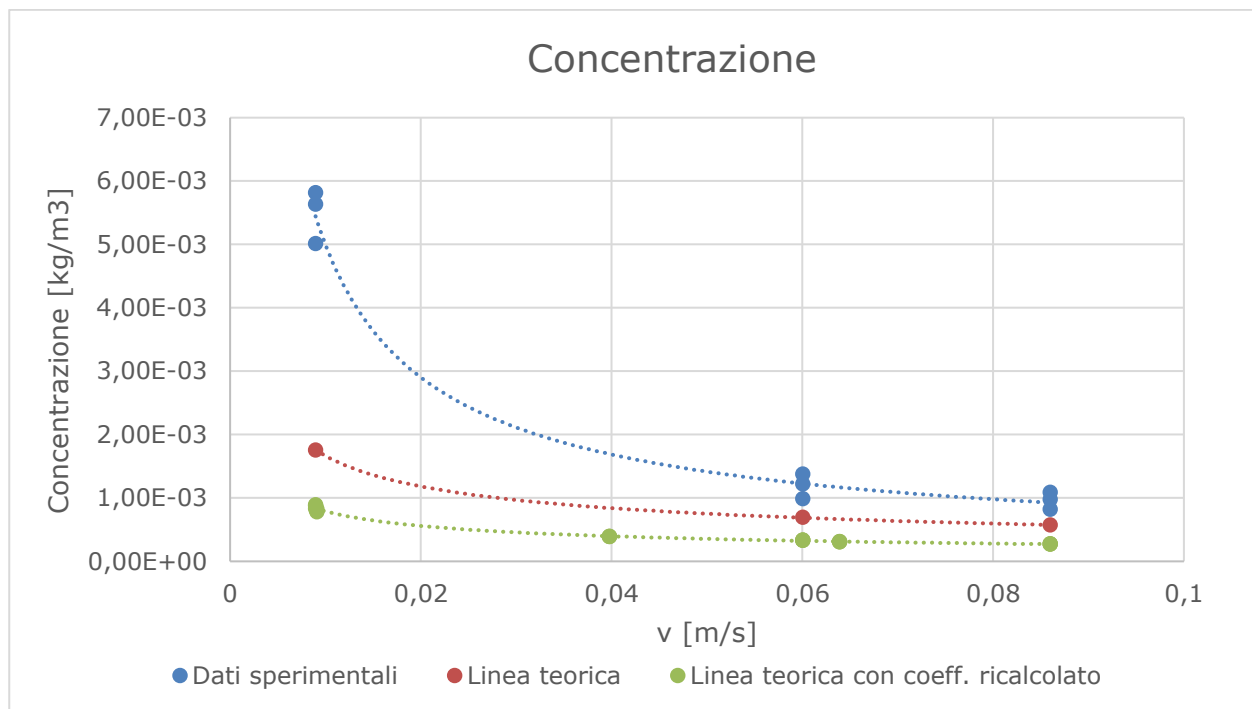


Figura 63: concentrazione uscente di etanolo 50 mL/L

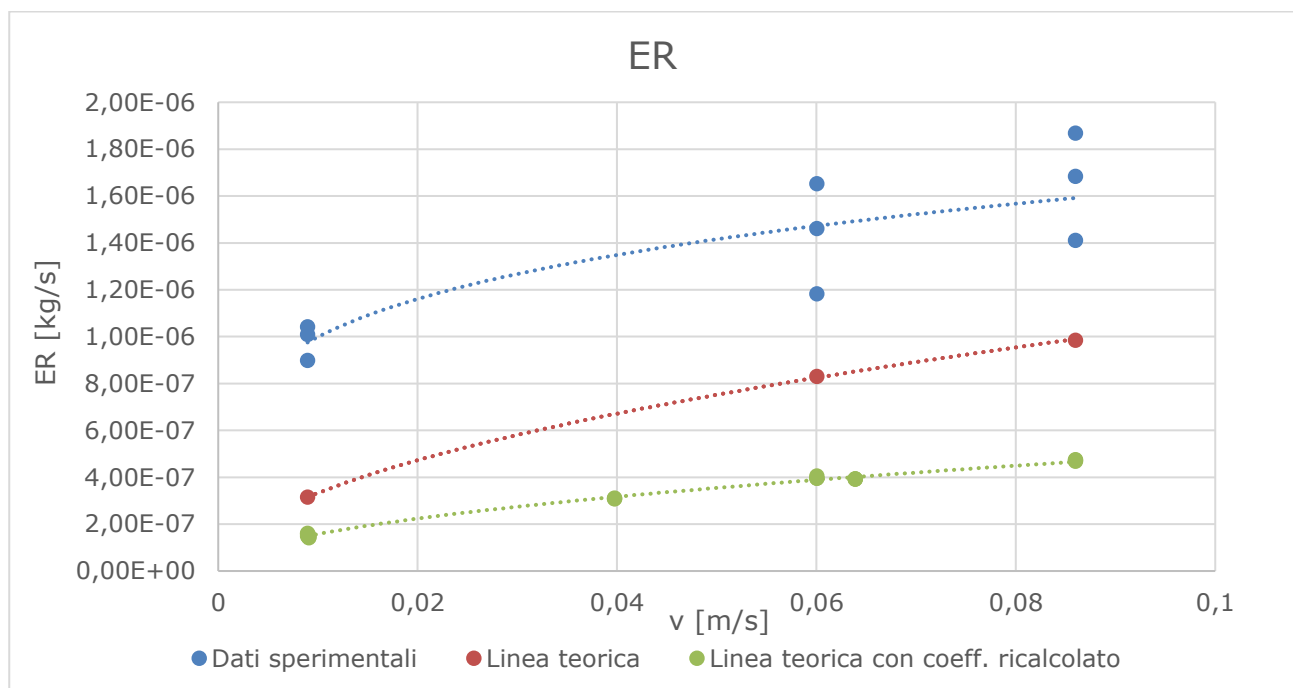


Figura 64: ER di etanolo 50 mL/L

A differenza dell'acetone, le soluzioni di etanolo presentano costantemente valori di concentrazione in uscita superiori alla linea teorica calcolata con la teoria di Prandtl: in particolare, la soluzione di etanolo a 500 mL/L mostra una notevole maggiorazione del valore previsto, mentre con la soluzione a 50 mL/L

sembra approssimare il valore teorico ad alte velocità, mentre si osserva una sostanziale differenza, sempre verso l'alto, ai valori più bassi di portata. Il profilo di ER decrescente non è qui osservabile, ma il profilo dei dati sperimentale risulta comunque sensibilmente diverso dal modello teorico. Il particolare profilo osservato, specie a basse velocità, ha portato alla formulazione di un'ipotesi in grado forse di spiegare il comportamento, la quale verrà trattata nel paragrafo successivo, relativo alle prove con umidità elevata.

È anche interessante osservare come due composti quali acetone ed etanolo, non molto diversi dal punto di vista delle proprietà che appaiono rilevanti in questa tesi (temperatura d'ebollizione e solubilità in acqua), presentano invece due comportamenti diversi rispetto alla linea teorica, suggerendo quindi l'impossibilità, allo stato attuale, di prevedere il comportamento di un generico composto a qualunque concentrazione.

4.5.3. **Butanolo**

Butanolo 5 mL/L

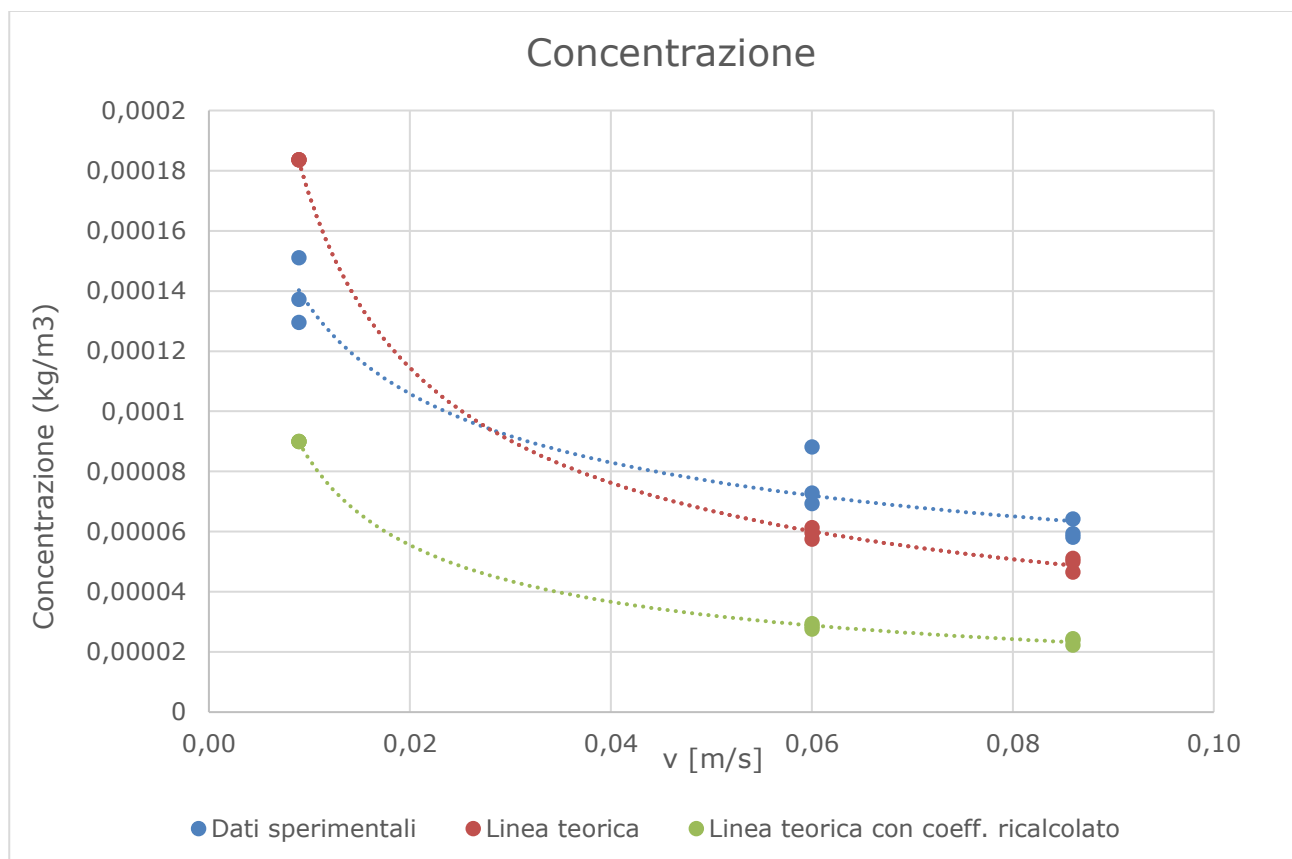


Figura 65: concentrazione uscente di butanolo 5 mL/L

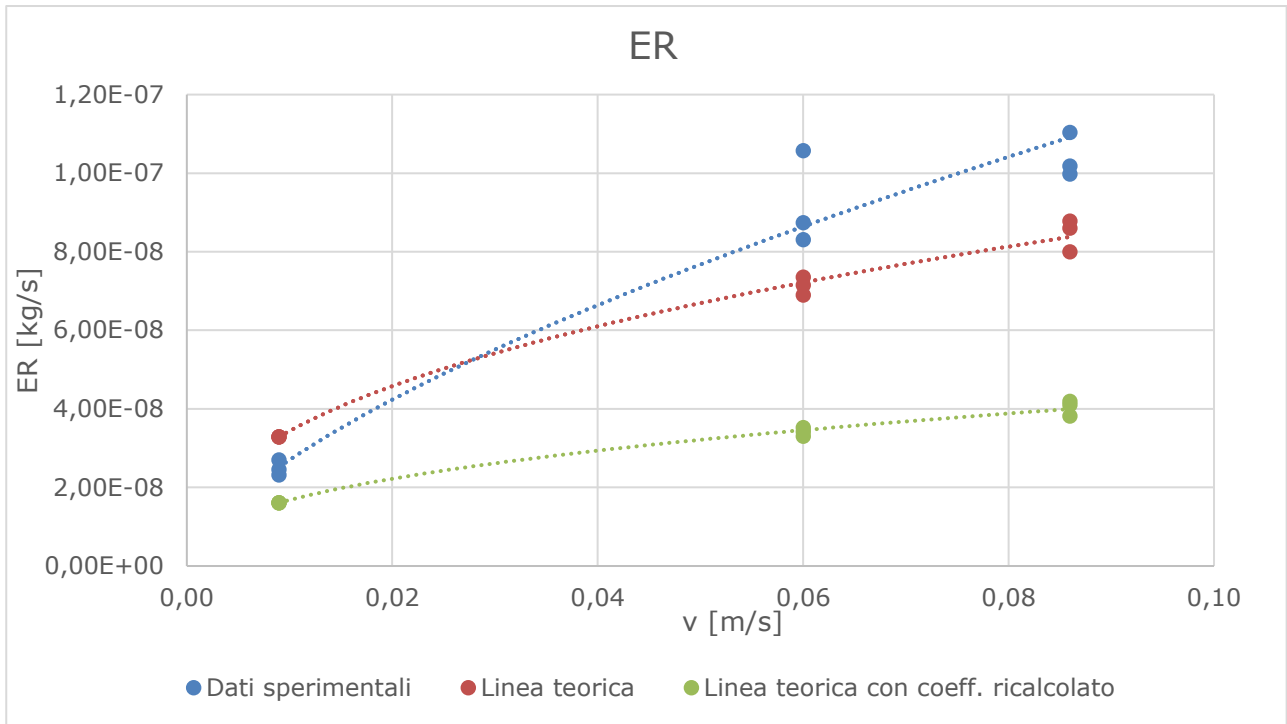


Figura 66:ER di butanolo 5 mL/L

Butanolo 50 mL/L

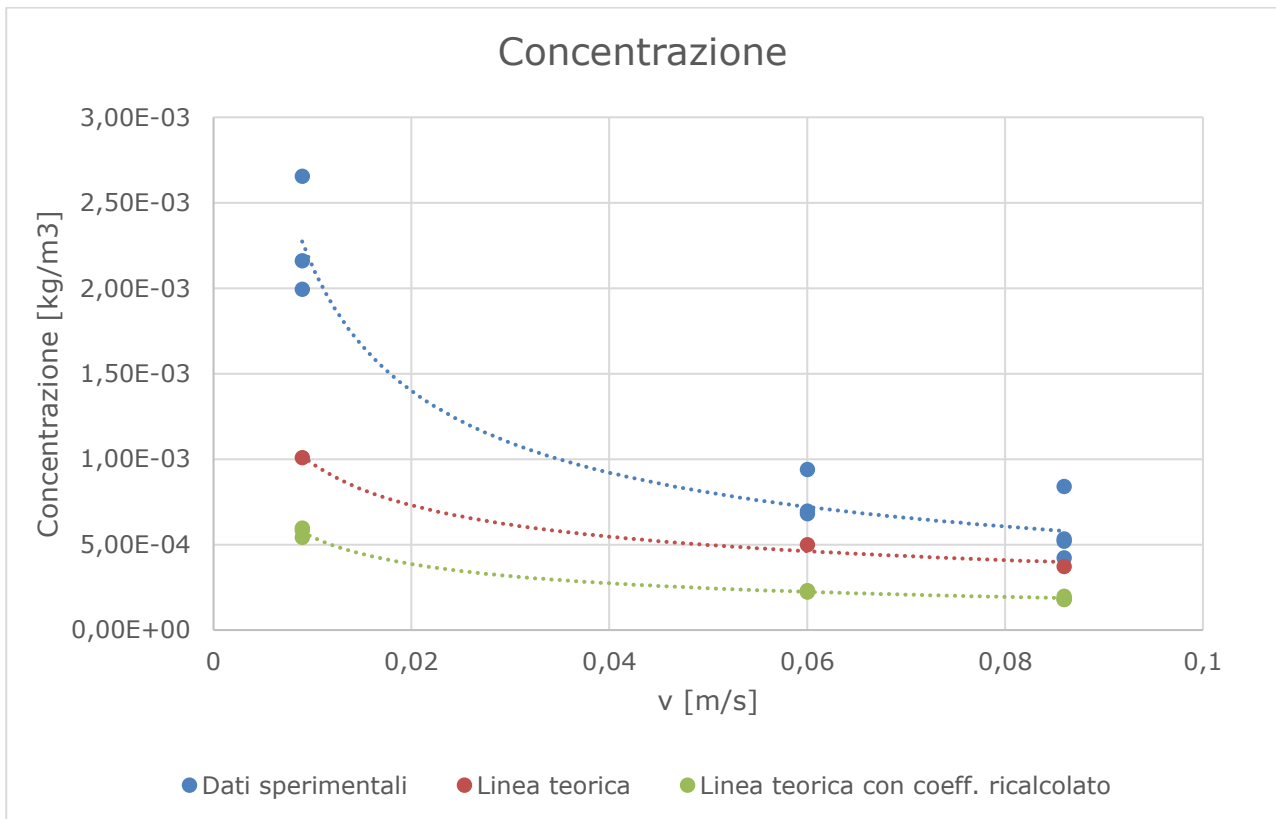


Figura 67:concentrazione uscente di butanolo 50 mL/L

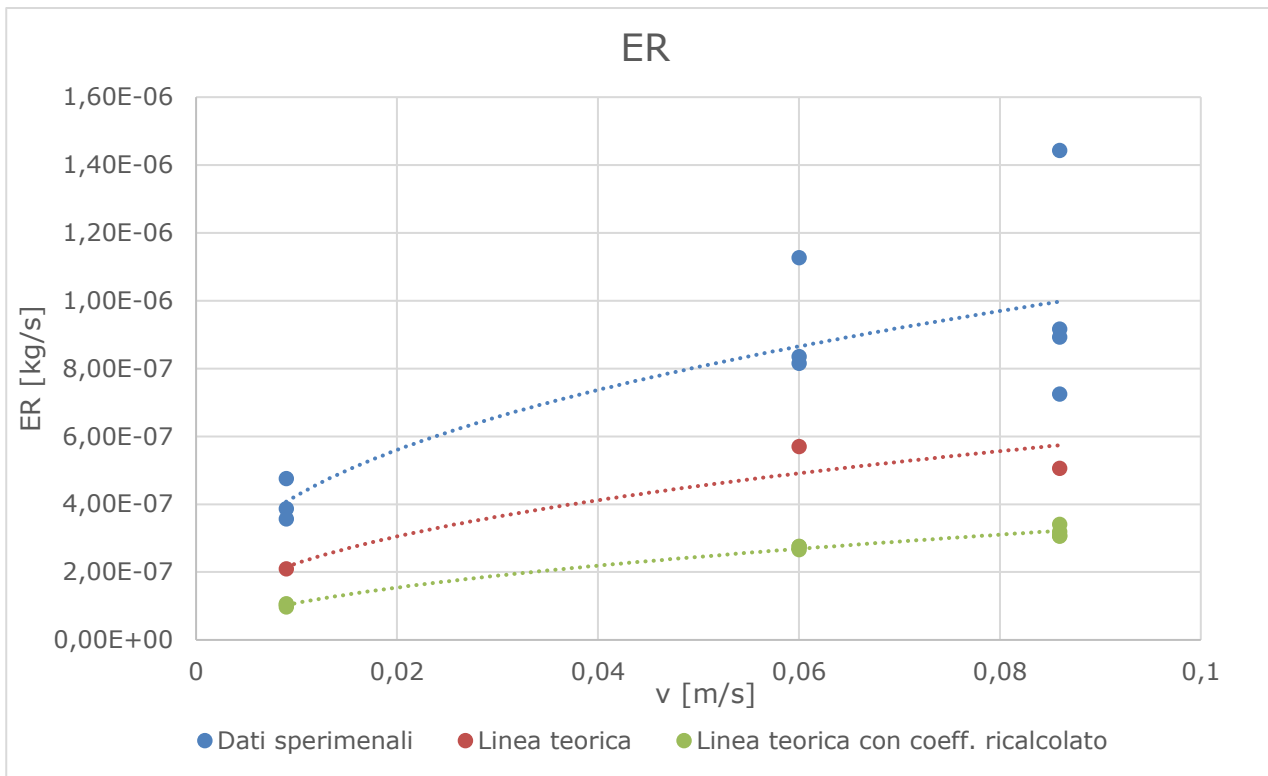


Figura 68:ER di butanolo 50 mL/L

Nel caso del butanolo, i profili sperimentali sembrano non discostarsi molto dalla linea teorica, sia a livello numerico che di profilo; si può comunque osservare una differenza significativa alle velocità più basse, mentre le velocità più alte sembrano più fedeli al modello teorico. Tuttavia, rispetto agli altri due composti analizzati, il butanolo sembra seguire meglio, seppur con le differenze sottolineate, il modello teorico di Prandtl.

Il butanolo, nonostante appartenga anch'esso alla famiglia degli alcoli lineari, come l'etanolo, presenta differenti proprietà rispetto ad esso e all'acetone: in particolare, risultano sensibilmente diverse la sua temperatura di ebollizione, essendo esso meno volatile dell'acqua (118°C contro i 56°C dell'acetone e 78,4°C dell'etanolo) e soprattutto la sua solubilità in acqua (limitata a 77 g/L (a 20°C), a fronte di una solubilità infinita di acetone ed etanolo); quest'ultima sarà parte del tentativo di spiegare gli andamenti sperimentali con un'unica teoria.

4.6. Prove a diverse temperature

Allo scopo di studiare l'impatto del cambio della temperatura e il peso di tale parametro nel fenomeno dell'emissione odorosa, sono state effettuate delle prove a diversa temperatura. Il range di lavoro studiato è tra 10 °C e 40°C;

questi estremi sono stati scelti per avere un intervallo di temperature abbastanza ampio e rappresentativo delle condizioni ambientali.

Questo tipo di prove non sono state effettuate per tutti i composti, ma solo per butanolo e acetone. Per quanto riguarda quest'ultimo, si sono analizzate due soluzioni a concentrazioni diverse (500 mL/L e 50 mL/L).

Per ciascun composto sono riportati dei grafici riassuntivi di concentrazione e ER, riportanti tutti i profili a diversa temperatura; come in precedenza, i dati dettagliati sono consultabili in Appendice.

4.6.1. **Butanolo**

Butanolo a 50 mL/L

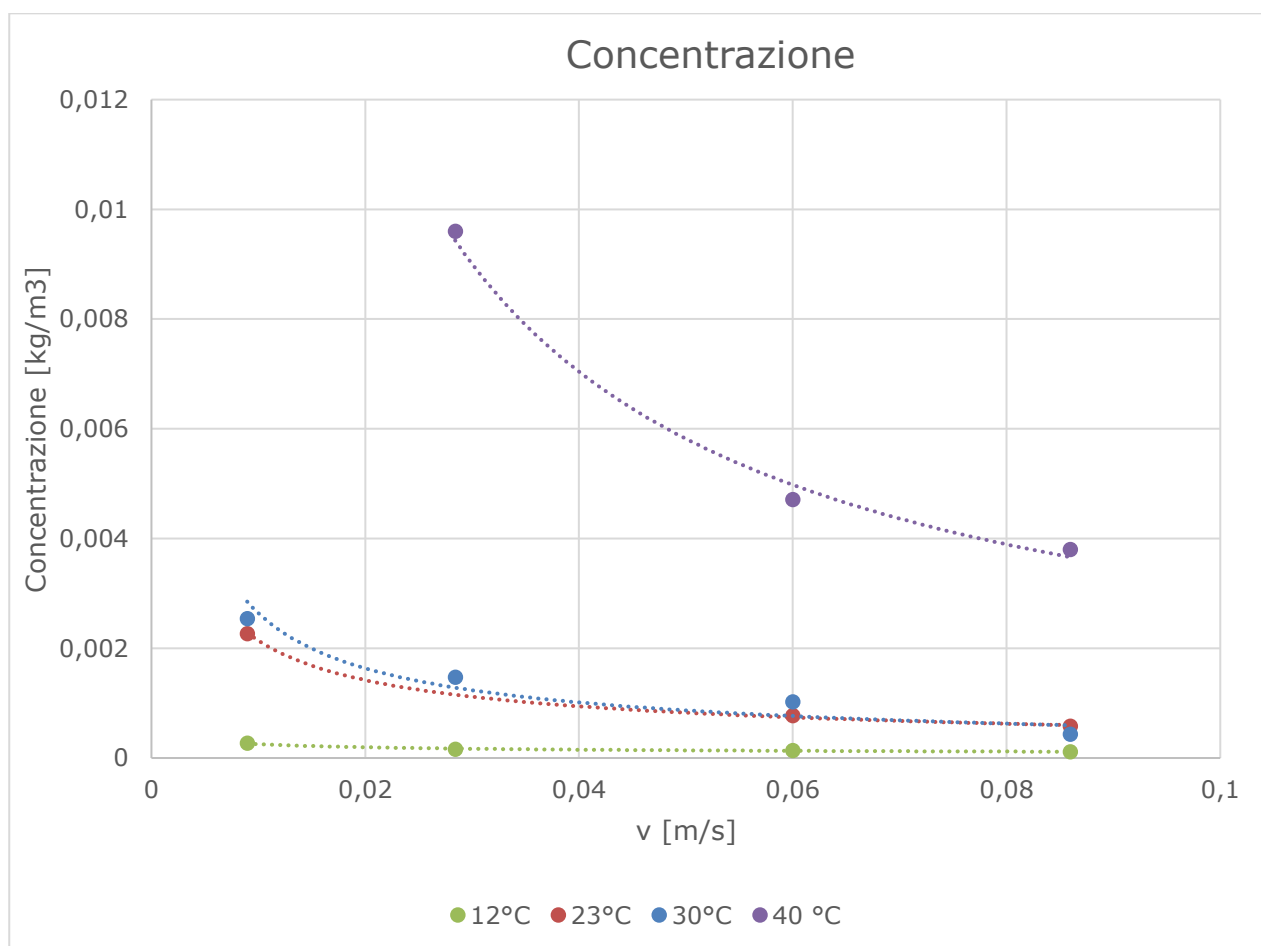


Figura 69: concentrazione uscente di butanolo 50 mL/L a varie temperature

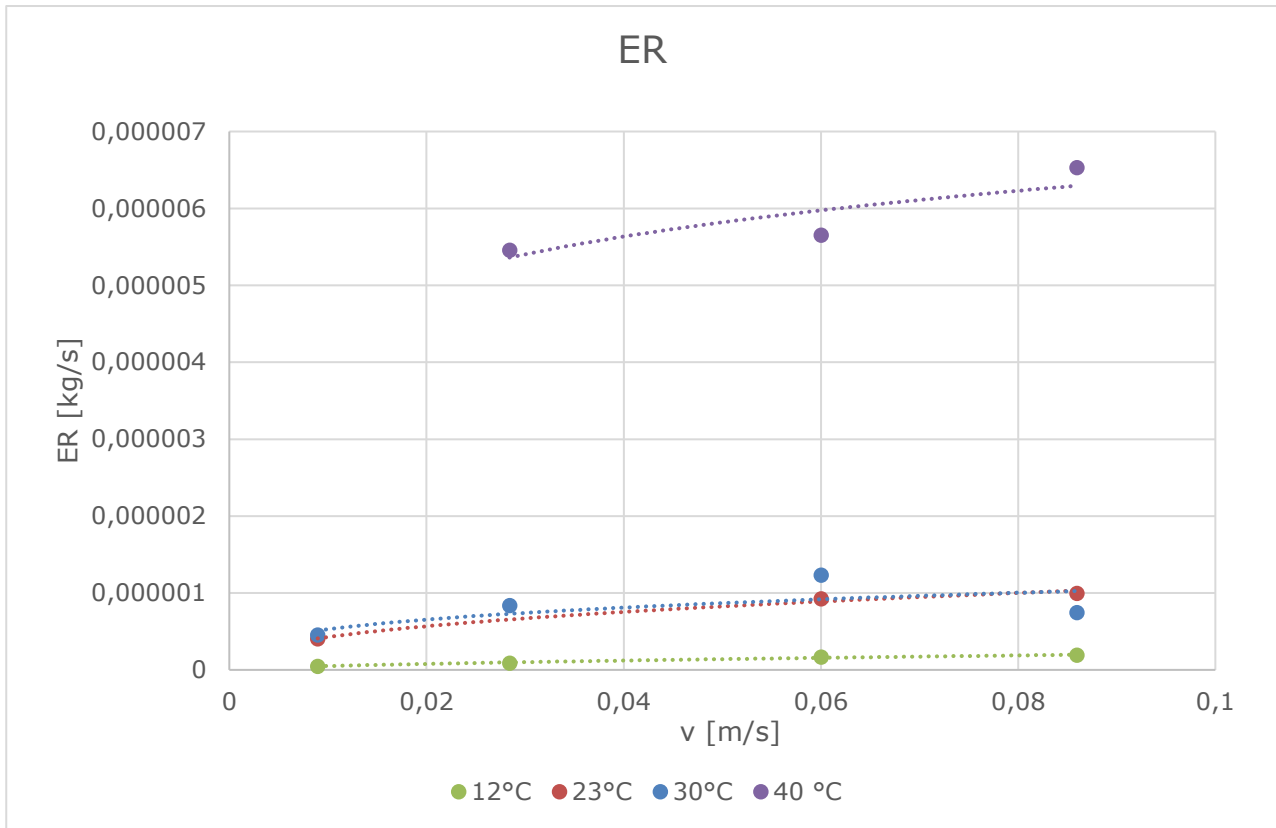


Figura 70:ER di butanolo 50 mL/L a varie temperature

4.6.2. Acetone

Acetone a 50mL/L

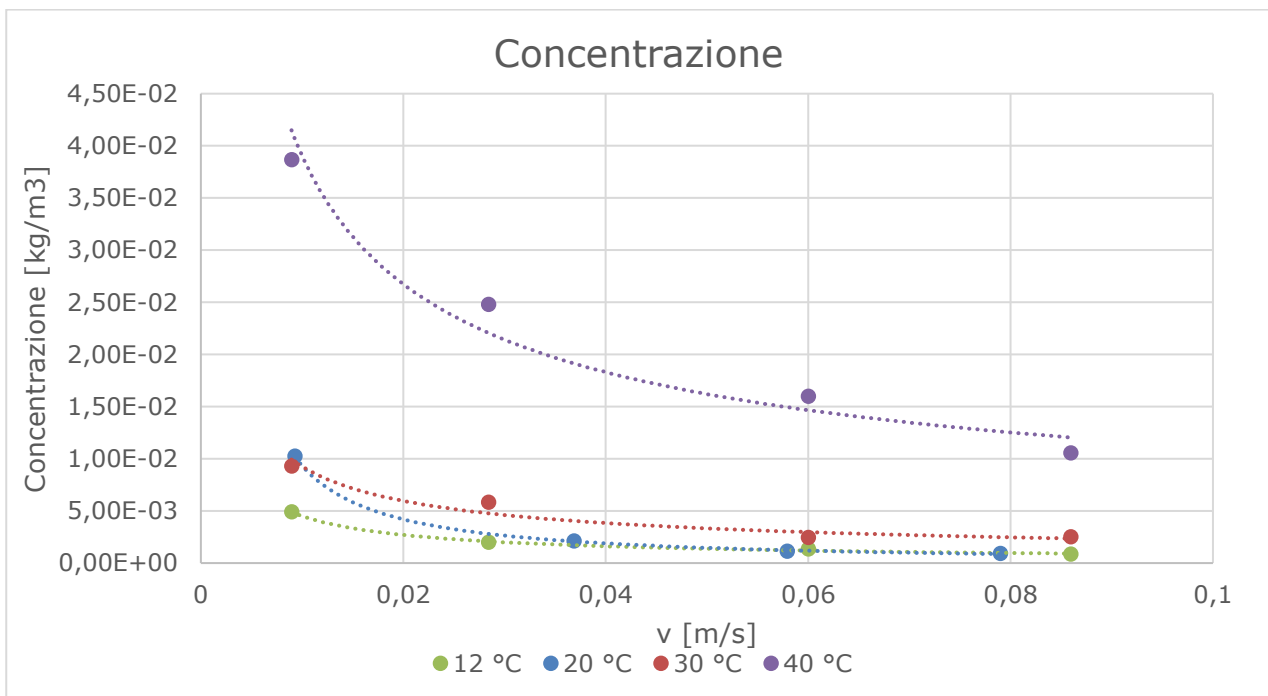


Figura 71:concentrazione uscente di acetone 50 mL/L a varie temperature

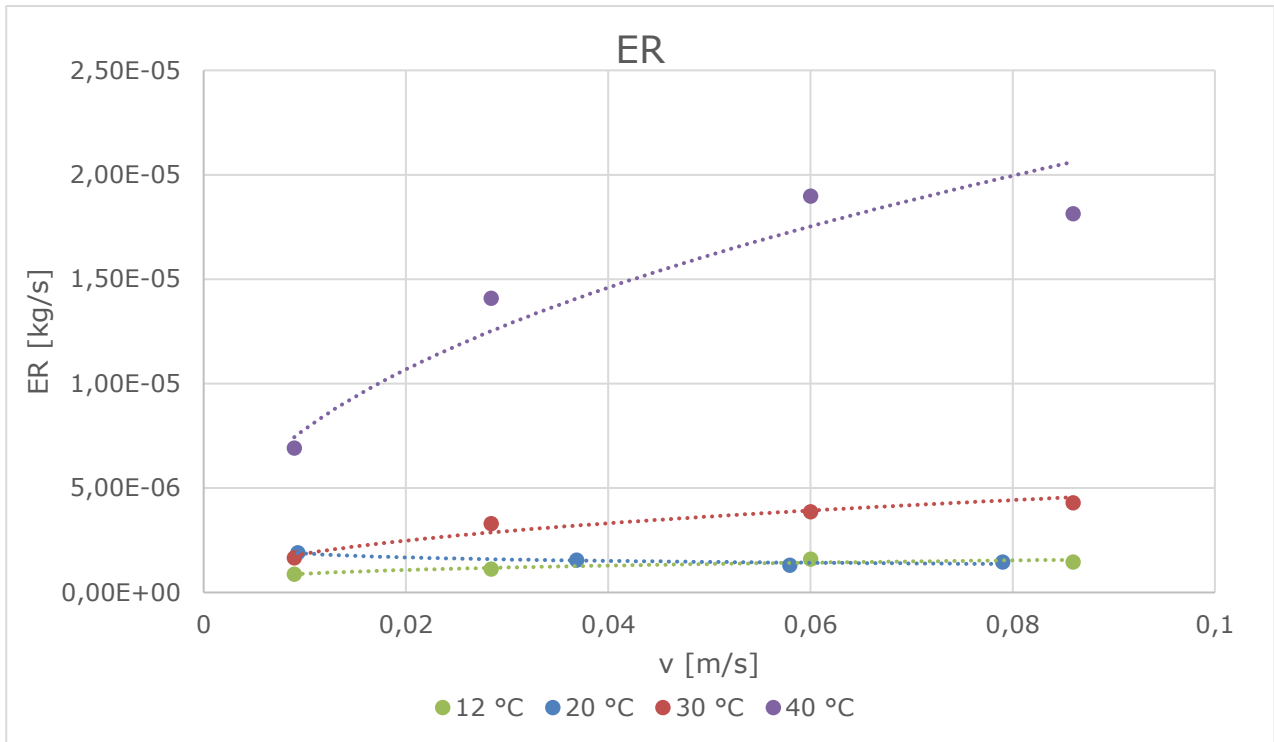


Figura 72:ER di acetone 50 mL/L a varie temperature

Acetone a 500 mL/L

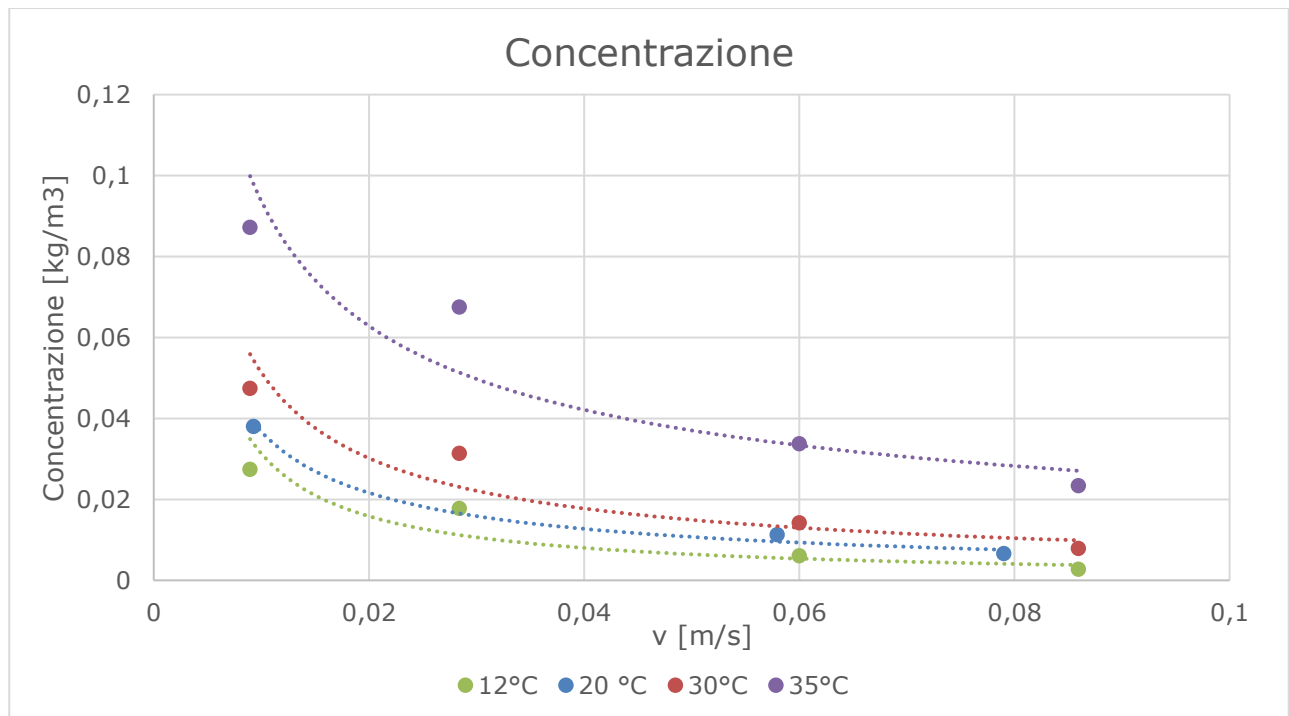


Figura 73:concentrazione uscente di acetone 500 mL/L a varie temperature

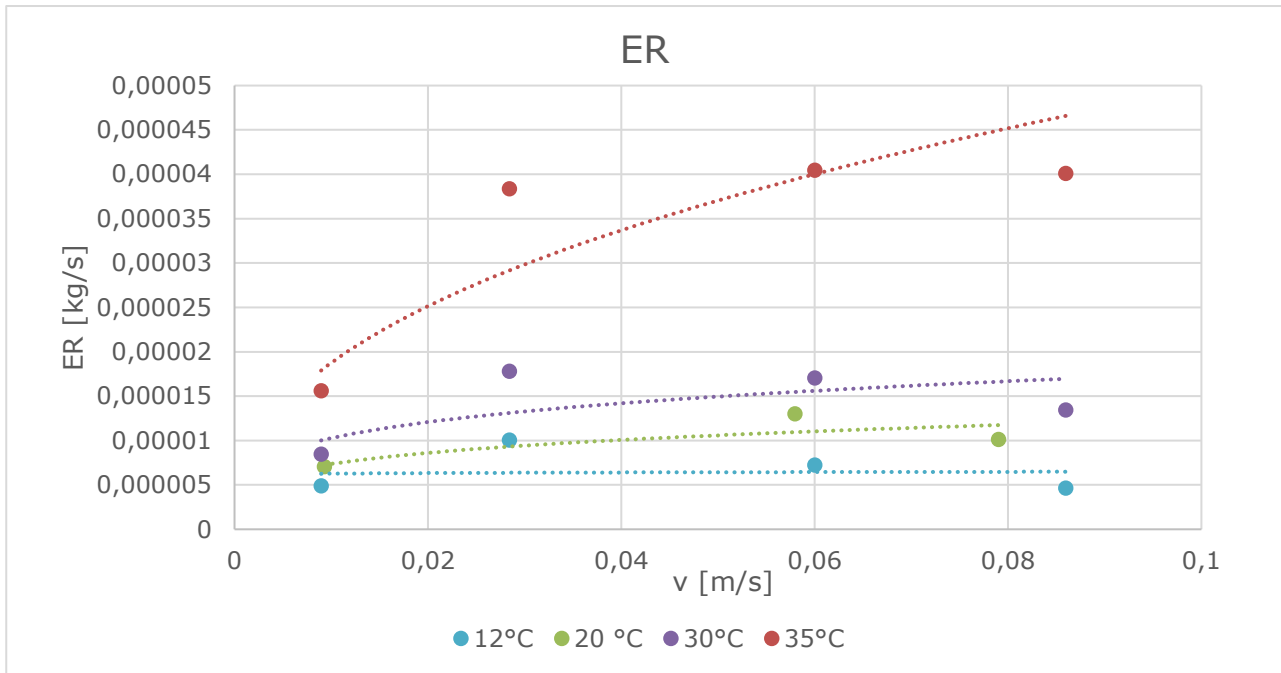


Figura 74:ER di acetone 500 mL/L a varie temperature

Dallo studio dei grafici, si può vedere che un incremento della temperatura comporta una traslazione dei profili verso l'alto, a testimoniare una maggiore emissione in aria. In particolare, per tutti e tre i composti è possibile evidenziare un consistente aumento di emissione quando si lavora a temperature superiori ai 30°C. Un fenomeno simile è stato osservato anche da Zhou et al. (2017), nel loro studio sull'inquinamento di VOC: benché in condizioni di emissione diverse, anche essi hanno registrato un significativo aumento della concentrazione qualora la temperatura sia maggiore di 30°C.

4.6.3. Interpretazione dei risultati

A partire dall'analisi di questi dati si può affermare con certezza che in un modello per le emissioni all'interno della Wind Tunnel, è necessario introdurre la temperatura del liquido, in quanto questa influenza, il fenomeno della volatilizzazione in maniera considerevole.

Al fine di comprendere meglio l'influenza della temperatura sulla concentrazione in uscita (e quindi l'ER), si sono riportati i risultati in grafici temperatura-concentrazione, presentati di seguito.

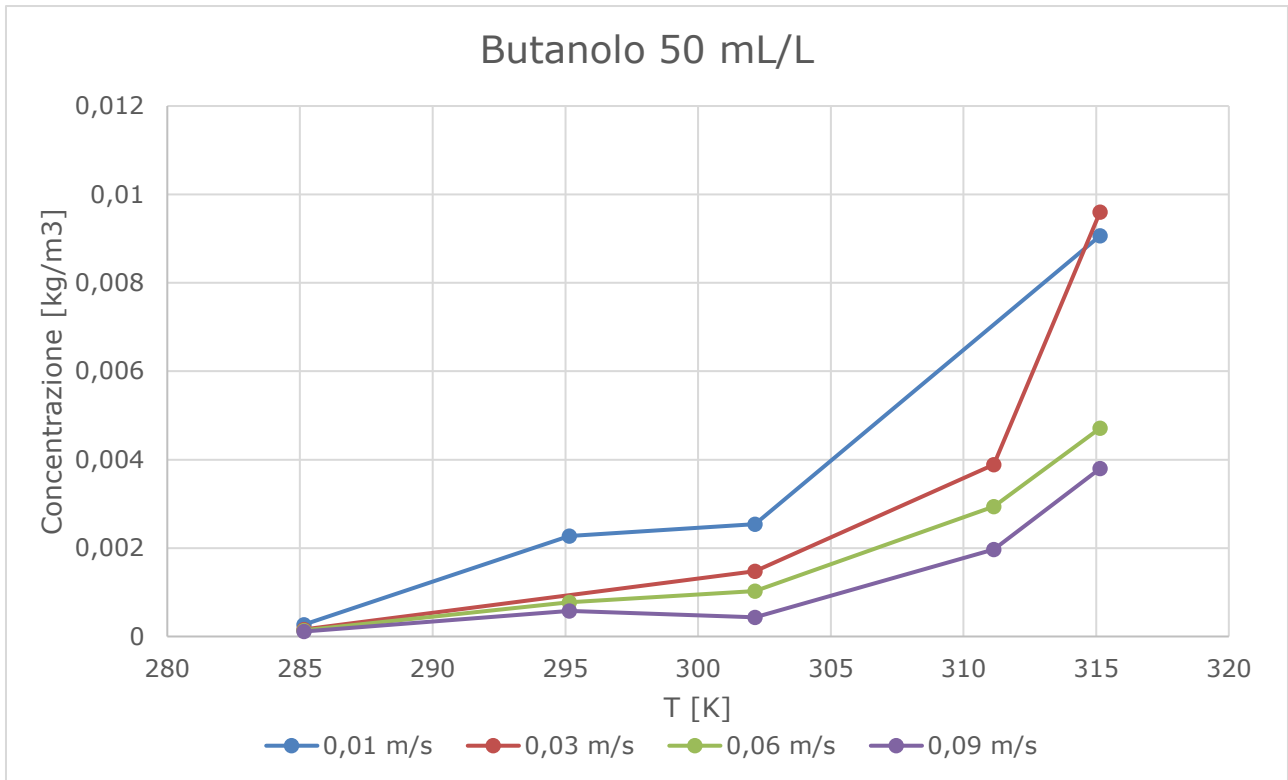


Figura 75: concentrazione uscente di butanolo 50 mL/L in funzione della temperatura a varie velocità

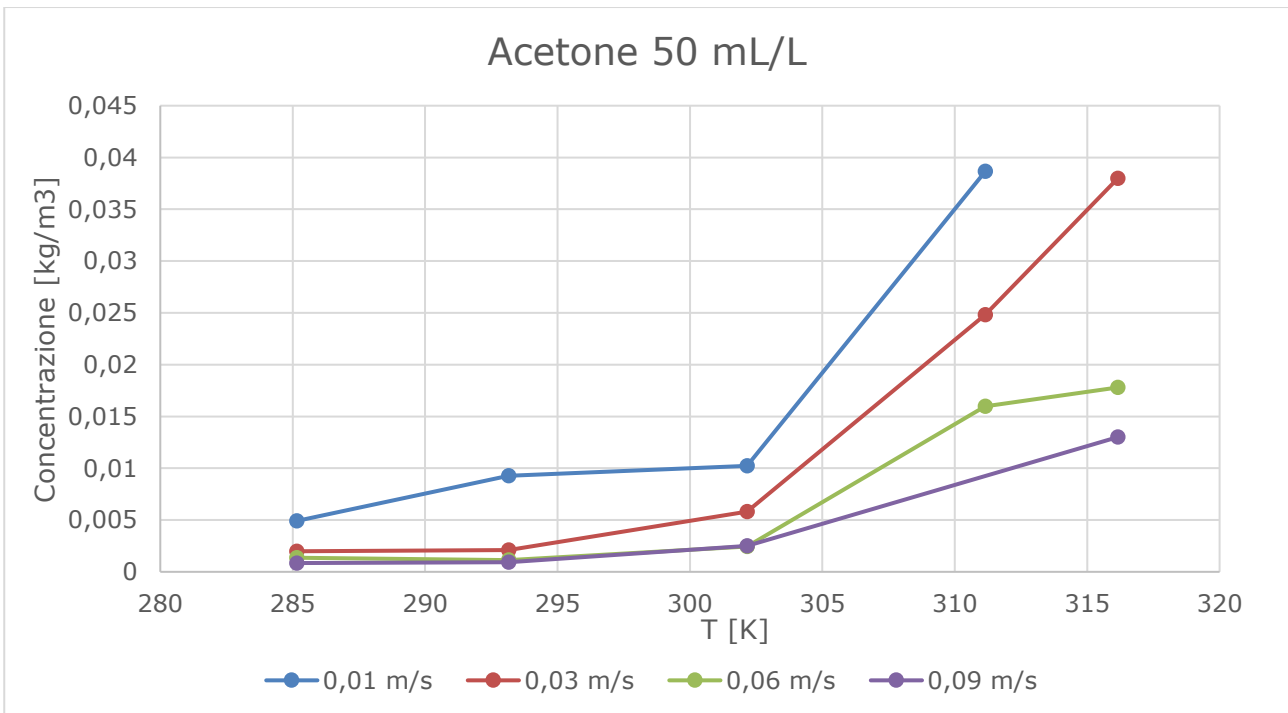


Figura 76: concentrazione uscente di acetone 50 mL/L in funzione della temperatura a varie velocità

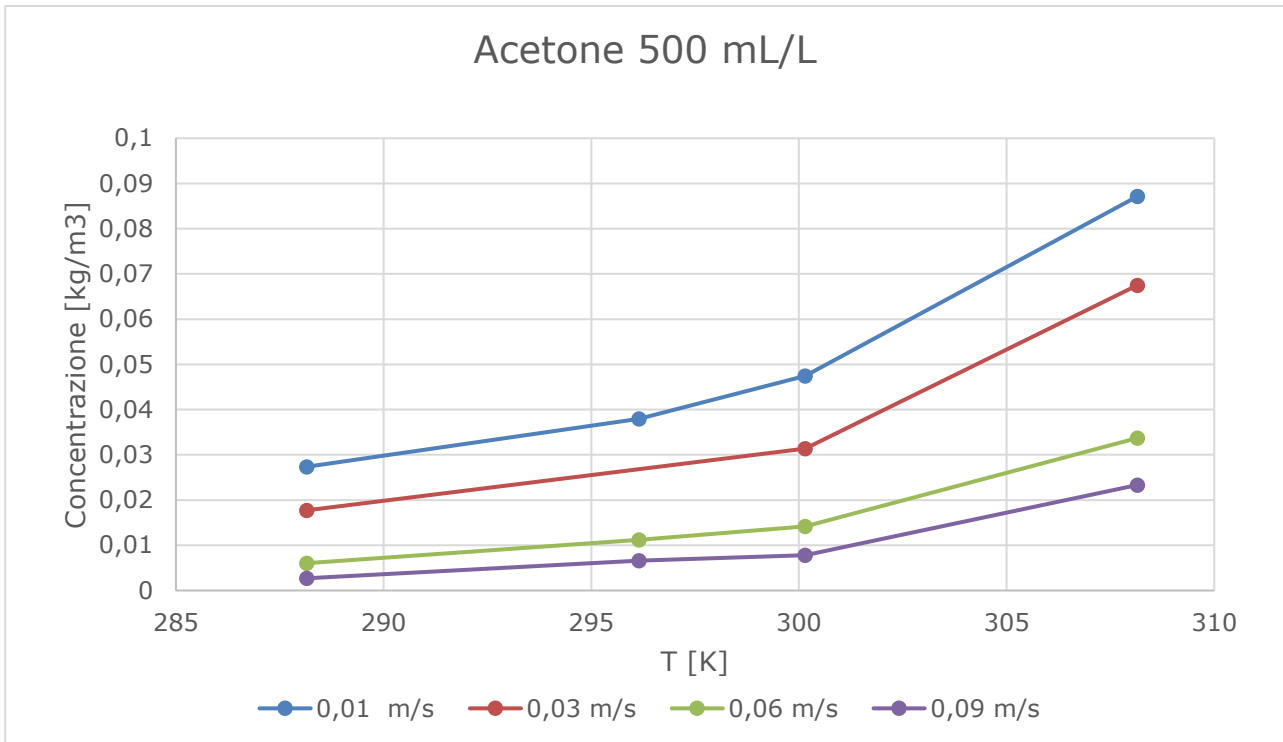


Figura 77: concentrazione uscente di acetone 500 mL/L in funzione della temperatura a varie velocità

La dipendenza della concentrazione dalla temperatura è ricavabile dall'equazione dei gas perfetti (che si ritiene applicabile nel caso in esame, essendo la pressione atmosferica e le temperature lontane da condizioni estreme):

$$P_i v = RT$$

$$v = \frac{RT}{P_i}$$

Con P_i pressione parziale del composto i , v volume molare, R costante universale dei gas [J/mol/K] e T temperatura [K].

E quindi

$$C = \frac{1}{v} = \frac{P_i}{RT}$$

dove C è la concentrazione del composto i -esimo.

Per ricavare la dipendenza dalla temperatura, si è ipotizzato che la concentrazione del composto in aria dipenda dalla temperatura nello stesso modo della pressione di vapore, cioè con un profilo simile a quello di Antoine

$$P_i \sim P_{sat} \sim \frac{\exp\left(-\frac{1}{T}\right)}{T}$$

Con P_{sat} pressione di vapore del composto e x_i frazione molare nel liquido.

Si è pertanto provato, per verificare questa ipotesi, a linearizzare i dati ottenuti secondo l'equazione

$$C = A * \frac{\exp\left(\frac{-B}{T}\right)}{T}$$

per fare ciò, sugli assi sono mostrati $1/T$ (sulle x) e $\ln(C \cdot T)$ (sulle y).

Segue la dimostrazione della linearizzazione del modello:

$$C = A * \frac{\exp\left(\frac{-B}{T}\right)}{T}$$

$$C * T = A * \frac{\exp\left(\frac{-B}{T}\right)}{T}$$

$$\ln(C * T) = -B * \frac{1}{T} + \ln(A)$$

I risultati della linearizzazione sono mostrati in figura.

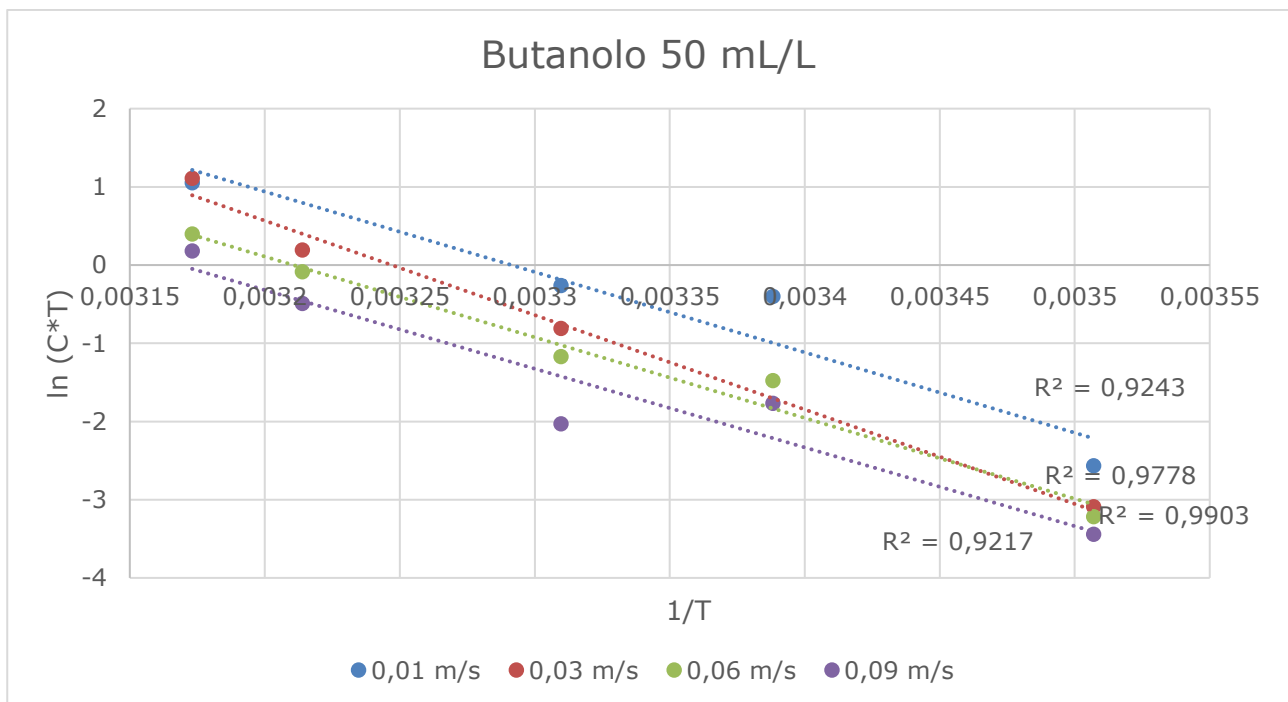


Figura 78: linearizzazione per il butanolo 50 mL/L

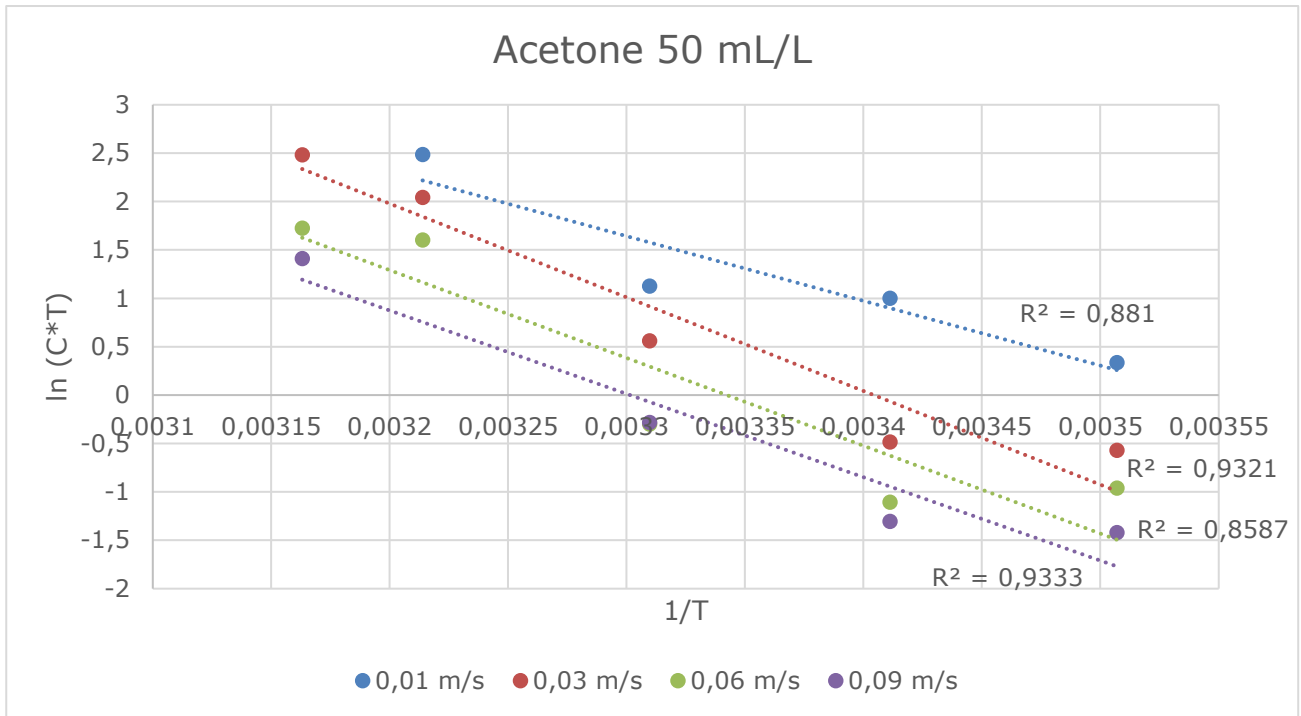


Figura 79: linearizzazione per l'acetone 50 mL/L

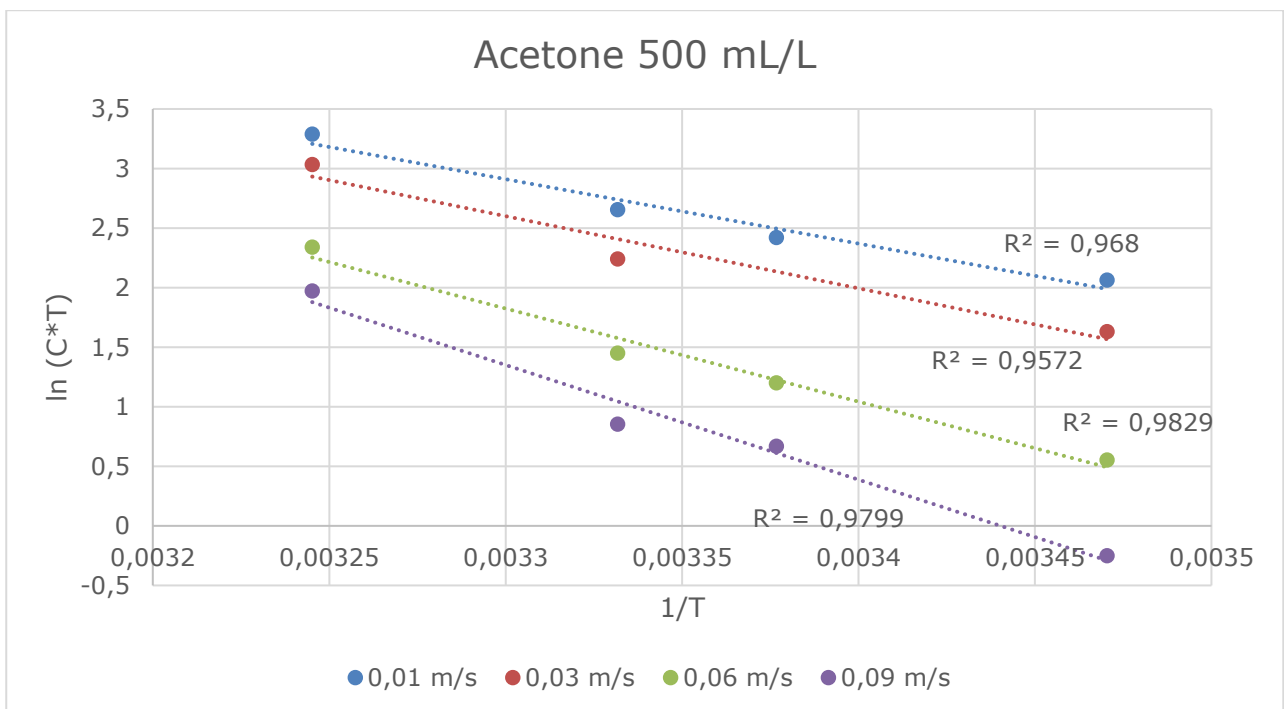


Figura 80: linearizzazione per l'acetone 500 mL/L

Come si può vedere, i risultati mostrano una discreta affidabilità nella linearizzazione, con valori di R^2 sempre superiori a 0,85 e molto spesso 0,9. È pertanto possibile concludere che il comportamento della concentrazione in fase gas è correlato alla temperatura nello stesso modo in cui lo è la pressione di vapore: sembra quindi che il ruolo giocato dalla temperatura sia quello di aumentare l'evaporazione all'interfaccia, con effetti minori negli altri fenomeni

di trasporto. Inoltre, diversamente dalle altre grandezze, il comportamento illustrato è lo stesso per entrambi i composti analizzati. Una dipendenza non lineare del fenomeno di volatilizzazione dalla temperatura è stata riscontrata anche nello studio di Hempel et al. (2016).

4.6.4. Prove a temperatura mista

Nelle prove svolte in precedenza, la temperatura del liquido all'interno della vaschetta e la temperatura dell'aria che scorreva all'interno della Wind Tunnel era pressoché la stessa, con differenze limitate a pochi gradi. Si è pertanto deciso di effettuare delle prove, con soluzioni di acetone e butanolo (entrambi 50 mL/L) in cui queste due temperature fossero sensibilmente diverse tra loro, allo scopo di capire se l'effetto della temperatura sulla concentrazione sia legata alla fase liquida, alla fase gas o ad entrambe.

Come in precedenza, sono presentati solo i grafici, mentre i valori dettagliati sono consultabili in Appendice.

Butanolo 50 mL/L

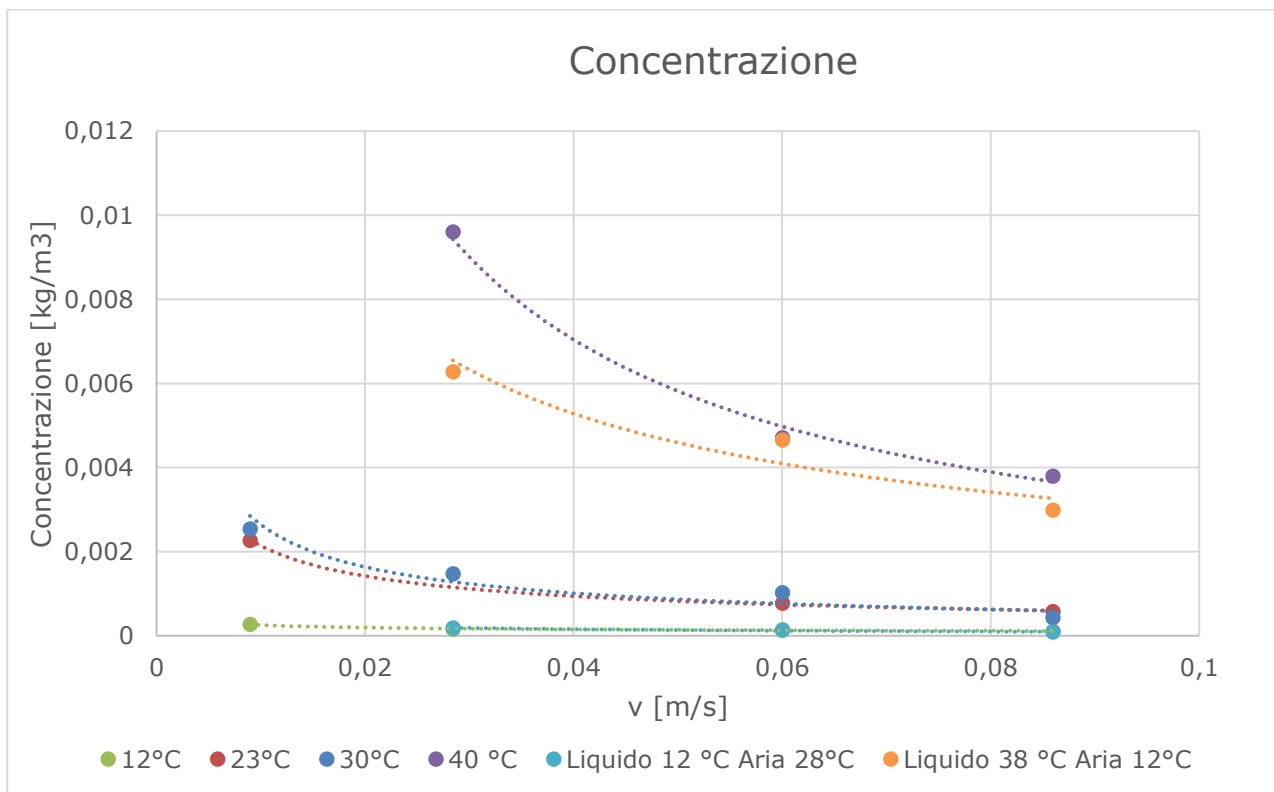


Figura 81: concentrazione uscente di butanolo 50 mL/L a varie temperature, con prove a temperatura mista

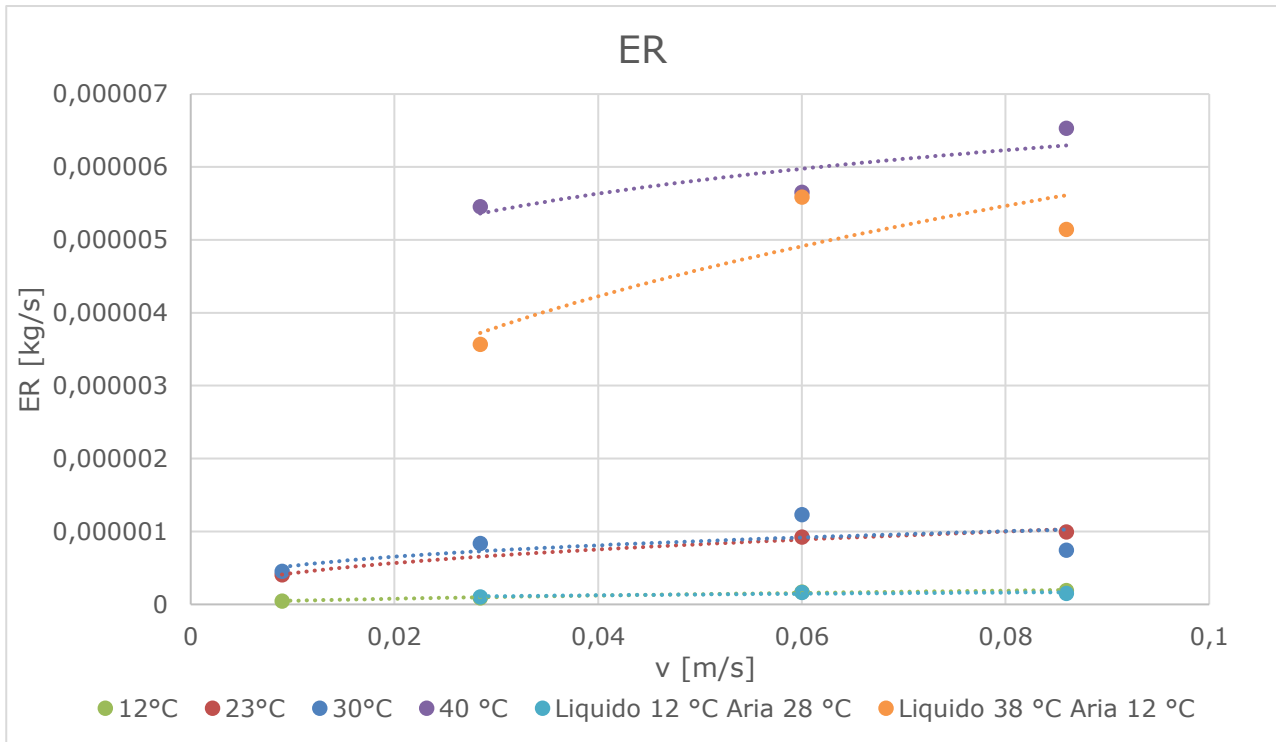


Figura 82:ER di butanolo 50 mL/L a varie temperature, con prove a temperatura mista

Acetone 50 mL/L

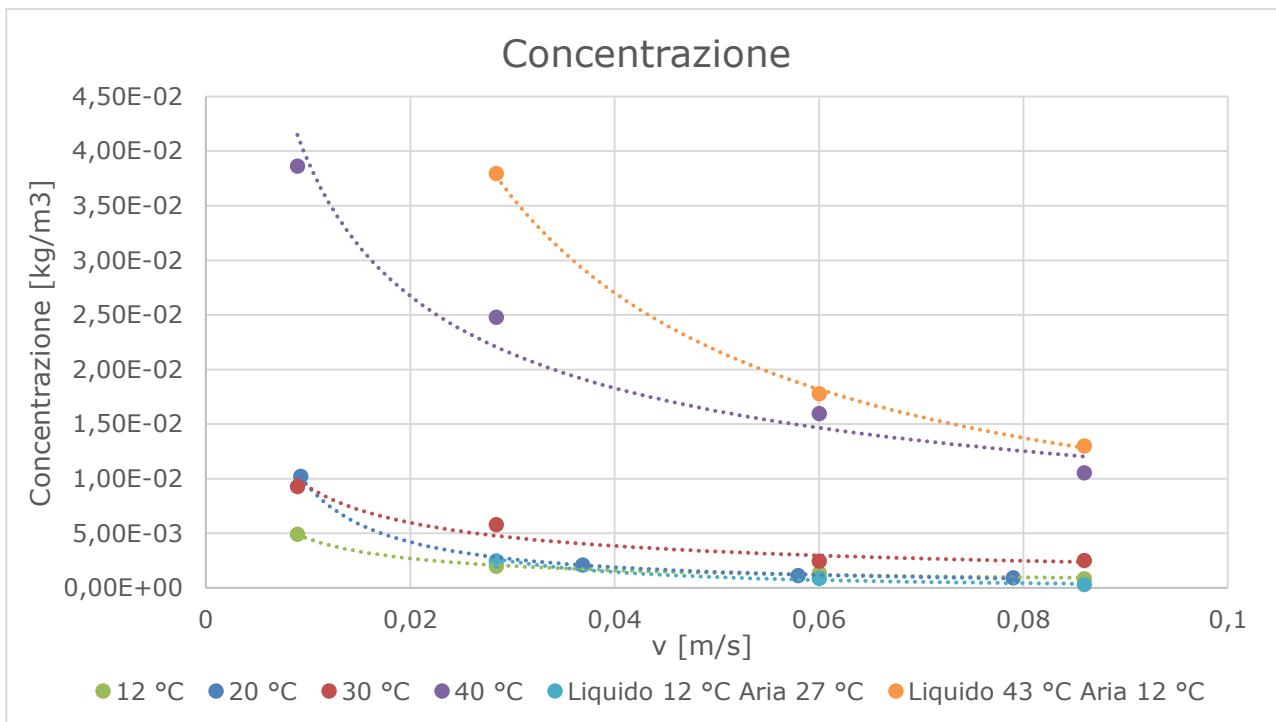


Figura 83:concentrazione uscente di acetone 50 mL/L a varie temperature, con prove a temperatura mista

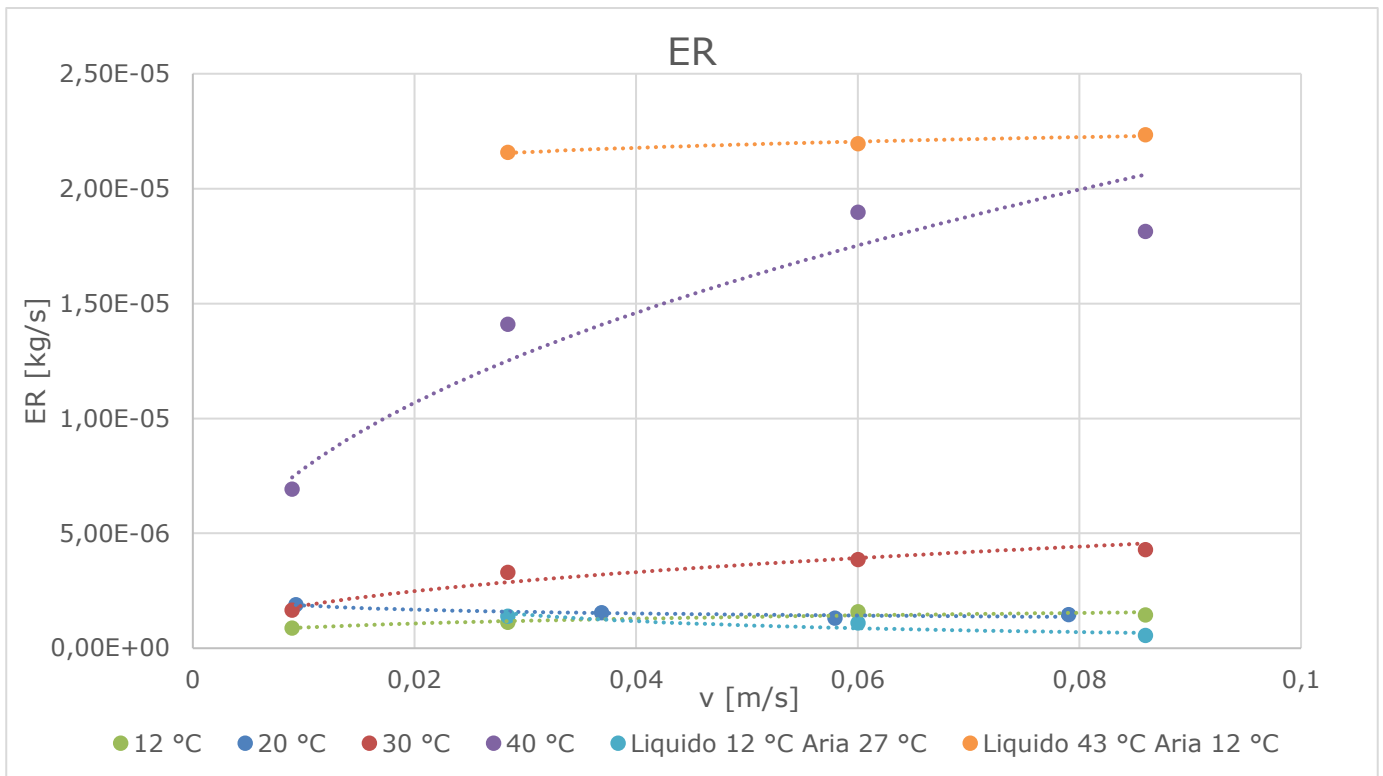


Figura 84: ER di acetone 50 mL/L a varie temperature, con prove a temperatura mista

Osservando i grafici, si nota con semplicità come il parametro controllante l'evaporazione sia nettamente la temperatura del liquido: infatti, le prove a temperatura mista si attestano vicine a quelle eseguite alla stessa temperatura del liquido, e non dell'aria, mentre questa sembra non giocare un ruolo decisivo nel fenomeno. Il parametro decisivo nell'evaporazione sembra essere la temperatura del liquido, direttamente collegata alla pressione di vapore: a conferma di ciò, il valore di evaporazione è dipendente dalla temperatura come la pressione di saturazione (paragrafo precedente). Si può quindi concludere che l'evaporazione dipende fortemente dal valore di concentrazione superficiale che si viene a formare nell'interfaccia, prima quindi che intervengano le diverse condizioni fluidodinamiche.

4.7. Prove con aria umida

L'ultimo parametro da noi analizzato è l'umidità della corrente gassosa, che lambisce la superficie. Sono numerosi gli studi che la identificano come fattore influenzante l'emissione di composti odorosi, in particolare all'interno della Wind Tunnel (Raimundo et al., 2014; Parker et al., 2010)

Come espresso in precedenza, nel nostro studio queste prove sono state effettuate con un valore di umidità relativa probabilmente superiore al 98%, valore limite di misurazione dello strumento. I composti da noi analizzati sono etanolo a due concentrazioni diverse (50 mL/L e 500 mL/L), butanolo in soluzione 50 mL/L e acetone puro e in soluzione a due concentrazioni diverse

(50mL/L e 500 mL/L). Tutte le prove sono state effettuate alla stessa temperatura per quanto possibile, intorno ai 20 °C.

Si riportano i grafici per i composti citati con la concentrazione ed il ER sia delle prove con aria secca che con aria umida, così da facilitarne il confronto. Come detto, non sono riportati i profili delle linee teoriche, in quanto esse non tengono conto dell'umidità dell'aria e perciò, un confronto risulterebbe essere insensato.

I valori dettagliati sono consultabili in Appendice.

4.7.1. **Acetone**

Acetone puro

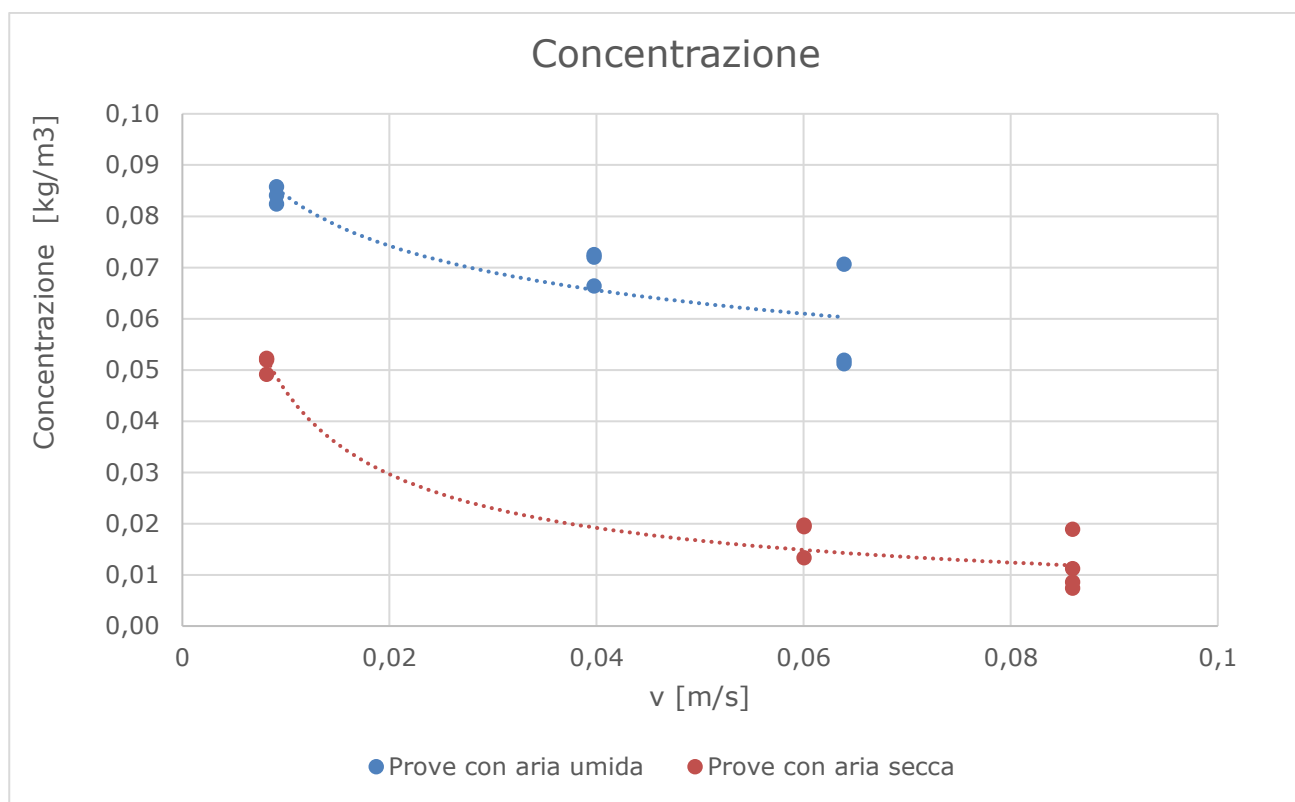


Figura 85: concentrazione uscente di acetone puro con aria umida

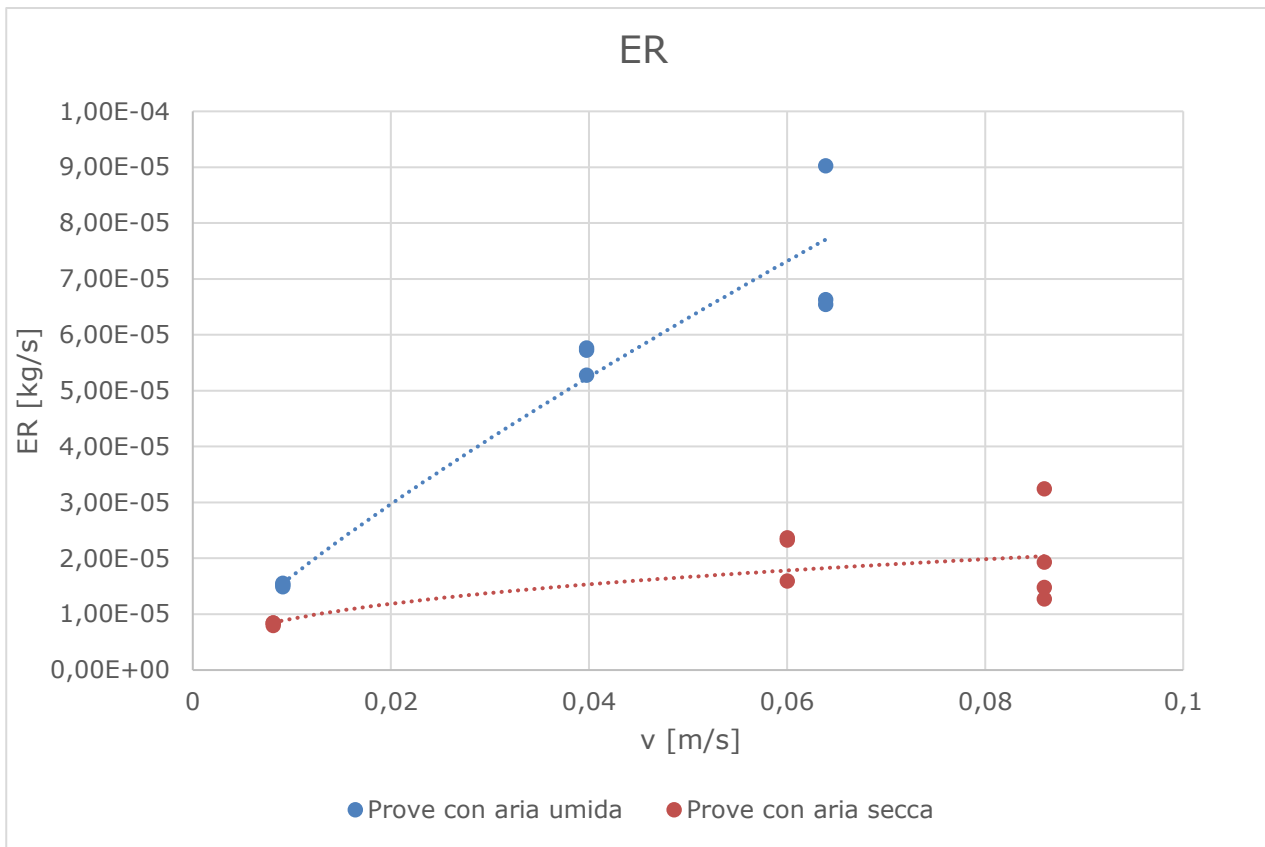


Figura 86:ER di acetone puro con aria umida

Anche nel caso più semplice, operando cioè con un composto puro, si può osservare una forte differenza di comportamento tra le prove con aria secca e le prove con aria umida: il profilo con aria umida si allontana fortemente da quello teorico, sia in termini quantitativi (i valori di concentrazione sono sempre più elevati, in particolare alle alte velocità) che in termini qualitativi (il profilo di concentrazione è più indipendente dalla velocità, come osservabile dall'appiattimento del grafico).

SI può quindi osservare come la presenza dell'acqua (nell'aria) introduca differenze non previste dal modello di Prandtl, in grado di alterare sensibilmente i dati.

Acetone a 500 mL/L

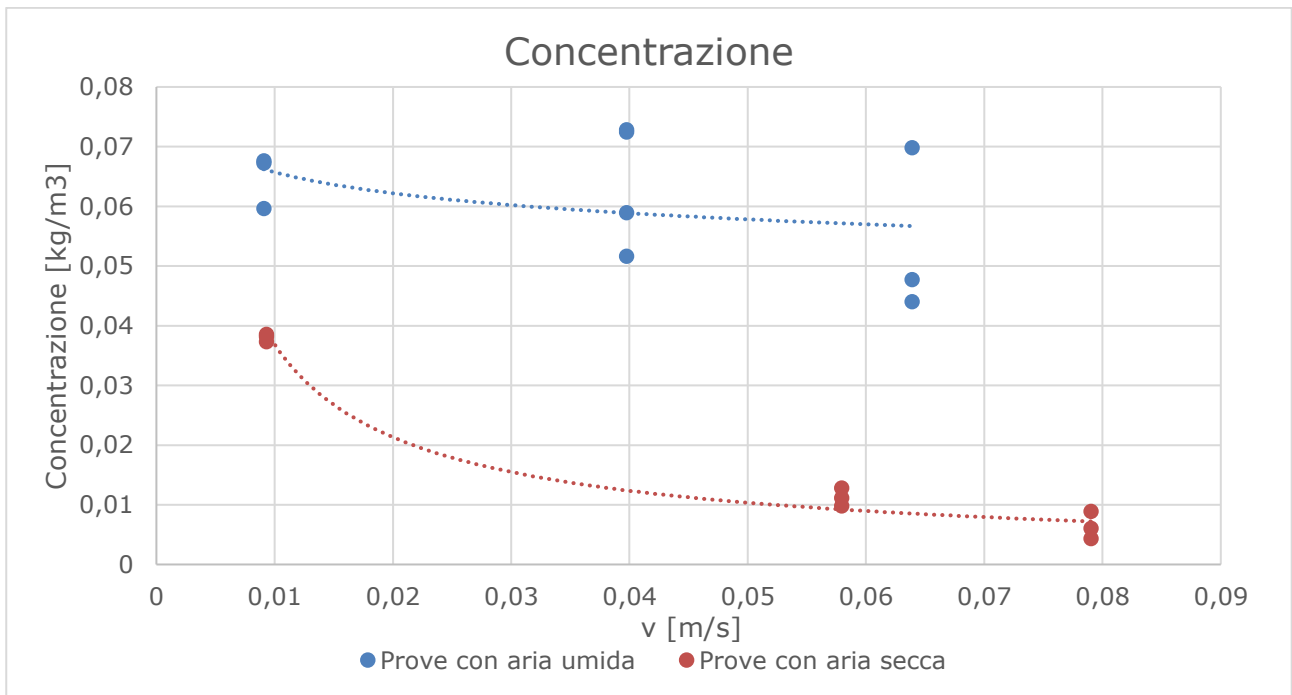


Figura 87:concentrazione uscente di acetone 500 mL/L con aria umida

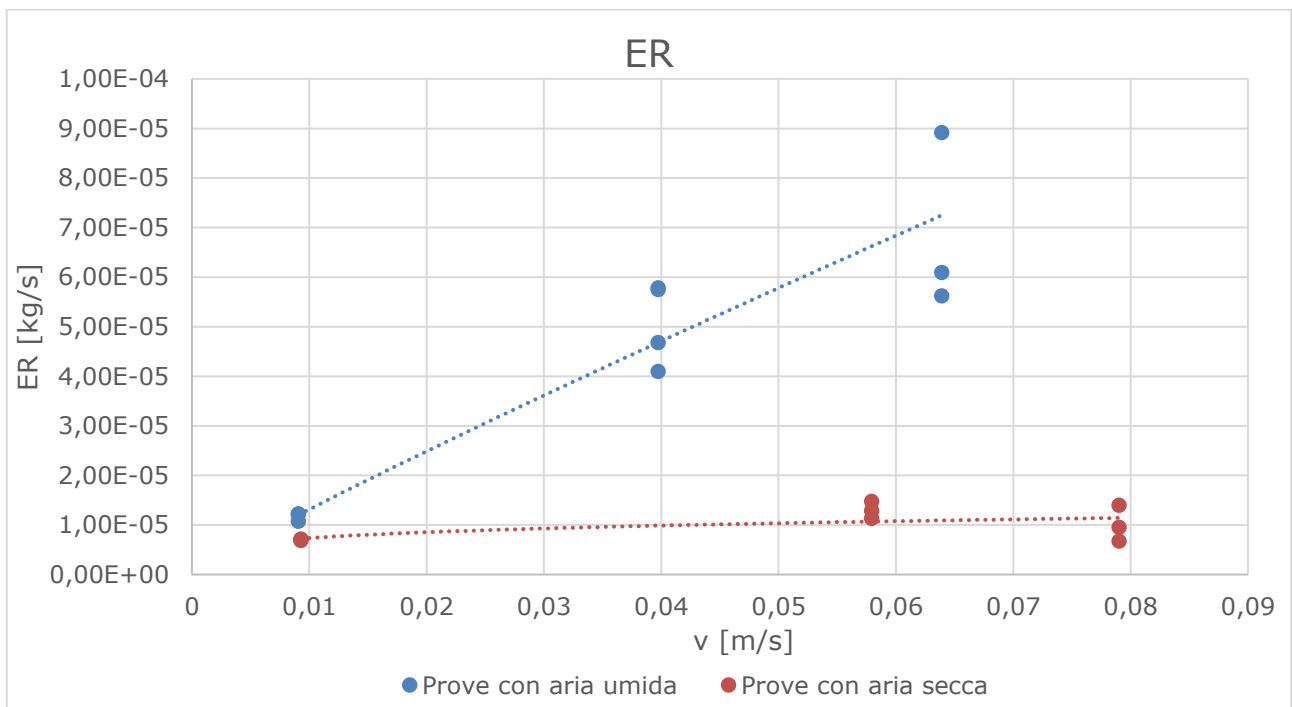


Figura 88:ER di acetone 500 mL/L con aria umida

Acetone a 50 mL/L

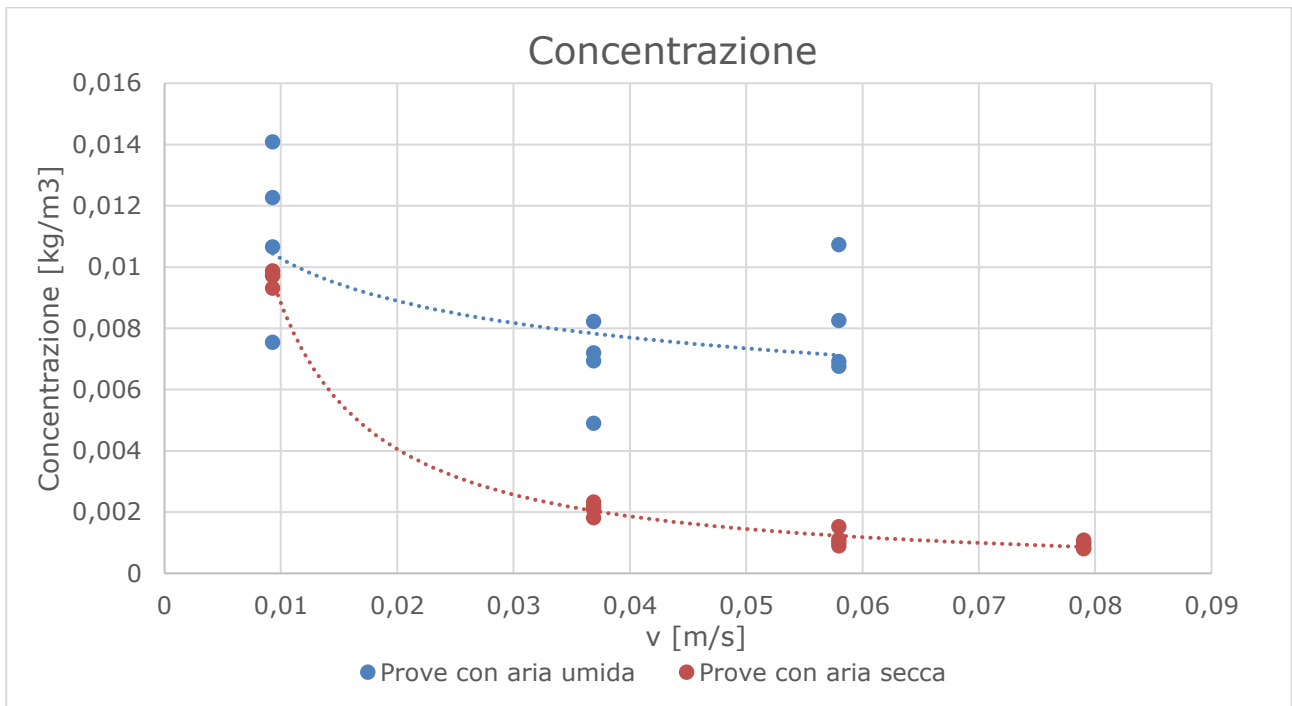


Figura 89:concentrazione uscente di acetone 50 mL/L con aria umida

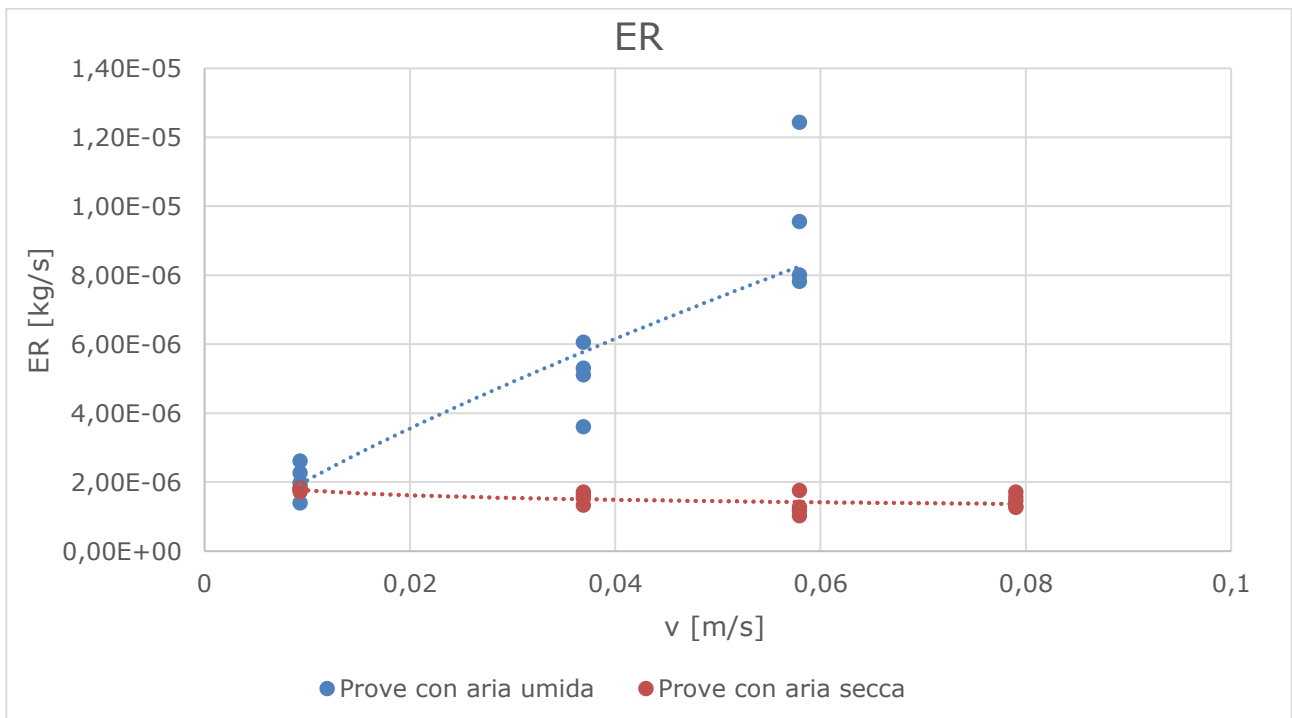


Figura 90:ER di acetone 50 mL/L con aria umida

4.7.2. Etanolo

Etanolo a 50 mL/L

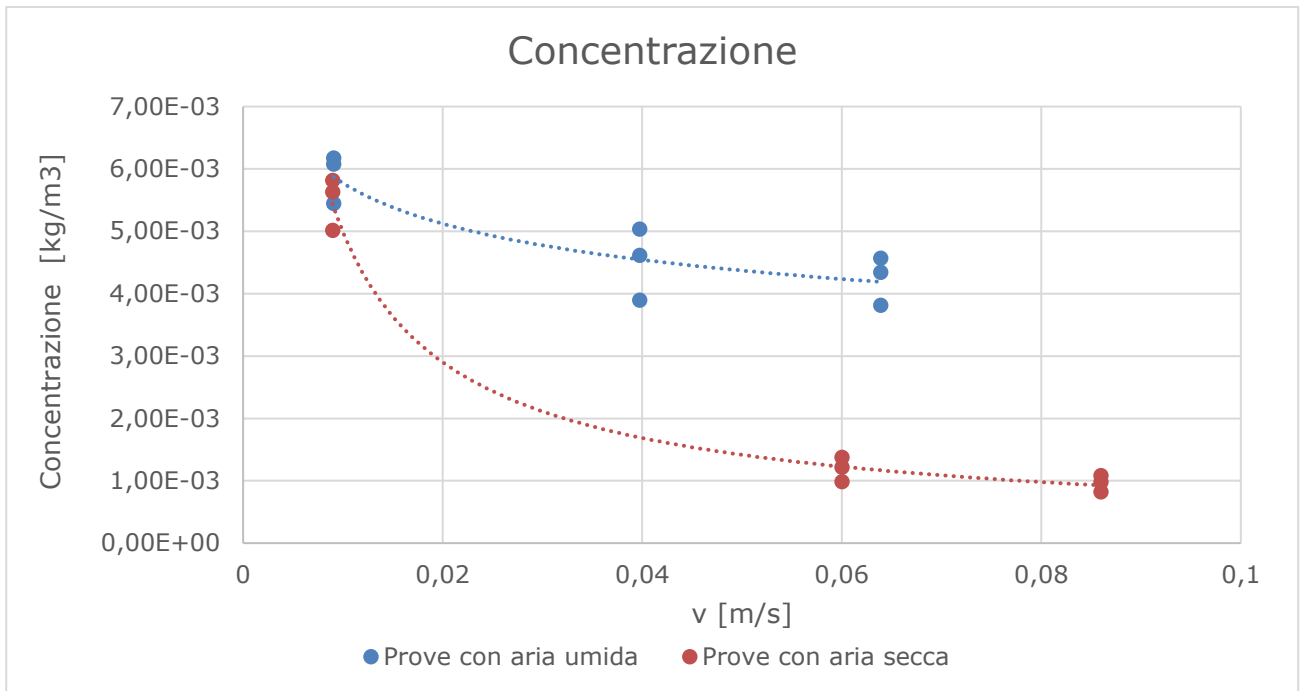


Figura 91: concentrazione uscente di etanolo 50 mL/L con aria umida

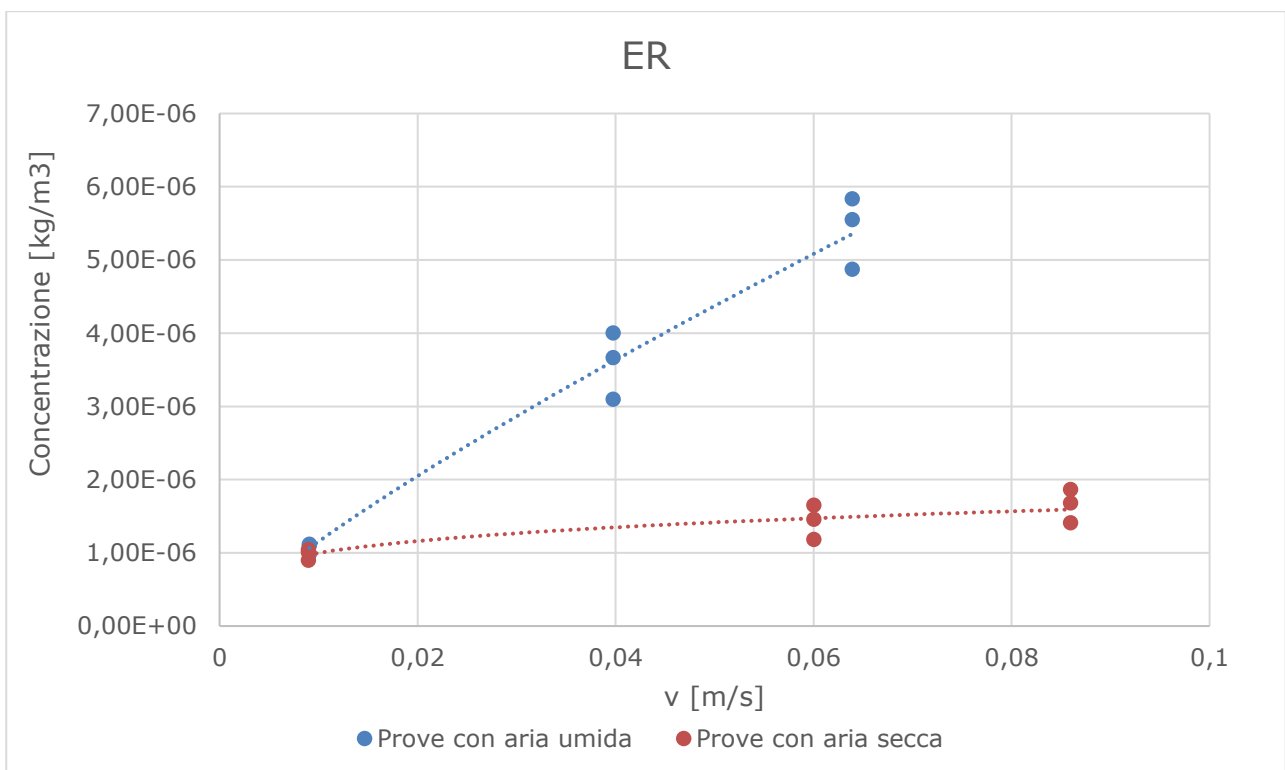


Figura 92: ER di etanolo 50 mL/L con aria umida

Etanolo a 500 mL/L

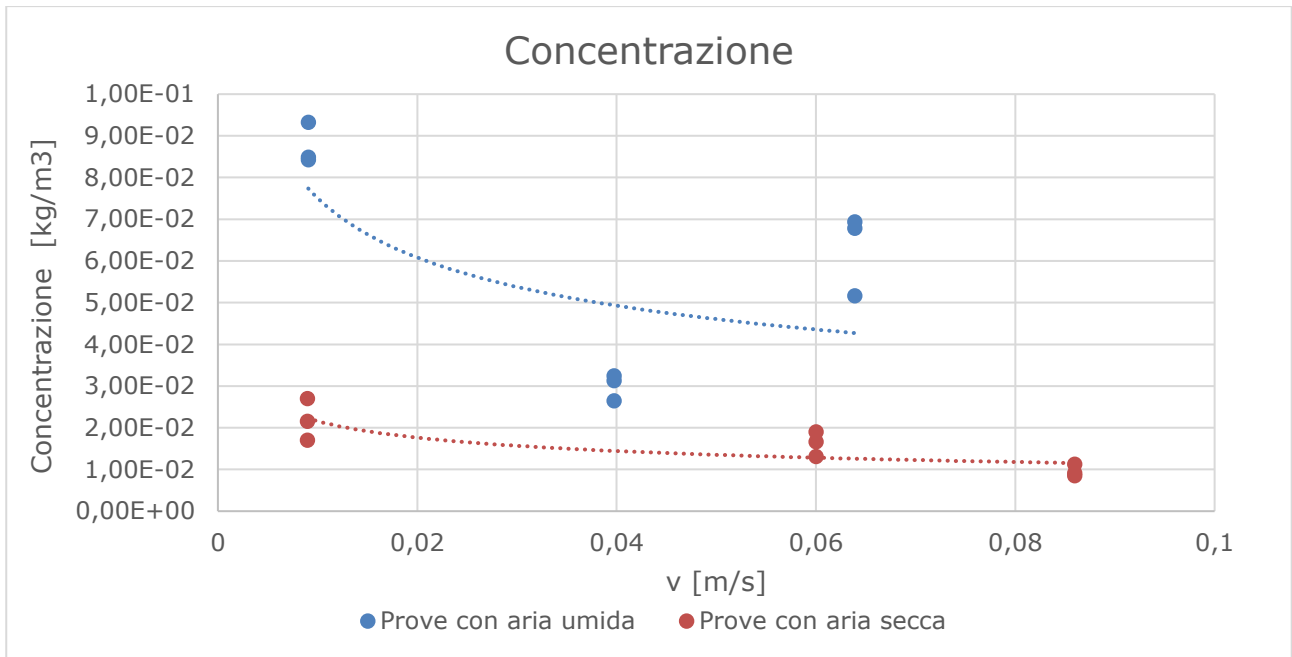


Figura 93:concentrazione uscente di etanolo 500 mL/L con aria umida

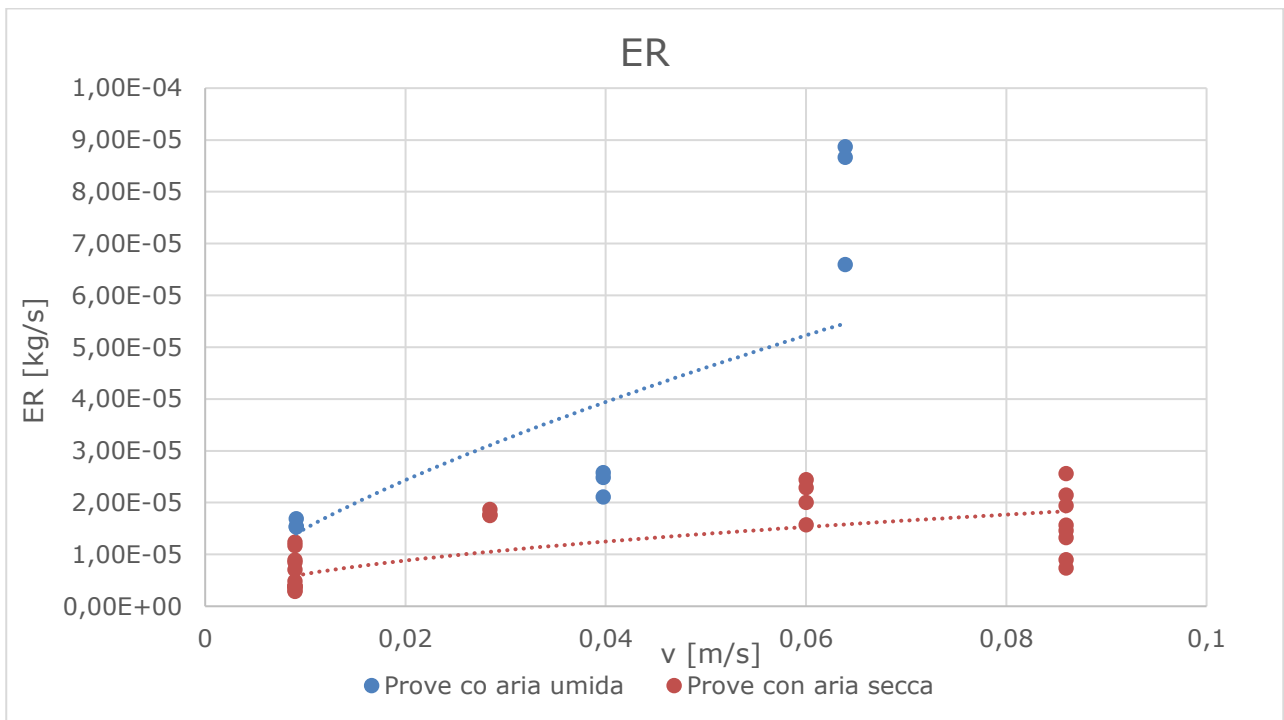


Figura 94:ER di etanolo 500 mL/L con aria umida

4.7.3. Butanolo

Butanolo a 50 mL

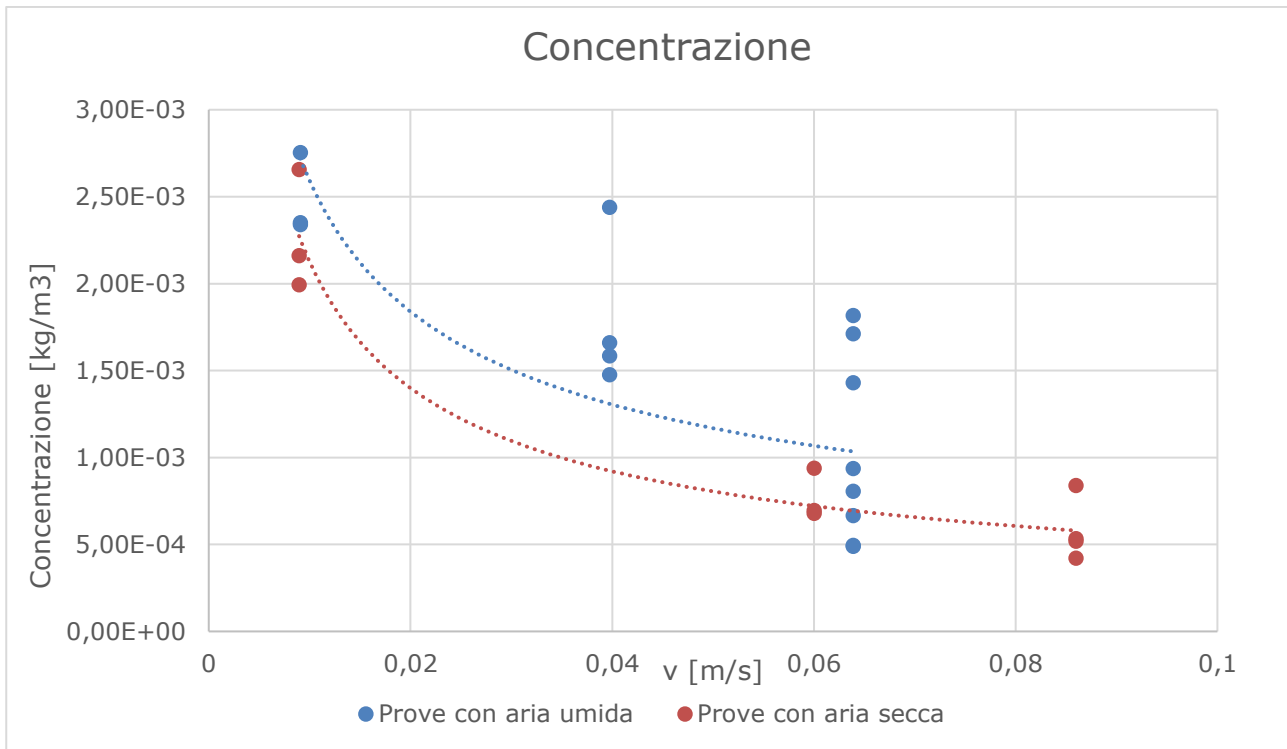


Figura 95:concentrazione uscente di butanolo 50 mL/L con aria umida

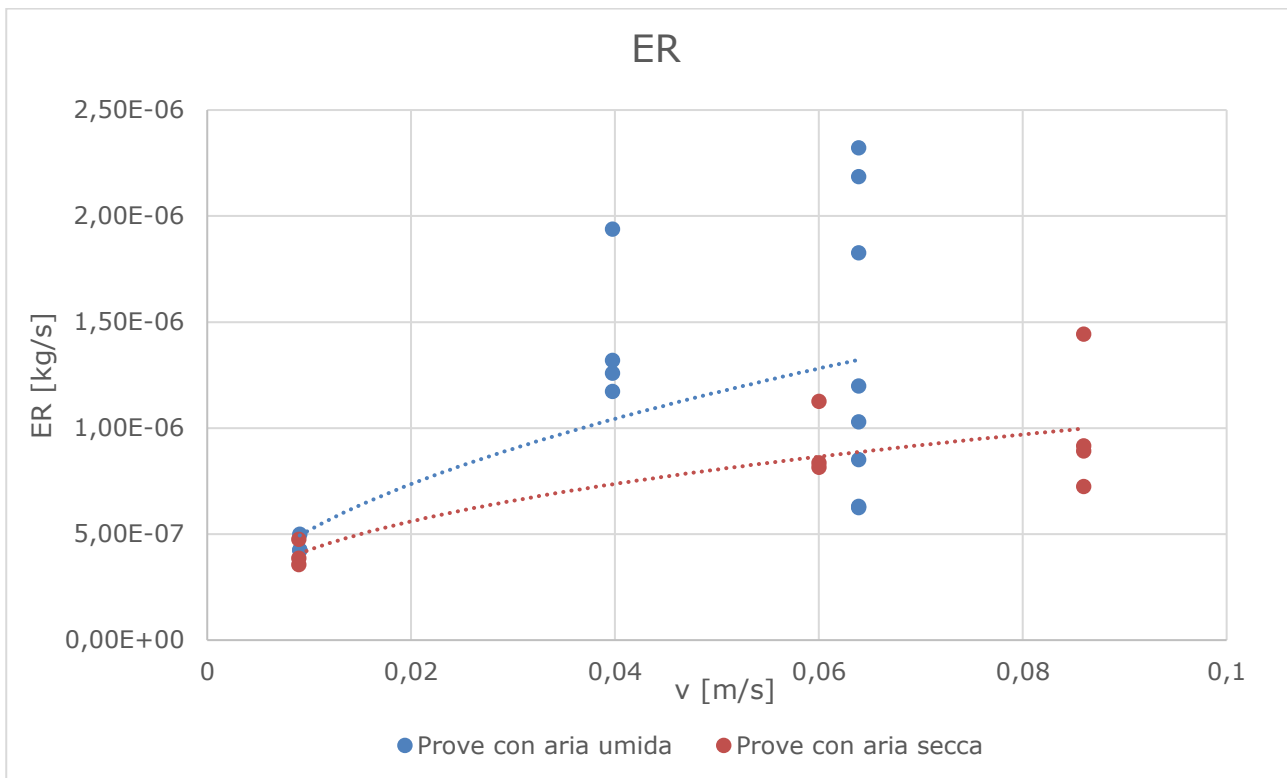


Figura 96:ER di butanolo 50 mL/L con aria umida

4.7.4. Interpretazione dei dati

Dai grafici si può evincere che nella maggior parte delle prove, eccetto che nel caso del butanolo, un aumento dell'umidità relativa dell'aria comporta un aumento delle emissioni.

Un'altra caratteristica rilevabile nelle prove con aria umida è una modifica nell'andamento del profilo di concentrazione registrata.

Inoltre, se si fa un confronto tra i valori di concentrazione delle prove con aria secca e quelli con aria umida, si può vedere che a velocità più bassa essi risultano spesso molto simili o in generale, la differenza tra essi è comunque molto minore piuttosto che a alta velocità. Questa condizione è stata correlato da noi a un particolare fenomeno che avviene a bassa velocità all'interno della Wind Tunnel: a questi valori, la convezione potrebbe non essere più forzata, come a velocità maggiori, ma simile a quella naturale e quindi possono esserci delle zone di ristagno e accumulo di vapore all'interno dello strumento, anche con aria secca. A conseguenza di ciò, i valori risultano essere simili proprio perché si creano le stesse condizioni all'interno della Wind Tunnel. A riprova di tale affermazione, abbiamo effettuato delle misurazioni dell'umidità all'interno della Wind Tunnel alle diverse velocità; di seguito si riportano i risultati.

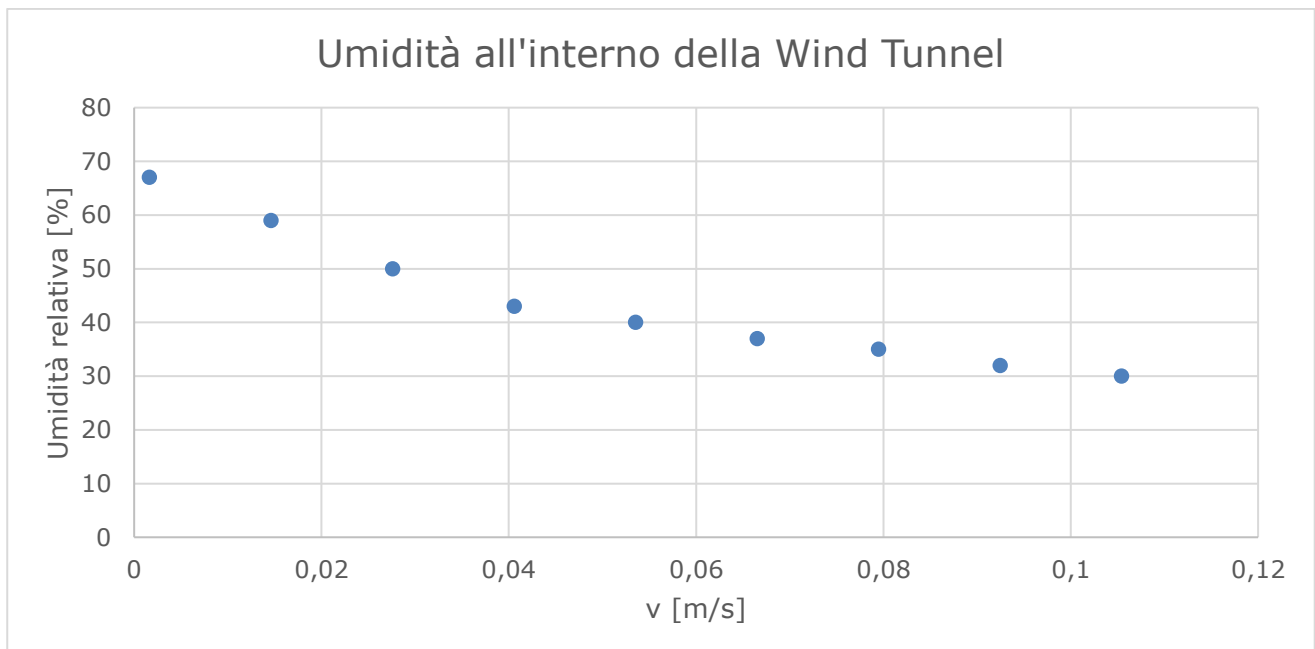


Figura 97: Umidità all'interno della Wind Tunnel

Si può notare che all'aumentare della velocità il valore di umidità decresce e in particolare, alla velocità più bassa da noi utilizzata ($v=0,01$ m/s) il valore di umidità relativa è particolarmente alto (circa 65%): ci troviamo quindi in condizioni molto simili alle prove con aria umida. Un'ulteriore conferma di

questo sono le prove con acetone puro, dove anche a bassa velocità è possibile riscontrare un sensibile aumento della concentrazione nelle prove con aria umida: non essendo presente acqua all'interno della Wind Tunnel, il valore di umidità rimane costante, soprattutto a bassa velocità, non andando a falsificare i risultati, aumentando la volatilizzazione di acetone.

Questo potrebbe significare che all'aumentare dell'umidità, la concentrazione è sempre più indipendente dalla velocità. Questa modifica dell'andamento della concentrazione comporta una modifica del profilo del ER che presenta un aumento più consistente all'aumentare della velocità. Il butanolo, invece, non presenta questa caratteristica, rimanendo il suo profilo inalterato.

Una possibile spiegazione all'incremento nell'evaporazione, specie di etanolo ed acetone, potrebbe essere ricondotta ad una condizione di sovrasaturazione dell'aria con presenza di goccioline, non rilevabili a occhio nudo, che fanno sciogliere i composti altamente solubili al loro interno, comportando appunto un maggiore flusso dalla superficie. A riprova di questo, il butanolo, la cui solubilità risulta limitata, è influenzato dall'umidità in maniera minore da questo parametro.

A conclusione, si può dire che anche l'umidità risulta un fattore controllante delle emissioni, in particolari per quei composti che sono altamente miscibili in acqua. La solubilità risulta essere un altro parametro di importanza consistente, come era già stato rilevato in precedenza, anche se la sua importanza è molto minore di quella temperatura, che fa variare i risultati di ordini di grandezza, mentre il ruolo dell'umidità risulta essere significativo solo ad alte velocità e solo per i composti molto solubili in acqua.

Si può inoltre affermare che anche le prove con aria secca in entrata sono influenzate dall'umidità che si viene a formare all'interno della Wind Tunnel, raggiungendo valori apprezzabili a basse velocità; a differenza dalle prove in soluzione, le prove con i composti puri non hanno evaporazione d'acqua e quindi la formazione di umidità, fornendo quindi una possibile spiegazione alla differenza di comportamento tra i due casi.

4.8. Valutazione dei risultati in riferimento allo studio di Raimundo et al. (2014)

Con riferimento allo studio esposto in precedenza, abbiamo quindi anche noi calcolato dai nostri dati sperimentali il flusso dalla superficie in termini massivi e lo abbiamo confrontato con le medesime correlazioni raccolte dalla letteratura e anche con le correlazioni da loro sviluppate.

Di seguito si riportano i grafici alle diverse velocità da noi analizzate; i dati sono consultabili in Appendice.

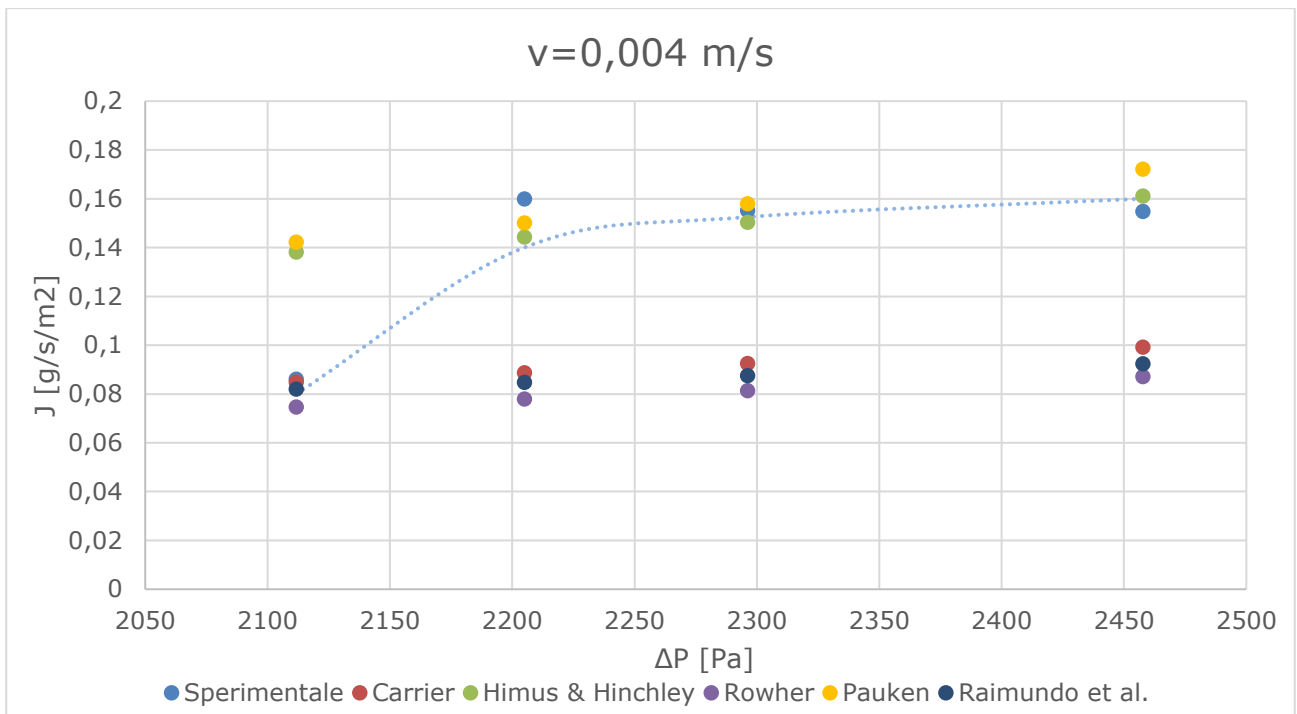


Figura 98: Risultati con lo stesso approccio di Raimundo (bassa velocità)

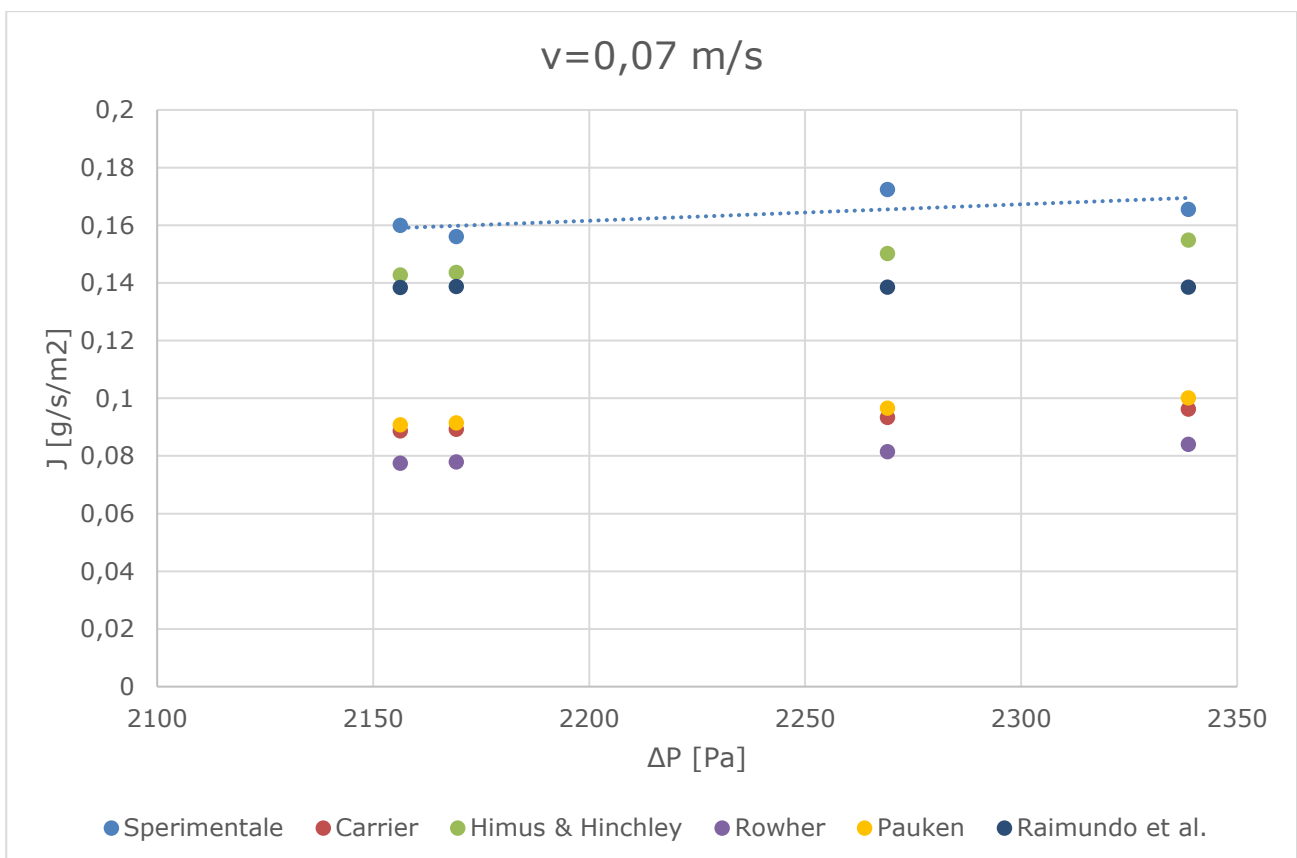


Figura 99: Risultati con lo stesso approccio di Raimundo (velocità intermedia)

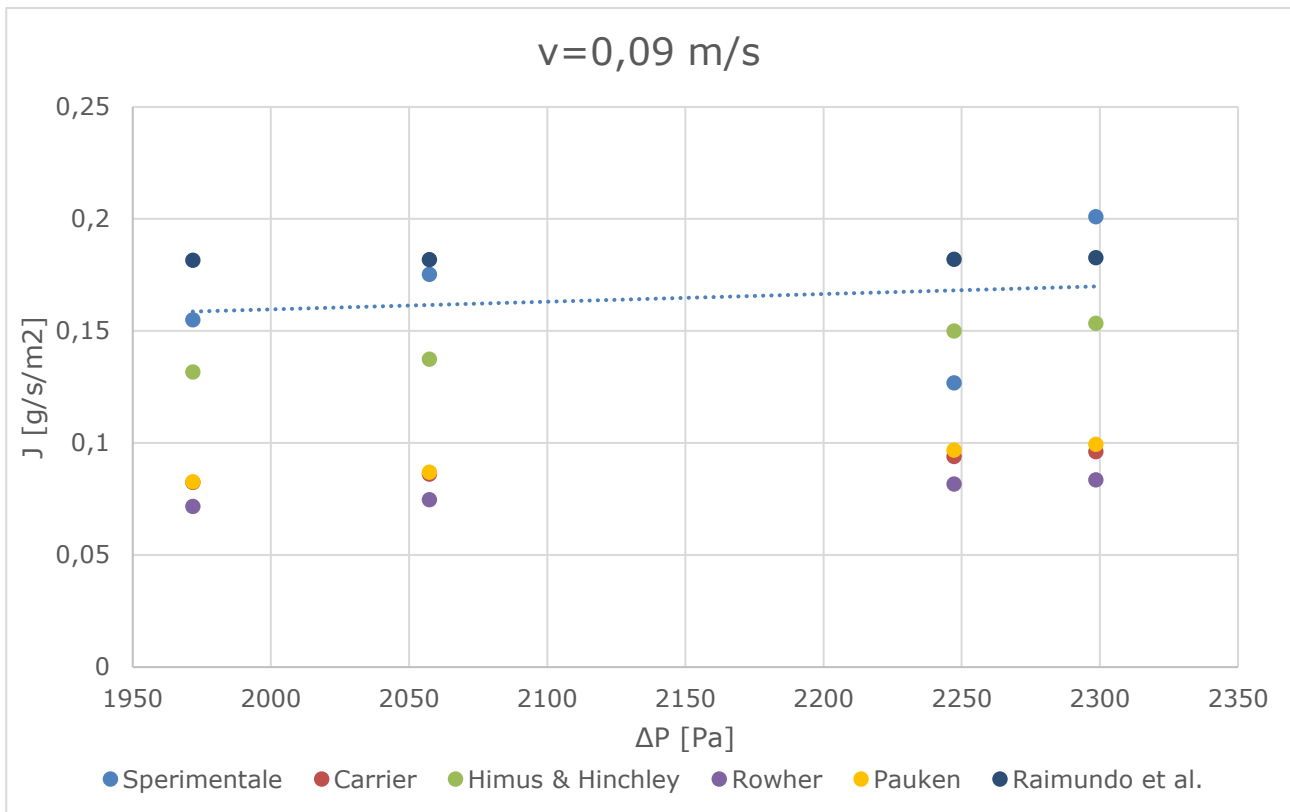


Figura 100: Risultati con lo stesso approccio di Raimundo (alta velocità)

A bassa velocità è visibile un trend non lineare del flusso rispetto alla differenza di pressione ΔP ; il modello che meglio approssima i nostri dati è il modello di Pauken, che appunto prevede una non linearità, come da noi riscontrato. Anche il modello di Himus e Hinchley sembra essere valido, benché preveda un trend lineare.

A velocità più elevate, il flusso assume un andamento più lineare; in entrambi i casi, il modello che presenta un accordo migliore coi dati sperimentali risulta essere quello di Himus e Hinchley, che prevede un andamento lineare e ha come unica variabile la velocità. Anche il modello degli autori dello studio, molto più complesso rispetto agli altri, sembra essere in grado di rispecchiare i valori sperimentali. Al contrario, il modello di Pauken che, nel caso precedente, fittava meglio i dati, a queste velocità invece tende a una sottostima dei valori.

Bisogna tenere conto però che si sono assunte condizioni stazionarie per quanto riguarda il valore della tensione di vapore in aria: essa è stata assunta costante e pari al valore in ingresso. Questo risulta essere un'approssimazione molto forte, perché, come abbiamo dimostrato in precedenza, il valore di umidità tende ad aumentare sensibilmente, soprattutto a basse velocità. È comunque interessante la variazione di trend che abbiamo riscontrato passando da velocità basse a più elevate: questo cambiamento è stato registrato anche dagli autori stessi di questo studio.

5.CONCLUSIONI

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.

Lavori precedenti hanno analizzato il caso di volatilizzazione di sostanze pure all'interno della Wind Tunnel; partendo da questo modello, abbiamo verificato la validità di questi nel caso di due sostanze pure arrivando alla conclusione, già ottenuta in lavori precedenti, che è possibile spiegare i dati sperimentali usando il modello ottenuto da Prandtl opportunamente modificato, in particolare nel valore della costante, che viene ricalcolata sulla base della Wind Tunnel utilizzata.

Sebbene questo risultato sia molto importante, dando un modello di facile applicazione per l'evaporazione all'interno della Wind Tunnel, esso risulta limitato al solo caso dei composti puri: si è in fatto dimostrato in questa tesi come anche il caso di soluzione più semplice, ovvero un singolo composto in soluzione binaria con acqua, sfugga agli attuali modelli predittivi di evaporazione, che risultano quindi non adeguati alle situazioni reali. In

particolare, si sono rilevate grosse differenze sui composti molto solubili in acqua, nonché una forte dipendenza, assolutamente non lineare e prevedibile, allo stato attuale delle conoscenze, dalla concentrazione del composto in soluzione.

È importante quindi riuscire a comprendere al meglio il fenomeno di volatilizzazione delle sostanze odorigene e soprattutto come l'utilizzo di un dispositivo a cappa possa andare a modificarlo. Al fine di riuscire nell'intento di modellare l'evaporazione di composto sotto cappa, è importante conoscere i parametri che possono risultare controllati nello svolgimento del fenomeno e anche come questi possano variare durante il campionamento mediante Wind Tunnel. Come specificato nel corso del lavoro da noi presentato, la velocità del vento risulta essere comunque solo uno dei tanti fattori di cui è necessario tenere conto nello svolgimento del campionamento. Gli ulteriori parametri che noi siamo stati in grado di identificare sono la temperatura e l'umidità del flusso gassoso, oltre alle proprietà specifiche dei vari composti (in primis la solubilità in acqua).

Per quanto riguarda la temperatura abbiamo constatato come la temperatura del liquido sia maggiormente controllante rispetto a quello del flusso gassoso, come previsto anche teoricamente, e che l'evaporazione della sostanza aumenti sensibilmente all'aumentare della temperatura, specialmente al di sopra dei 30 gradi. Dai nostri risultati, siamo stati in grado di scoprire una dipendenza non lineare della concentrazione dalla temperatura: da qui abbiamo presentato una correlazione di natura esponenziale, che sembra essere appropriata nel descrivere questa dipendenza a tutte le velocità da noi analizzate. Si è ritenuto sensato, alla luce dei risultati mostrati nell'apposita sezione, ipotizzare che la temperatura manifesti la sua influenza principalmente sul valore di concentrazione superficiale, ipotizzata all'equilibrio con il liquido stesso: la dipendenza dalla temperatura di questa variabile è quella prevista dall'equazione di Antoine e la stessa dipendenza sembra emergere dagli esperimenti.

Nell'analisi dell'umidità, abbiamo evidenziato come questa possa modificare non solo la quantità di evaporato, ma anche il trend della concentrazione rispetto alla velocità: in generale, per i composti altamente solubili, si è potuto osservare questo comportamento, mentre, nel caso di un composto meno solubile, quale il butanolo, l'effetto dell'aumento dell'umidità risulta più contenuto, sia a livello qualitativo che quantitativo. Di qui, è possibile affermare che anche la solubilità sia un fattore di grande importanza nell'evaporazione, specialmente nel caso di flusso gassoso saturo: all'aumentare della solubilità del composto, aumenta il peso che l'umidità ha nell'evaporazione del medesimo composto. L'effetto con cui l'umidità influenza

l'evaporazione è da analizzare ulteriormente, in particolare studiando il fenomeno di evaporazione con flussi gassosi ad umidità crescente; sebbene nella tesi sia stata brevemente esposta un'ipotesi per spiegare il meccanismo con cui l'umidità influenzi l'evaporazione, sembra assolutamente necessario indagare meglio questo fenomeno, per giungere ad una spiegazione del fenomeno.

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 visuale più nitida di quanto avviene all'interno della Wind Tunnel. È sicuramente importante costruire un modello appropriato che tenga conto di tutti questi fattori e che, al momento della scrittura di questo lavoro, risulta non presenta in letteratura: i parametri che tale modello dovrà contenere sono senza dubbio velocità e umidità dell'aria, temperatura, proprietà del composto, in primis solubilità, e sembra anche dimensioni caratteristiche della Wind Tunnel.

E' infine importante sottolineare che, sebbene una conoscenza più approfondita del fenomeno sarebbe senza dubbio molto utile a livello applicativo, e non solo in campo olfattometrico, la strada per arrivare ad un modello omnicomprensivo sembra essere ancora molto in salita: il presente lavoro si è limitato al caso delle soluzioni binarie, mentre, nei casi reali, è probabile avere a che fare con soluzioni di svariati composti, presenti anche in concentrazioni molto basse ma comunque di grande importanza, in cui anche la sola caratterizzazione della soluzione risulta essere molto complessa. Per questo motivo, al momento, tutte gli esperimenti dovrebbero essere finalizzati al miglioramento della metodologia di campionamento piuttosto che alla sua superazione, essendo esso l'unico modo per ottenere un dato sensato di emissione.

6. APPENDICE

PROVE CON ARIA SECCA

ACETONE

Acetone puro

Q [NL/h]	Q _{eff} [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m ³]	OER [kg/s]	T [°C]
15	584,195	0,01	891,393	5,23E-02	8,48E-06	14
15	584,195	0,01	886,597	5,20E-02	8,43E-06	14
15	584,195	0,01	839,454	4,91E-02	7,97E-06	14
55	4320,555	0,06	343,009	1,94E-02	2,33E-05	14
55	4320,555	0,06	241,723	1,33E-02	1,60E-05	14
55	4320,555	0,06	348,658	1,97E-02	2,37E-05	14
75	6188,735	0,09	207,11	1,12E-02	1,93E-05	14
75	6188,735	0,09	163,148	8,61E-03	1,48E-05	14
75	6188,735	0,09	143,257	7,42E-03	1,28E-05	14
75	6188,735	0,09	334,72	1,89E-02	3,25E-05	14

Acetone 500 mL/L (23°C)

Q [NL/h]	Qeff [L/h]	v [m/s]	A[mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	T [°C]
500	668,4717	0,01	645,413	0,037311327	6,928E-06	23
500	668,4717	0,01	665,718	0,038521637	7,152E-06	23
500	668,4717	0,01	659,156	0,038130499	7,080E-06	23
2250	4171,5	0,06	183,829	0,009797924	1,135E-05	23
2250	4171,5	0,06	206,089	0,011124764	1,289E-05	23
2250	4171,5	0,06	233,897	0,012782302	1,481E-05	23
3000	5688,15	0,08	91,623	0,004301848	6,79E-06	23
3000	5688,15	0,08	168,53	0,008886004	1,404E-05	23
3000	5688,15	0,08	120,621	0,006030317	9,528E-06	23

Acetone 250 mL/L

Q [NL/h]	Qeff [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	T [°C]
15	644,8645475	0,01	598,114	0,0341461	6,116E-06	25,9
15	644,8645475	0,01	476,748	0,026984446	4,83E-06	25,9
15	644,8645475	0,01	539,209	0,03067019	5,493E-06	25,9
15	644,8645475	0,01	514,059	0,029186121	5,228E-06	25,9
55	4320,555	0,06	77,532	0,003424925	4,110E-06	26,1
55	4320,555	0,06	104,003	0,004985902	5,984E-06	26,1
55	4320,555	0,06	112,01	0,005458069	6,550E-06	26,1
90	7589,87	0,10	17,551	0,000670076	1,412E-06	25,9
90	7589,87	0,10	12,238	0,0004438	9,356E-07	25,9
90	7589,87	0,10	15	0,000561431	1,183E-06	25,9

Acetone 50 mL/L (20°C)

Q [NL/h]	Qeff [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	T [°C]
500	668,4717	0,01	210,058	0,009303116	1,727E-06	19,9
500	668,4717	0,01	219,409	0,009723864	1,805E-06	19,9
500	668,4717	0,01	219,174	0,009713291	1,803E-06	19,9
500	668,4717	0,01	222,664	0,009870323	1,832E-06	19,9
1500	2654,85	0,04	51,915	2,19E-03	1,61E-06	19,6
1500	2654,85	0,04	43,627	1,82E-03	1,34E-06	19,6
1500	2654,85	0,04	49,671	2,08E-03	1,54E-06	20,4
1500	2654,85	0,04	54,91	2,32E-03	1,71E-06	19,6
2250	4171,5	0,06	37,123	1,52E-03	1,76E-06	20,8
2250	4171,5	0,06	25,838	1,01E-03	1,17E-06	20
2250	4171,5	0,06	23,042	8,89E-04	1,03E-06	19,7
2250	4171,5	0,06	27,786	1,10E-03	1,28E-06	19,8
3000	5688,15	0,08	23,786	9,23E-04	1,46E-06	19,6
3000	5688,15	0,08	27,451	1,09E-03	1,72E-06	20,2
3000	5688,15	0,08	21,106	8,02E-04	1,27E-06	19,6
3000	5688,15	0,08	21,533	8,21E-04	1,30E-06	19,7
3000	5688,15	0,08	25,404	9,95E-04	1,57E-06	19,9

ETANOLO

Etanolo 500 mL/L

Q [NL/h]	Qeff [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	T [°C]
15	644,8645475	0,01	423,92	2,70E-02	4,84E-06	20,6
15	644,8645475	0,01	269,057	1,70E-02	3,05E-06	20,5
15	644,8645475	0,01	339,93	2,16E-02	3,87E-06	20,6
55	4320,555	0,06	300,469	1,90E-02	2,28E-05	20,6
55	4320,555	0,06	263,698	1,67E-02	2,00E-05	20,7
55	4320,555	0,06	208,153	1,31E-02	1,57E-05	20,7
75	6188,735	0,09	180,183	1,13E-02	1,94E-05	20,7
75	6188,735	0,09	146,683	9,11E-03	1,57E-05	20,5
75	6188,735	0,09	136,98	8,49E-03	1,46E-05	20,8

Etanolo 50 mL/L

Q [NL/h]	Qeff [L/h]	v [m/s]	A[mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	T [°C]
15	644,8645475	0,01	99,059	5,01E-03	8,98E-07	23,3
15	644,8645475	0,01	112,03	5,63E-03	1,01E-06	24,3
15	644,8645475	0,01	115,908	5,82E-03	1,04E-06	24,6
55	4320,555	0,06	21,895	1,22E-03	1,46E-06	23,3
55	4320,555	0,06	17,18	9,85E-04	1,18E-06	23,3
55	4320,555	0,06	25,185	1,38E-03	1,65E-06	23,7
75	6188,735	0,09	19,217	1,09E-03	1,87E-06	23
75	6188,735	0,09	17,051	9,79E-04	1,68E-06	23,2
75	6188,735	0,09	13,84	8,21E-04	1,41E-06	23,3

Butanolo 5 mL/L

Q [NL/h]	Qeff [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	T [°C]
15	644,8645475	0,01	7,816	0,000129522	2,32011E-08	26,8
15	644,8645475	0,01	9,842	0,000151051	2,70577E-08	26,8
15	644,8645475	0,01	8,541	0,000137226	2,45812E-08	26,8
55	4320,555	0,06	2,477	7,28107E-05	8,73841E-08	25,8
55	4320,555	0,06	3,914	8,80862E-05	1,05717E-07	25,8
55	4320,555	0,06	2,142	6,92496E-05	8,31102E-08	25,0
75	6188,735	0,09	1,09	5,80667E-05	9,9822E-08	25,2
75	6188,735	0,09	1,201	5,92466E-05	1,0185E-07	25,0
75	6188,735	0,09	1,669	6,42215E-05	1,10403E-07	25,2

Butanolo 50 mL/L (23°C)

Q [NL/h]	Qeff [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	T [°C]
15	644,8645475	0,01	132,99	2,16E-03	3,87E-07	23,2
15	644,8645475	0,01	160,529	2,66E-03	4,76E-07	24,5
15	644,8645475	0,01	124,224	1,99E-03	3,57E-07	24,2
55	4320,555	0,06	53,467	6,97E-04	8,36E-07	24,2
55	4320,555	0,06	52,495	6,80E-04	8,16E-07	23,7
55	4320,555	0,06	66,703	9,39E-04	1,13E-06	24,2
75	6188,735	0,09	61,107	8,39E-04	1,44E-06	23,2
75	6188,735	0,09	38,397	4,22E-04	7,26E-07	23,1
75	6188,735	0,09	44,493	5,33E-04	9,16E-07	23,7
75	6188,735	0,09	43,842	5,20E-04	8,93E-07	24,6

PROVE A TEMPERATURE DIVERSE

BUTANOLO 50 mL/L

$T = 12\text{ }^{\circ}\text{C}$

Q [NL/h]	Qreale [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m ³]	OER [kg/s]	T [°C]
15	644,864547	0,01	18,609	0,000252999	4,53194E-08	12
15	644,864547	0,01	20,1	0,000269413	4,82596E-08	12
15	644,864547	0,01	21,559	0,000285475	5,11368E-08	12
30	2046,001	0,03	12,229	0,000182762	1,0387E-07	12
30	2046,001	0,03	8,052	0,000136778	7,77358E-08	12
30	2046,001	0,03	10,056	0,00015884	9,02742E-08	12
55	4320,555	0,06	7,717	0,000133091	1,59729E-07	12
55	4320,555	0,06	8,209	0,000138507	1,6623E-07	12
55	4320,555	0,06	9,17	0,000149086	1,78927E-07	12
75	6188,735	0,09	5,284	0,000106306	1,8275E-07	12
75	6188,735	0,09	4,911	0,0001022	1,75691E-07	12
75	6188,735	0,09	7,294	0,000128434	2,2079E-07	12

$T \approx 30^{\circ}\text{C}$

Q [NL/h]	Qreale [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m ³]	OER [kg/s]	T [°C]
15	644,864547	0,01	147,185	0,002373012	4,25075E-07	29
15	644,864547	0,01	165,922	0,002710527	4,85534E-07	29
30	2046,001	0,03	85,95	0,001269967	7,21765E-07	29
30	2046,001	0,03	108,578	0,001677572	9,5342E-07	29
55	4320,555	0,06	76,505	0,001099831	1,31997E-06	29
55	4320,555	0,06	68,402	0,000953869	1,14479E-06	29
75	6188,735	0,09	31,523	0,000289556	4,97774E-07	29
75	6188,735	0,09	47,547	0,000578201	9,93982E-07	29

$T \approx 40 \text{ }^\circ\text{C}$

Q [NL/h]	Qreale [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m ³]	OER [kg/s]	T [°C]
30	2046,001	0,03	579,277	0,00988832	5,61987E-06	42
30	2046,001	0,03	616,065	0,01053351	5,98655E-06	42
30	2046,001	0,03	614,559	0,01050709	5,97154E-06	42
30	2046,001	0,03	474,435	0,00804962	4,57487E-06	42
30	2046,001	0,03	561,341	0,00957377	5,4411E-06	42
30	2046,001	0,03	532,455	0,009067172	5,15318E-06	42
55	4320,555	0,06	267,562	0,004421524	5,30651E-06	42
55	4320,555	0,06	296,08	0,004921668	5,90676E-06	42
55	4320,555	0,06	226,191	0,003695967	4,43573E-06	42
55	4320,555	0,06	285,477	0,004735714	5,68359E-06	42
55	4320,555	0,06	345,391	0,005786476	6,94466E-06	42
75	6188,735	0,09	259,133	0,004273698	7,34688E-06	42
75	6188,735	0,09	235,056	0,00385144	6,62098E-06	42
75	6188,735	0,09	251,053	0,004131992	7,10328E-06	42
75	6188,735	0,09	297,149	0,004940416	8,49303E-06	42
75	6188,735	0,09	189,283	0,003048681	5,24097E-06	42
75	6188,735	0,09	161,138	0,002555078	4,39242E-06	42

ACETONE 50 mL/L

$T=12^\circ\text{C}$

Q [NL/h]	Qeff [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m ³]	OER [kg/s]	T [°C]
15	644,8645475	0,01	120,587	0,005412182	9,69479E-07	12
15	644,8645475	0,01	91,415	0,004066054	7,28348E-07	12
15	644,8645475	0,01	117,106	0,005251553	9,40706E-07	12
30	2046,001	0,03	58,758	0,002559112	1,45443E-06	12
30	2046,001	0,03	36,949	0,001552745	8,82477E-07	12
30	2046,001	0,03	43,221	0,001842164	1,04696E-06	12
55	4320,555	0,06	33,63	0,001399592	1,67973E-06	12
55	4320,555	0,06	32,954	0,001368398	1,64229E-06	12
55	4320,555	0,06	30,739	0,001266188	1,51962E-06	12
75	6188,735	0,09	21,418	0,000836074	1,43729E-06	12
75	6188,735	0,09	21,318	0,00083146	1,42936E-06	12
75	6188,735	0,09	22,271	0,000875436	1,50496E-06	12

T = 30°C

Q [NL/h]	Qeff [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	T [°C]
15	644,8645475	0,01	124,489	0,005285206	9,46734E-07	29
15	644,8645475	0,01	274,607	0,01183201	2,11946E-06	29
15	644,8645475	0,01	249,474	0,010735934	1,92312E-06	29
30	2046,001	0,03	131,123	0,005574522	3,16819E-06	29
30	2046,001	0,03	140,121	0,005966934	3,39121E-06	29
30	2046,001	0,03	138,337	0,005889132	3,34699E-06	29
55	4320,555	0,06	98,296	0,004142902	4,97212E-06	29
55	4320,555	0,06	24,474	0,000923447	1,10828E-06	29
55	4320,555	0,06	55,954	0,002296323	2,75594E-06	29
75	6188,735	0,09	52,994	0,002167234	3,72568E-06	29
75	6188,735	0,09	68,957	0,002863397	4,92245E-06	29
75	6188,735	0,09	59,986	0,002472162	4,24988E-06	29

T = 40°C

Q [NL/h]	Qeff [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	T [°C]
15	644,8645475	0,01	730,798	0,030909143	5,53673E-06	38
15	644,8645475	0,01	939,397	0,039771864	7,1243E-06	38
15	644,8645475	0,01	1068,665	0,045264057	8,10811E-06	38
30	2046,001	0,03	542,834	0,02292314	1,3028E-05	38
30	2046,001	0,03	672,963	0,028451915	1,61702E-05	38
30	2046,001	0,03	545,599	0,023040616	1,30948E-05	38
55	4320,555	0,06	405,091	0,01707087	2,04877E-05	38
55	4320,555	0,06	387,21	0,016311162	1,95759E-05	38
55	4320,555	0,06	345,978	0,014559344	1,74735E-05	38
75	6188,735	0,09	344,631	0,014502114	2,49305E-05	38
75	6188,735	0,09	180,994	0,007549689	1,29786E-05	38
75	6188,735	0,09	229,208	0,009598151	1,65001E-05	38

ACETONE 500 mL/L

$T = 10^{\circ}\text{C}$

Q [NL/h]	Qeff [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	T [°C]
15	644,8645475	0,01	453,663	0,026917279	4,82167E-06	12
15	644,8645475	0,01	468,243	0,027821112	4,98357E-06	12
30	2046,001	0,03	275,133	0,015849977	9,00807E-06	12
30	2046,001	0,03	335,942	0,019619604	1,11505E-05	12
55	4320,555	0,06	126,696	0,006648179	7,97884E-06	12
55	4320,555	0,06	107,132	0,005435382	6,5233E-06	12
75	6188,735	0,09	59,216	0,002465008	4,23758E-06	12
75	6188,735	0,09	66,852	0,002938373	5,05134E-06	12

$T = 27^{\circ}\text{C}$

Q [NL/h]	Qeff [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	T [°C]
15	644,8645475	0,01	681,732	0,038617828	6,91757E-06	27
15	644,8645475	0,01	1042,045	0,059627839	1,06811E-05	27
15	644,8645475	0,01	773,805	0,043986646	7,87929E-06	27
30	2046,001	0,03	645,43	0,036501043	2,07448E-05	27
30	2046,001	0,03	574,327	0,032354995	1,83884E-05	27
30	2046,001	0,03	451,351	0,02518421	1,4313E-05	27
55	4320,555	0,06	277,896	0,015069972	1,80863E-05	27
55	4320,555	0,06	277,036	0,015019825	1,80261E-05	27
55	4320,555	0,06	234,348	0,012530669	1,50387E-05	27
75	6188,735	0,09	215,946	0,01145764	1,96967E-05	27
75	6188,735	0,09	94,704	0,004387965	7,54332E-06	27
75	6188,735	0,09	150,538	0,007643671	1,31402E-05	27

$T = 35^{\circ}\text{C}$

Q [NL/h]	Qeff [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	T [°C]
15	644,8645475	0,01	1419,155	0,081082358	1,45242E-05	35
15	644,8645475	0,01	1628,677	0,093219605	1,66983E-05	35
30	2046,001	0,03	1472,353	0,084164026	4,78332E-05	35
30	2046,001	0,03	897,351	0,050855156	2,89027E-05	35
55	4320,555	0,06	668,733	0,037611712	4,51399E-05	35
55	4320,555	0,06	534,131	0,029814451	3,57819E-05	35
75	6188,735	0,09	315,805	0,017167204	2,9512E-05	35
75	6188,735	0,09	528,595	0,02949376	5,07025E-05	35

Linearizzazione

Butanolo 50 mL/L

T [K]	v [m/s]	C [kg/m³]	1/T	LN(CT)
285,15	0,01	0,000269	0,003507	-2,56669
295,15	0,01	0,00227	0,003388	-0,40057
302,15	0,01	0,002542	0,00331	-0,26397
315,15	0,01	0,009066	0,003173	1,04982
285,15	0,03	0,000159	0,003507	-3,0907
302,15	0,03	0,001474	0,00331	-0,80901
311,15	0,03	0,003892	0,003214	0,191316
315,15	0,03	0,009603	0,003173	1,107395
285,15	0,06	0,00014	0,003507	-3,21923
295,15	0,06	0,000772	0,003388	-1,47921
302,15	0,06	0,001027	0,00331	-1,17034
311,15	0,06	0,002943	0,003214	-0,08819
315,15	0,06	0,004712	0,003173	0,395463
285,15	0,09	0,000112	0,003507	-3,4412
295,15	0,09	0,000579	0,003388	-1,76758
302,15	0,09	0,000434	0,00331	-2,03182
311,15	0,09	0,00197	0,003214	-0,48957
315,15	0,09	0,0038	0,003173	0,180352

Acetone 50 mL/L

T [K]	v [m/s]	C [kg/m³]	1/T	LN(CT)
285,15	0,01	0,00491	0,003507	0,33652
293,15	0,01	0,009284	0,003411	1,001263
302,15	0,01	0,010236	0,00331	1,129094
311,15	0,01	0,038648	0,003214	2,487024
285,15	0,03	0,001985	0,003507	-0,56929
293,15	0,03	0,002103	0,003411	-0,48351
302,15	0,03	0,00581	0,00331	0,562783
311,15	0,03	0,024805	0,003214	2,043574
316,15	0,03	0,037967	0,003163	2,48518
285,15	0,06	0,001345	0,003507	-0,95855
293,15	0,06	0,001131	0,003411	-1,10439
302,15	0,06	0,002454	0,00331	-0,29902
311,15	0,06	0,01598	0,003214	1,603886
316,15	0,06	0,017795	0,003163	1,727393
285,15	0,09	0,000848	0,003507	-1,42002
293,15	0,09	0,000925	0,003411	-1,30483
302,15	0,09	0,002501	0,00331	-0,28017
316,15	0,09	0,013	0,003163	1,413387

Acetone 500 mL/L

T (K)	v [m/s]	C [kg/m³]	1/T	LN(CT)
288,15	0,01	0,027369	0,00347	2,065144
296,15	0,01	0,037988	0,003377	2,420376
300,15	0,01	0,047411	0,003332	2,655377
308,15	0,01	0,087151	0,003245	3,290473
288,15	0,03	0,017735	0,00347	1,631254
300,15	0,03	0,031347	0,003332	2,241638
308,15	0,03	0,06751	0,003245	3,035101
288,15	0,06	0,006042	0,00347	0,554425
296,15	0,06	0,011235	0,003377	1,202144
300,15	0,06	0,014207	0,003332	1,450249
308,15	0,06	0,033713	0,003245	2,340717
288,15	0,09	0,002702	0,00347	-0,2504
296,15	0,09	0,006594	0,003377	0,66926
300,15	0,09	0,00783	0,003332	0,854459
308,15	0,09	0,02333	0,003245	1,972592

Butanolo 50 m/L

Liquido caldo, aria fredda

Q [NL/h]	Qreale [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	Tair [°C]	T liq [°C]
30	2046,001	0,03	433,29	0,0079833	4,53722E-06	12	38
30	2046,001	0,03	404,07	0,0074250	4,21993E-06	12	38
30	2046,001	0,03	195,32	0,0034366	1,95317E-06	12	38
55	4320,555	0,06	334,00	0,0060863	7,30455E-06	12	38
55	4320,555	0,06	191,39	0,0033616	4,03445E-06	12	38
55	4320,555	0,06	252,27	0,0045248	5,43056E-06	12	38
75	6188,735	0,09	202,01	0,0035645	6,1278E-06	12	38
75	6188,735	0,09	118,80	0,0019747	3,39471E-06	12	38
75	6188,735	0,09	195,41	0,0034384	5,91109E-06	12	38

Liquido freddo, aria calda

Q [NL/h]	Qreale [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	Tair [°C]	Tliq [°C]
30	2046,001	0,03	14,58	0,000199866	1,1359E-07	28,7	12
30	2046,001	0,03	13,194	0,000185249	1,05283E-07	28,7	12
30	2046,001	0,03	11,932	0,000171941	9,77197E-08	28,7	12
55	4320,555	0,06	9,211	0,000143246	1,71917E-07	28,7	12
55	4320,555	0,06	9,466	0,000145935	1,75145E-07	28,7	12
55	4320,555	0,06	7,451	0,000124686	1,49642E-07	28,7	12
75	6188,735	0,09	4,29	9,1351E-05	1,57041E-07	28,7	12
75	6188,735	0,09	4,473	9,32809E-05	1,60358E-07	28,7	12
75	6188,735	0,09	3,472	8,27247E-05	1,42211E-07	28,7	12

Acetone 50 mL/L

Liquido freddo, aria calda

Q [NL/h]	Qeff [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	Tair [°C]	Tliq [°C]
30	2046,001	0,03	65,45	0,002728502	1,5507E-06	27,2	11,5
30	2046,001	0,03	60,186	0,002497405	1,4193E-06	27,2	11,5
30	2046,001	0,03	53,21	0,002191148	1,2453E-06	27,2	11,5
55	4320,555	0,06	23,465	0,000885299	1,0625E-06	27,2	11,5
55	4320,555	0,06	20,975	0,000775985	9,3130E-07	27,2	11,5
55	4320,555	0,06	25,116	0,000957781	1,1495E-06	27,2	11,5
75	6188,735	0,09	10,464	0,000314536	5,4072E-07	27,2	11,5
75	6188,735	0,09	10,036	0,000295747	5,0841E-07	27,2	11,5
75	6188,735	0,09	11,89	0,00037714	6,4834E-07	27,2	11,5

Liquido caldo, aria fredda

Q [NL/h]	Qeff [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	Tair [°C]	Tliq [°C]
30	2046,001	0,03	825,845	0,0380358	2,16171E-05	12	43
30	2046,001	0,03	776,32	0,0357457	2,03155E-05	12	43
30	2046,001	0,03	870,905	0,0401195	2,28013E-05	12	43
55	4320,555	0,06	346,11	0,0158521	1,9025E-05	12	43
55	4320,555	0,06	366,3	0,0167857	2,01455E-05	12	43
55	4320,555	0,06	451,983	0,0207478	2,49006E-05	12	43
75	6188,735	0,09	268,232	0,0122509	2,10605E-05	12	43
75	6188,735	0,09	300,617	0,0137484	2,36349E-05	12	43

PROVE CON ARIA UMIDA

ACETONE

Acetone puro

Q [NL/h]	Q _{eff} [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m ³]	OER [kg/s]	T [°C]
22,5	653	0,01	1451,078	8,58E-02	1,56E-05	14
22,5	653	0,01	1422,709	8,41E-02	1,53E-05	14
22,5	653	0,01	1394,359	8,24E-02	1,49E-05	14
56	2861	0,04	1230,155	7,26E-02	5,77E-05	14
56	2861	0,04	1221,343	7,20E-02	5,72E-05	14
56	2861	0,04	1127,838	6,64E-02	5,28E-05	14
85	4600	0,06	874,268	5,12E-02	6,55E-05	14
85	4600	0,06	885,405	5,19E-02	6,63E-05	14
85	4600	0,06	1197,943	7,06E-02	9,02E-05	14

Acetone 500 mL/L

Q [NL/h]	Q _{eff} [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m ³]	OER [kg/s]	T [°C]
22,5	653	0,01	1014,763	0,059610099	1,08E-05	23
22,5	653	0,01	1147,889	0,06758314	1,23E-05	23
22,5	653	0,01	1142,049	0,067233377	1,22E-05	23
56	2861	0,04	881,453	0,051626038	4,10E-05	23
56	2861	0,04	1002,697	0,058887455	4,68E-05	23
56	2861	0,04	1235,44	0,072826652	5,79E-05	23
56	2861	0,04	1229	0,072440954	5,76E-05	23
85	4600	0,06	816,364	0,047727796	6,10E-05	23
85	4600	0,06	754,5	0,044022703	5,63E-05	23
85	4600	0,06	1185,025	0,06980725	8,92E-05	23

Acetone 50 mL/L

Q [NL/h]	Q_{eff} [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	T [°C]
500	668,4717	0,01	240,177	0,010654686	2,49238E-06	20
500	668,4717	0,01	170,901	0,007538672	1,97843E-06	20
500	668,4717	0,01	275,987	0,012265409	1,39983E-06	20
500	668,4717	0,01	316,276	0,014077597	2,27752E-06	20
1500	2654,85	0,04	112,269	4,90E-03	2,61402E-06	20,2
1500	2654,85	0,04	186,147	8,22E-03	3,61E-06	20,1
1500	2654,85	0,04	163,22	7,20E-03	6,06E-06	19,9
1500	2654,85	0,04	157,385	6,93E-03	5,31E-06	20
2250	4171,5	0,06	157,022	6,91E-03	5,11E-06	20
2250	4171,5	0,06	241,82	1,07E-02	8,01E-06	20
2250	4171,5	0,06	186,618	8,25E-03	1,24E-05	20
2250	4171,5	0,06	153,468	6,75E-03	9,55E-06	20

ETANOLO

Etanolo 50mL/L

Q [NL/h]	Q_{eff} [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	T [°C]
22,5	653	0,01	107,704	5,45E-03	9,88E-07	22,3
22,5	653	0,01	122,482	6,18E-03	1,12E-06	23,3
22,5	653	0,01	120,554	6,08E-03	1,10E-06	22,6
56	2861	0,04	90,777	4,61E-03	3,67E-06	22,6
56	2861	0,04	76,267	3,90E-03	3,10E-06	22,7
56	2861	0,04	99,356	5,04E-03	4,00E-06	22,6
85	4600	0,06	74,57	3,81E-03	4,87E-06	22,6
85	4600	0,06	89,84	4,57E-03	5,84E-06	22,6
85	4600	0,06	85,343	4,35E-03	5,55E-06	22,5

Etanolo 500 mL/L

Q [NL/h]	Q_{eff} [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	T [°C]
22,5	653	0,01	1330,22	8,49E-02	1,54E-05	21,5
22,5	653	0,01	1320,464	8,43E-02	1,53E-05	21,5
22,5	653	0,01	1459,914	9,32E-02	1,69E-05	21,5
56	2861	0,04	423	2,65E-02	2,10E-05	26
56	2861	0,04	516,513	3,24E-02	2,58E-05	26
56	2861	0,04	498,386	3,13E-02	2,49E-05	26
85	4600	0,06	1063,669	6,78E-02	8,67E-05	21,5
85	4600	0,06	1088,447	6,94E-02	8,87E-05	21,5
85	4600	0,06	810,827	5,16E-02	6,60E-05	21,5

BUTANOLO 50 mL/L

Q [NL/h]	Qreale [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	C [kg/m³]	OER [kg/s]	T [°C]
22,5	653	0,01	142,75	2,35E-03	4,27E-07	21,8
22,5	653	0,01	164,699	2,75E-03	5,00E-07	22,1
22,5	653	0,01	142,176	2,34E-03	4,24E-07	22
56	2861	0,04	101,347	1,59E-03	1,26E-06	22,1
56	2861	0,04	147,517	2,44E-03	1,94E-06	21,8
56	2861	0,04	105,421	1,66E-03	1,32E-06	22
56	2861	0,04	95,398	1,48E-03	1,17E-06	22
85	4600	0,06	59,122	8,06E-04	1,03E-06	22
85	4600	0,06	66,254	9,38E-04	1,20E-06	22
85	4600	0,06	51,242	6,67E-04	8,52E-07	19,3
85	4600	0,06	41,698	4,89E-04	6,25E-07	19,3
85	4600	0,06	41,994	4,95E-04	6,32E-07	19,3

ACQUA

v [m/s]	J sperimentale [g/s/m²]	ΔP [Pa]	Jw Carrier	Jw Himus	Jw Rowher	Jw Pauken	Jw Raimund o
0,079	0,126939915	2247,17	0,0940	0,15010	0,08174	0,09684	0,18212
0,079	0,20101454	2298,52	0,0962	0,15353	0,08361	0,09951	0,182794
0,079	0,175309421	2057,26	0,0861	0,13742	0,07483	0,08706	0,181956
0,079	0,155046158	1971,69	0,0825	0,13170	0,07172	0,08272	0,181701
0,0579	0,156049954	2169,21	0,0892	0,14361	0,07795	0,09147	0,138786
0,0579	0,159941336	2156,23	0,0887	0,14275	0,07748	0,09081	0,138449
0,0579	0,172395833	2269,04	0,0933	0,15022	0,08153	0,09659	0,138602
0,0579	0,165492919	2338,67	0,0962	0,15483	0,08404	0,10018	0,138525
0,037	0,086168261	2111,67	0,0848	0,13818	0,07467	0,14223	0,082005
0,037	0,160007582	2204,86	0,0887	0,14436	0,07803	0,15015	0,084797
0,037	0,155195498	2296,07	0,0925	0,15042	0,08132	0,15799	0,087527
0,037	0,154856302	2457,70	0,0992	0,16116	0,08716	0,17209	0,092372

BIBLIOGRAFIA

- Banat, F. A., Abu Al-Rub, F. A., & Simandl, J. (2000). Analysis of vapor-liquid equilibrium of ethanol-water system via headspace gas chromatography: Effect of molecular sieves. *Separation and Purification Technology*, 18(2), 111–118. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00057-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00057-X)
- Beghi, S., & Guillot, J. M. (2008). Use of poly(ethylene terephthalate) film bag to sample and remove humidity from atmosphere containing volatile organic compounds. *Journal of Chromatography A*, 1183(1–2), 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.12.051>
- Bekku, Y., Koizumi, H., Oikawa, T., & Iwaki, H. (1997). Examination of four methods for measuring soil respiration. *Applied Soil Ecology*, 5(3), 247–254. [https://doi.org/10.1016/S0929-1393\(96\)00131-X](https://doi.org/10.1016/S0929-1393(96)00131-X)
- Benkelberg, H.-J., Hamm, S., & Warneck, P. (1995). Henry's law coefficients for aqueous solutions of acetone, acetaldehyde and acetonitrile, and equilibrium constants for the addition compounds of acetone and acetaldehyde with bisulfide. *J. Atmos. Chem.*, 20(1990), 17–34.
- Bianchi, A. P., & Varney, M. S. (1997). Volatilisation processes in wastewater treatment plants as a source of potential exposure to VOCs. *Annals of Occupational Hygiene*, 41(4), 437–454. [https://doi.org/10.1016/S0003-4878\(97\)00005-7](https://doi.org/10.1016/S0003-4878(97)00005-7)
- Bliss, P. J., Jiang, K., & Schulz, T. J. (1995). The development of a sampling system for the determination of odor emission rates from areal surfaces:

Part II. Mathematical model. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 45(12), 989–994.
<https://doi.org/10.1080/10473289.1995.10467431>

- Brattoli, M., de Gennaro, G., de Pinto, V., Loiotile, A. D., Lovascio, S., & Penza, M. (2011). Odour detection methods: Olfactometry and chemical sensors. *Sensors*, 11(5), 5290–5322. <https://doi.org/10.3390/s110505290>
- 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 (Switzerland)*, 13(1), 938–955.
<https://doi.org/10.3390/s130100938>
- 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 Science and Technology*, 59(8), 1611–1620.
<https://doi.org/10.2166/wst.2009.123>
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Céntola, P., & Il Grande, M. (2008). A comparative and critical evaluation of odour assessment methods on a landfill site. *Atmospheric Environment*, 42(30), 7050–7058.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.06.009>
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., & Guillot, J. M. (2013). Measuring odours in the environment vs. dispersion modelling: A review. *Atmospheric Environment*, 79, 731–743.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.029>
- CEN, EN 13725:2003. Air Quality – Determination of Odor Concentration by Dynamic Olfactometry; Brussels, Belgium, 2003.
- Conen, F., & Smith, K. A. (1998). A re-examination of closed flux chamber methods for the measurement of trace gas emissions from soils to the atmosphere. *European Journal of Soil Science*, 49(4), 701–707.
<https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.1998.4940701.x>
- EN 13725:2003. Air quality. Determination of odour concentration by dynamic olfactometry. Comité Européen de Normalisation, Brussels.
- Farrell, 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. *Environmental Fluid Mechanics*, 2(1–2), 143–169.
<https://doi.org/10.1023/A:1016283702837>
- Fingas, M. (2015). Oil and Petroleum Evaporation. *Handbook of Oil Spill Science and Technology*, 2(3), 205–223.
<https://doi.org/10.1002/9781118989982.ch7>
- Fingas, M. F. (1998). Studies on the evaporation of crude oil and petroleum products. II. Boundary layer regulation. *Journal of Hazardous Materials*, 57(1–3), 41–58. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(97\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(97)00051-4)

- Galvin, G., Lowe, S., & Smith, R. (2008). The Validation of a Simple Gaussian Dispersion Model for Determining Odour Emission Rates from Area Sources. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 12(5–6), 545–558. <https://doi.org/10.1002/apj.5500120509>
- Gao, F., & Yates, S. R. (1998). Laboratory study of closed and dynamic flux chambers: Experimental results and implications for field application. *Journal of Geophysical Research*, 103(D20), 26115–26125. <https://doi.org/10.1029/98JD01346>
- Gao, F., Yates, S. R., Yates, M. V., Gan, J., & Ernst, F. F. (1997). Design, fabrication, and application of a dynamic chamber for measuring gas emissions from soil. *Environmental Science and Technology*, 31(1), 148–153. <https://doi.org/10.1021/es9602511>
- Gholson, A. R., Albritton, J. R., Jayanty, R. K. M., Knoll, J. E., & Midgett, M. R. (1991). Evaluation of an Enclosure Method for Measuring Emissions of Volatile Organic Compounds from Quiescent Liquid Surfaces. *Environmental Science and Technology*, 25(3), 519–524. <https://doi.org/10.1021/es00015a021>
- 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. *Science of the Total Environment*, 260(1–3), 181–189. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00562-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00562-3)
- Gostelow P., Longhurst P., Parsons S., Stuetz R., (2003). Sampling for measurement of odours. IWA Scientific and Technical Report No. 17. IWA Publishing, London.
- Gupta, A. K., Teja, A. S., Chai, X. S., & Zhu, J. Y. (2000). Henry's constants of n-alkanols (methanol through n-hexanol) in water at temperatures between 40°C and 90°C. *Fluid Phase Equilibria*, 170(2), 183–192. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00350-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00350-2)
- Havens, J. A., & Spicer, T. O. (1985). Development of an Atmospheric Dispersion Model for Heavier-Than-Air Gas Mixtures. Volume 1. *Defense Technical Information Center*, 1, 183.
- Hayes, J. E., Stevenson, R. J., & Stuetz, R. M. (2017). Survey of the effect of odour impact on communities. *Journal of Environmental Management*, 204, 349–354. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.016>
- Hempel, S., Saha, C. K., Fiedler, M., Berg, W., Hansen, C., Amon, B., & Amon, T. (2016). Non-linear temperature dependency of ammonia and methane emissions from a naturally ventilated dairy barn. *Biosystems Engineering*, 145, 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2016.02.006>
- Himus G.W., & Hinchley A.R.S.M. (1924). The effect of a current of air on the rate of evaporation of water below the boiling point. *Chemistry and Industry*, 840–846.

- Hudson, N., & Ayoko, G. A. (2008a). Odour sampling. 2. Comparison of physical and aerodynamic characteristics of sampling devices: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), 3993–4007. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.03.043>
- Hudson, N., & Ayoko, G. A. (2008b). Odour sampling 1: Physical chemistry considerations. *Bioresource Technology*, 99(10), 3982–3992. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.034>
- Incropera, F. P., DeWitt, D. P., Bergman, T. L., & Lavine, A. S. (2007). *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. US Patent 5,328,671. <https://doi.org/10.1073/pnas.0703993104>
- Jiang, K., Bliss, P. J., & Schulz, T. J. (1995). The development of a sampling system for determining odor emission rates from areal surfaces: Part i. aerodynamic performance. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 45(11), 917–922. <https://doi.org/10.1080/10473289.1995.10467345>
- Jiang, K., & Kaye, R. (1996). Comparison study on portable wind tunnel system and isolation chamber for determination of VOCs from areal sources. *Water Science and Technology*, 34(3–4–4 pt 2), 583–589. [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00599-9](https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00599-9)
- Kawamura, P. I., & Mackay, D. (1987). The evaporation of volatile liquids. *Journal of Hazardous Materials*, 15(3), 343–364. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(87\)85034-3](https://doi.org/10.1016/0304-3894(87)85034-3)
- Kim, K. H., Kim, M. Y., & Kim, J. (2005). Application of micrometeorological approaches to measure methane exchange in a dry paddy field in the western coast of Korea. *Chemosphere*, 59(11), 1613–1624. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.066>
- 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. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 55(8), 1147–1157. <https://doi.org/10.1080/10473289.2005.10464711>
- Laska, M., & Hudson, R. (1991). A comparison of the detection thresholds of odour mixtures and their components. *Chemical Senses*, 16(6), 651–662. <https://doi.org/10.1093/chemse/16.6.651>
- Leonardos, G., Kendall, D., & Barnard, N. (1969). Odor threshold determinations of 53 odorant chemicals. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 19(2), 91–95. <https://doi.org/10.1080/00022470.1969.10466465>
- Liss, P. S., & Slater, P. G. (1974). Flux of Gases across the Air-Sea Interface. *Nature*, 247, 181–184. <https://doi.org/10.1038/247181a0>

- Lockyer, D. R. (1984). A system for the measurement in the field of losses of ammonia through volatilisation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 35(8), 837–848. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740350805>
- Lucernoni, F., Capelli, L., Busini, V., & Sironi, S. (2017). A model to relate wind tunnel measurements to open field odorant emissions from liquid area sources. *Atmospheric Environment*, 157, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.03.004>
- Mackay, D., & Matsugu, R. S. (1973). Evaporation rates of liquid hydrocarbon spills on land and water. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 51(4), 434–439. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450510407>
- Magliulo, 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. *Environmental Science and Technology*, 38(9), 2693–2700. <https://doi.org/10.1021/es0341790>
- Mochalski, P., Wzorek, B., Śliwka, I., & Amann, A. (2009). Suitability of different polymer bags for storage of volatile sulphur compounds relevant to breath analysis. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 877(3), 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2008.12.003>
- Parker, D. B., E. A. Caraway, M. B. Rhoades, N. A. Cole, R. W. Todd, & K. D. Casey. (2010). Effect of Wind Tunnel Air Velocity on VOC Flux from Standard Solutions and CAFO Manure/Wastewater. *Transactions of the ASABE*, 53(3), 831–845. <https://doi.org/10.13031/2013.30066>
- Parker, D. B., Edward A Caraway, Marty B Rhoades, N Andy Cole, Richard W Todd, Chanci Donnell, ... Kenneth D Casey. (2008). Effect of Wind Tunnel Air Velocity on VOC Flux Rates from CAFO Manure and Wastewater. 2008 Providence, Rhode Island, June 29 - July 2, 2008, (August 2008). <https://doi.org/10.13031/2013.25026>
- Parker, D., Ham, J., Woodbury, B., Cai, L., Spiehs, M., Rhoades, M., ... 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. *Atmospheric Environment*, 66, 72–83. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.03.068>
- Pauken, M. T. (1998). An experimental investigation of combined turbulent free and forced evaporation. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 18(4), 334–340. [https://doi.org/10.1016/S0894-1777\(98\)10038-9](https://doi.org/10.1016/S0894-1777(98)10038-9)
- Perry, R. H., Green, D., & Maloney, J. (2008). *Perry's chemical engineers' handbook*. (D. W. Green, Ed.). McGraw-Hill. <https://doi.org/10.10360071422943>
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O'Connell, J. P. (2001). *The properties of gases*

& liquids. McGRAW-HILL. <https://doi.org/10.1036/0070116822>

- Raimundo, A. M., Gaspar, A. R., Oliveira, A. V. M., & Quintela, D. A. (2014). Wind tunnel measurements and numerical simulations of water evaporation in forced convection airflow. *International Journal of Thermal Sciences*, 86, 28–40. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2014.06.026>
- Ryden, J. C., & Lockyer, D. R. (1985). Evaluation of a system of wind tunnels for field studies of ammonia loss from grassland through volatilisation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 36(9), 781–788. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740360904>
- Saha, C. K., Wu, W., Zhang, G., & Bjerg, B. (2011). Assessing effect of wind tunnel sizes on air velocity and concentration boundary layers and on ammonia emission estimation using computational fluid dynamics (CFD). *Computers and Electronics in Agriculture*, 78(1), 49–60. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2011.05.011>
- Sander, R. (2015). Compilation of Henry's law constants for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(8), 4399–4981. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015>
- Schiffman, S. S., Sattely Miller, E. A., Suggs, M. S., & Graham, B. G. (1995). The effect of environmental odors emanating from commercial swine operations on the mood of nearby residents. *Brain Research Bulletin*, 37(4), 369–375. [https://doi.org/10.1016/0361-9230\(95\)00015-1](https://doi.org/10.1016/0361-9230(95)00015-1)
- Sironi, S., Capelli, L., Céntola, P., Del Rosso, R., & Grande, M. Il. (2007). Odour emission factors for assessment and prediction of Italian rendering plants odour impact. *Chemical Engineering Journal*, 131(1–3), 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.11.015>
- Smith, R. J. (1995). A Gaussian model for estimating odour emissions from area sources. *Mathematical and Computer Modelling*, 21(9), 23–29. [https://doi.org/10.1016/0895-7177\(95\)00048-7](https://doi.org/10.1016/0895-7177(95)00048-7)
- Smith, R. J., & Watts, P. J. (1994). Determination of Odour Emission Rates from Cattle Feedlots: Part 2, Evaluation of Two Wind Tunnels of Different Size. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 58(4), 231–240. <https://doi.org/10.1006/jaer.1994.1053>
- 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. *Biosystems Engineering*, 92(1), 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2005.05.010>
- Sutton, O. G. (1934). Wind Structure and Evaporation in a Turbulent Atmosphere. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 146(858), 701–722. <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0183>
- Van Harreveld, A. P. (2001). From odorant formation to odour nuisance: New

definitions for discussing a complex process. *Water Science and Technology*, 44(9), 9–15.

VDI 3880 (2008). Olfaktometrie. Statische Probenahme (Olfactometry. Static sampling). Ausgabe 2008. Beuth Verlag, Berlin (DE).

Wang, L., Parnell Jr, C. B., Parker, D. B., Lacey, R. E., & Shaw, B. W. (2005). Determination of odor emission rates from cattle feedlots using CALPUFF and ISCST3 models. *2005 ASAE Annual International Meeting*, (July 2005). <https://doi.org/10.13031/2013.19897>

Whitman, W. G. (1924). The Two-Film Theory of Gas Absorption. *Chemical and Metallurgical Engineering*, 29(4), 146–148. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(62\)90032-7](https://doi.org/10.1016/0017-9310(62)90032-7)

Zhou, C., Zhan, Y., Chen, S., Xia, M., Ronda, C., Sun, M., ... Shen, X. (2017). Combined effects of temperature and humidity on indoor VOCs pollution: Intercity comparison. *Building and Environment*, 121, 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2017.04.013>

RINGRAZIAMENTI

In primo luogo, a nome di entrambi, va un sincero grazie alla professoressa Sironi, che ci ha seguito costantemente in questo cammino, e a Marzio Invernizzi, che ci ha indirizzato verso il percorso che ha portato alla stesura della tesi così com'è ora; grazie a loro abbiamo trovato soluzioni a problemi a prima vista insormontabili e idee quando si brancolava nel buio. Un sincero ringraziamento è doveroso anche verso tutte le altre persone del Laboratorio Olfattometrico, che hanno aiutato nelle difficoltà di questo lavoro, come la professoressa Capelli, Federico, Manuela, Lidia e tutti gli altri.

RICCARDO

È incredibile, mai avrei pensato che la pagina della tesi più difficile da scrivere fosse proprio quella dei ringraziamenti: racchiudere in poche righe tutte le persone che hanno contribuito al raggiungimento di questo traguardo è estremamente arduo e probabilmente non rende merito a tutti.

Io, Riccardo, ci tengo poi a ringraziare tutte le altre persone che in questi anni mi hanno aiutato e che mi sono state accanto, in un modo o nell'altro: tra di loro, un grazie enorme è senza dubbio diretto alla mia famiglia, in particolare ai miei genitori, che mai mi hanno lasciato solo e a cui devo tutto, certamente non solo queste pagine. A loro più che ad altri è dedicata questa tesi. Un grazie

va anche a mio fratello Federico, a mia nonna Stella, che finalmente avrà un nipote ingegnere, a mio nonno e mia nonna, zii e cugini tutti.

Un grazie particolarmente importante va anche a Ileana, che mi ha sopportato per gli ultimi sei anni e mezzo, e che spero non si stanchi di farlo proprio ora: ogni volta, anche nei momenti più difficili, è come un soffio di primavera nella bruma di Gennaio.

Sinceri ringraziamenti sono doverosi anche a tutti i compagni di corso che mi hanno aiutato, e non poco, e che mi hanno permesso di affrontare col sorriso questi cinque anni: senza di loro, non sono sicuro questa tesi sarebbe mai esistita.

Un grazie agli amici di sempre, Alessandro, Luca, Riccardo e Stefano, sempre vicini negli ultimi quindici-venti anni, con cui ho condiviso non so quante giornate, piacevoli anche senza fare nulla.

Infine, ultimi, ma solo in queste righe, gli amici con cui ho condiviso un bel tratto di vita: grazie quindi a Giuseppe, Lorenzo B., Lorenzo M., Luca, Martina, Simone e tutti gli altri, anche chi nei vari anni si è purtroppo allontanato. Con loro sono cresciuto e continuo a farlo, tra tavolini rotti, balconi scavalcati, borenzi, risate e soprattutto amicizia.

ALESSIA

È arrivato il momento in cui si chiude un capitolo importante, non solo quello del lavoro di tesi, ma anche la mia esperienza universitaria (almeno spero); a questo punto, è giusto fare i dovuti ringraziamenti a tutte quelle persone che hanno avuto il coraggio di sopportare me e le mie ansie. Mi impegnerò molto nello scrivere questa parte, perché so che sarà l'unica della tesi che leggerete tutti.

In primis, ci tengo a ringraziare la mia famiglia: grazie ai miei genitori, che hanno avuto fiducia in me e mi hanno permesso di ottenere quello che è uno dei più grandi raggiungimenti, a mia nonna Pina, che è sempre presente nei suoi modi un po' burberi per me e per tutta la mia famiglia. Devo ringraziare anche mio fratello Matteo, che trovo sempre al mio fianco quando ho bisogno e che mi ascolta sempre nei miei momenti di disperazione (o perlomeno è bravo a fingere di ascoltarmi), e a Jolanda, che mi sopporta da anni anche se non è tenuta e che oramai è più che parte della mia famiglia (purtroppo per lei). E poi ci sarebbe Samuele, che non ha fatto molto se non regalarmi un sorriso ogni volta che lo vedo.

Sempre parlando di famiglia un ringraziamento va a Renata, che mi ha aiutato a crescere e ha contribuito a rendermi ciò che sono ora. Grazie a Ivana, Gabriella e chiunque abbia condiviso con me il proprio tempo durante tutti questi anni.

E poi ci sono da ringraziare anche gli amici di una vita, chi c'è fin dai primi anni di asilo, o chi è con me da meno ma che è come se conoscessi da una vita. Voi mi avete visto arrabbiarmi, ridere, piangere e non mi avete mai abbandonato. Dicono che dopo sette anni l'amicizia è per sempre, quindi mi spiace ma siete fregati, non vi libererete mai più di me.

Non posso dimenticare poi i miei compagni di corso, che non sono solo questo ma ora sono amici. Anche qui c'è chi conosco dal secondo giorno di università, chi dalle prime esperienze di laboratorio di chimica generale, chi dal corso di macchine e chi da pochi anni, ma con tutti ho condiviso una parte importante di vita e grazie a voi è anche piena di risate, sorrisi, serate insieme e momenti indimenticabili.