

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione

CORSO DI DOTTORATO DI RICERCA (XXII CICLO)

IN

INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLE STRUTTURE

“Applicazione della Termografia IR a pelli per abbigliamento e calzature con microcapsule a cambiamento di fase per valutazione delle proprietà termoregolanti”

Tutor:

Prof. Cosimo Carfagna

Candidato:

Adolfo Izzo Renzi

a.a. 2006 – 2009

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Materiali termoregolanti	1
1.3	Accumulatori di energia termica: TES	2
1.4	Classificazione dei TES	3
1.5	TES-PCM	5
1.5.1	PCM organici	5
1.5.2	PCM inorganici	6
1.6	Proprietà TES-PCM	7
1.7	Applicazioni dei PCM	8
1.7.1	Applicazione PCM: sicurezza	9
1.7.2	Applicazione PCM: edilizia	10
1.7.3	Applicazioni PCM: varie	10
1.8	Microincapsulazione dei PCM	11
1.8.1	PCM microincapsulato: Paraffina	13
1.8.2	Tecniche di Microincapsulazione delle Paraffine	13
1.9	Applicazione delle microsferi contenenti PCM	14
1.10	Protezioni Climatiche: Abbigliamento	15
1.10.1	Regolazione della temperatura corporea	16
1.10.2	Bilancio termico	16
1.10.3	Funzione dell'abbigliamento	18
1.10.4	Materiali per l'Abbigliamento	19
1.10.5	Accoppiamento di Tessuti	20
1.10.6	Influenza degli Indumenti sul Metabolismo	21
1.10.7	Abbigliamento e Comfort	22
2	Trasferimento di calore attraverso tessuti contenenti PCM	23
2.1	Principio di misura	25
3	La pelle ed il cuoio	27
3.1	Classificazione	27
3.2	Altri animali	27
3.3	Conservazione	28
3.4	Valore e difetti delle pelli.	29
3.5	Ciclo di lavorazione conciario	30
3.6	IL cuoio ed il pellame	36
3.7	Pelli bovine	37
3.8	Pelli caprine	38
3.9	Caratteri fisico-chimici ed analisi del cuoio	40
3.10	Difetti del cuoio	41
3.11	Materiali sostitutivi del cuoio e del pellame	41
3.12	Imitazioni	42
3.13	Classificazione dei principali tipi di pelli in base alla specie animale di provenienza 43	
3.14	Pelli caprine	44
3.15	Pelli ovine	45
3.16	Pelli equine	45
3.17	Pelli di rettili e di serpenti	46

3.18	Pelli di altri animali	46
4	L'approccio al comfort termofisiologico nell'uomo e le sue applicazioni nel settore tessile	47
4.1	L'isolamento termico dei vestiti	49
4.2	La resistenza traspirativi	56
4.3	Il sistema di termoregolazione umano	59
4.4	Gli indici di benessere globale utilizzati nel comfort termoigrometrico	63
4.4.1	Indici PMV e PPD	64
4.4.2	Benessere termoigrometrico in ambienti outdoor	65
4.4.3	Strumenti nella ricerca applicativi sul benessere termoigrometrico.....	69
5	Termografia nell'infrarosso.....	72
5.1	Cenni storici	72
5.2.	Termografia passiva	76
5.3	Termografia attiva	78
5.4	Termografia pulsata (PT – Pulsed Termography)	78
5.5	Termografia Lock-in (LT – Lock-in Termography)	79
5.7	Step Heating (SH)	79
5.8	Transient Thermography	79
5.9	VibroTermografia (VT)	79
5.9.1	Esempio di immagini ottenute con la termografia nell'infrarosso	80
5.10	Concetti di base sul trasferimento del calore	81
5.10.1	Prime leggi e definizioni.....	81
5.10.2	Conducibilità termica	83
5.10.3	Trasferimento di calore radiato	83
5.10.4	Trasferimento di calore per convezione.....	85
5.10.5	Analogia elettrica	85
6	Conduzione del calore in un pannello semi-infinito con condizioni alle interfacce fisse.....	86
6.1	Sistemi compositi	87
6.1.1	Sensori per l'infrarosso	88
7	Dispositivi per immagini nell'infrarosso.....	90
7.1	Con rivelatori piroelettrici	90
7.2	Focal Plane Array (FPA)	94
7.3	Rivelatori di infrarosso in tecnologia CMOS non-raffreddati	94
7.4	Comparazione	95
7.5	Radiometri a scansione	97
8	Formato ed architettura dei rivelatori per infrarosso.....	98
8.1	Formati	98
8.2	Architetture	99
8.3	Raffreddamento	101
9	Selezione di una banda di lavoro.....	103
10	Misure radiometriche.....	105
11	Ottica nell'infrarosso.....	106
12	Materiali con bassa emissività.....	110
12.1	Blackpainting.....	111
12.2	Trasferimento termico d'immagine	111
12.3	Alcuni esempi	112
12.3.1	Termografia passiva.....	112
12.3.2	Termografia Attiva.....	113
12.3.3	Termografia pulsata	113

13	Attività sperimentale	115
13.1	Materiali	117
13.2	Metodi per l'applicazione delle PCMs al pellame	117
13.3	Caratterizzazione	118
13.3.1	Caratterizzazione morfologica	118
13.3.2	Caratterizzazione Termica	118
13.4	Permeabilità al vapor d'acqua (WVP)	121
13.5	Caratterizzazione delle proprietà meccaniche	121
14	Risultati e Discussione	123
14.1	Osservazioni SEM	123
14.2	Analisi DSC	126
14.3	Valutazione delle prestazioni termoregolanti	128
14.4	Proprietà meccaniche	136
14.5	Permeabilità al vapore acqueo	139
15	CONCLUSIONI.....	140
	BIBLIOGRAFIA.....	142

1 Introduzione

Nel corso della vita, l'uomo è esposto a condizioni ambientali molto diverse. Tra le sollecitazioni cui è sottoposto figura lo stress connesso a variazioni termiche di forte entità.

Già nell'antica Grecia, sia Ippocrate (400 a.c.) che Aristotele, avevano intuito che determinati fenomeni climatici e meteorologici avevano una certa influenza sull'uomo e sul suo comportamento. Il sistema termoregolatore del corpo umano è in grado di mantenere il più costante possibile la temperatura di 37°C dei tessuti profondi del corpo stesso. Quando l'equilibrio termico viene mantenuto con un minimo sforzo da parte dei sistemi di termoregolazione, le corrispondenti condizioni climatiche possono essere definite di benessere; se invece l'equilibrio viene mantenuto con sforzo da parte dei meccanismi di termoregolazione (ad esempio: notevole produzione di sudore) si potrà parlare di condizioni climatiche di equilibrio ma non di benessere.

Per benessere termico di una persona si intende "la condizione mentale in cui detta persona è soddisfatta dalle condizioni climatiche che la circondano".

L'ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers inc.) definisce il comfort termico come una condizione di benessere psicofisico dell'individuo rispetto all'ambiente in cui vive ed opera. In virtù di questa definizione, la ricerca scientifica si è mossa in questa direzione, mirata al raggiungimento di una condizione di vita sempre più confortevole.

1.1 Materiali termoregolanti

Nel corso della storia non si era mai registrata un'accelerazione del progresso tecnologico pari a quella a cui si è assistito negli ultimi decenni, e si ritiene che, anche nel prossimo futuro, il ritmo dell'innovazione, stimolato sempre più dalla ricerca scientifica, diventerà ancora più incalzante.

La tendenza che si è sviluppata negli ultimi anni è quella di destinare alla vita quotidiana oggetti prodotti con tecnologie e materiali sviluppati in ambito spaziale. La tecnologia spaziale è presente ormai in tanti settori della nostra vita: quello delle telecomunicazioni, della meteorologia, del controllo dell'inquinamento, delle immagini satellitari delle nostre città, infine anche nella produzione di nuovi materiali termoregolanti.

Per materiale termoregolante si intende un materiale capace di regolare la temperatura mantenendola entro un campo ottimale prefissato, ricorrendo all'utilizzo di **sostanze a cambiamento di fase** (PCM), che possiedono la proprietà di cambiare il loro stato fisico da solido cristallino a liquido e viceversa in funzione della temperatura alla quale si trovano. Si possono

realizzare, attraverso processi industriali particolari, tessuti e schiume termoregolanti oltre che traspiranti, impermeabili all'acqua e all'aria ma permeabili al vapore e all'umidità. Questi materiali consentono di mantenere la temperatura corporea ad un livello ottimale e di benessere, eliminando così i salti termici e quindi evitando periodi di surriscaldamento o di raffreddamento eccessivo. Agiscono attivamente seguendo le condizioni fisiche di chi li indossa per cui, anche se caratterizzati da bassi spessori, quelli caratteristici dei tessuti, sono molto efficaci dal punto di vista dell'isolamento termico.

Questi materiali trovano applicazione anche nel settore dell'arredamento nella realizzazione di materassi, cuscini e coperte. Sono utilizzati, sottoforma di schiume termoregolanti, anche nel settore edilizio per la coibentazione di ambienti, grazie alla loro proprietà di incamerare, conservare e poi rilasciare uniformemente il calore.

1.3 Accumulatori di energia termica: TES

Negli ultimi 20 anni una larga fetta della ricerca scientifica si è occupata degli accumulatori di energia termica (TES) in generale, e dei materiali a cambiamento di fase (PCM) in particolare.

In natura abbiamo due esempi di TES: il carbone e il ghiaccio. L'unica differenza con loro è che i TES sintetici hanno proprietà di buoni accumulatori termici, sia in fase di riscaldamento, che in quella di raffreddamento.

L'accoppiamento di queste due tipologie di assorbimento (in fase di riscaldamento e in fase di raffreddamento) può essere usato come accumulatore di energia termica dovuti alle variazioni di energia associati con i processi di assorbimento.

Il carbone è comunemente usato come assorbente. Infatti il carbone assorbe il vapor acqueo e, se lo si riscalda, deve cedere calore mantenendo costante la sua temperatura. Quindi il carbone e il vapor acqueo sono singoli accumulatori, ma se presi insieme rappresentano un accumulatore di energia termica. Ovviamente è impossibile accumulare vapor acqueo, ma l'acqua è facilmente accumulabile allo stato liquido. Il calore può essere usato per liberare acqua dal carbone, in questo modo si ricarica il "TES naturale" per il prossimo uso.

Tra gli assorbenti naturali noti, i migliori per accumulare energia termica sono i composti dell'ammoniaca. Questi solidi assorbono grandi quantità di ammoniaca senza fondere e durante il processo rilasciano una considerevole quantità di energia. Un esempio è il Cloruro di Stronzio, SrCl_2 (assorbente) che forma il composto complesso $\text{SrCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ [1].

1.4 Classificazione dei TES

I TES forniscono delle soluzioni in molte aree specifiche:

- ✓ Colmare il ritardo fra produzione e disponibilità di energia e il suo consumo nella ricezione dei sistemi;
- ✓ Sicurezza delle apparecchiature elettriche;
- ✓ Inerzia e protezione termica;

Nel primo caso, le applicazioni collegate con l'uso di energia rinnovabile sono frequenti. In particolare c'è l'uso dell'energia solare.

Al giorno d'oggi la fornitura di "un'energia di sicurezza" è sempre disponibile utilizzando dei gruppi di continuità. L'utilizzo dei PCM potrebbe ridurre il numero di questi ultimi o al massimo evitarli del tutto. Per quanto concerne l'inerzia e la protezione termica, queste sono aree all'interno delle quali i PCM hanno occupato una larga fetta di mercato [2].

Di seguito viene riportata una utile classificazione dei materiali utilizzati come TES che nel 1983 fu fornita da Abhat [1]:

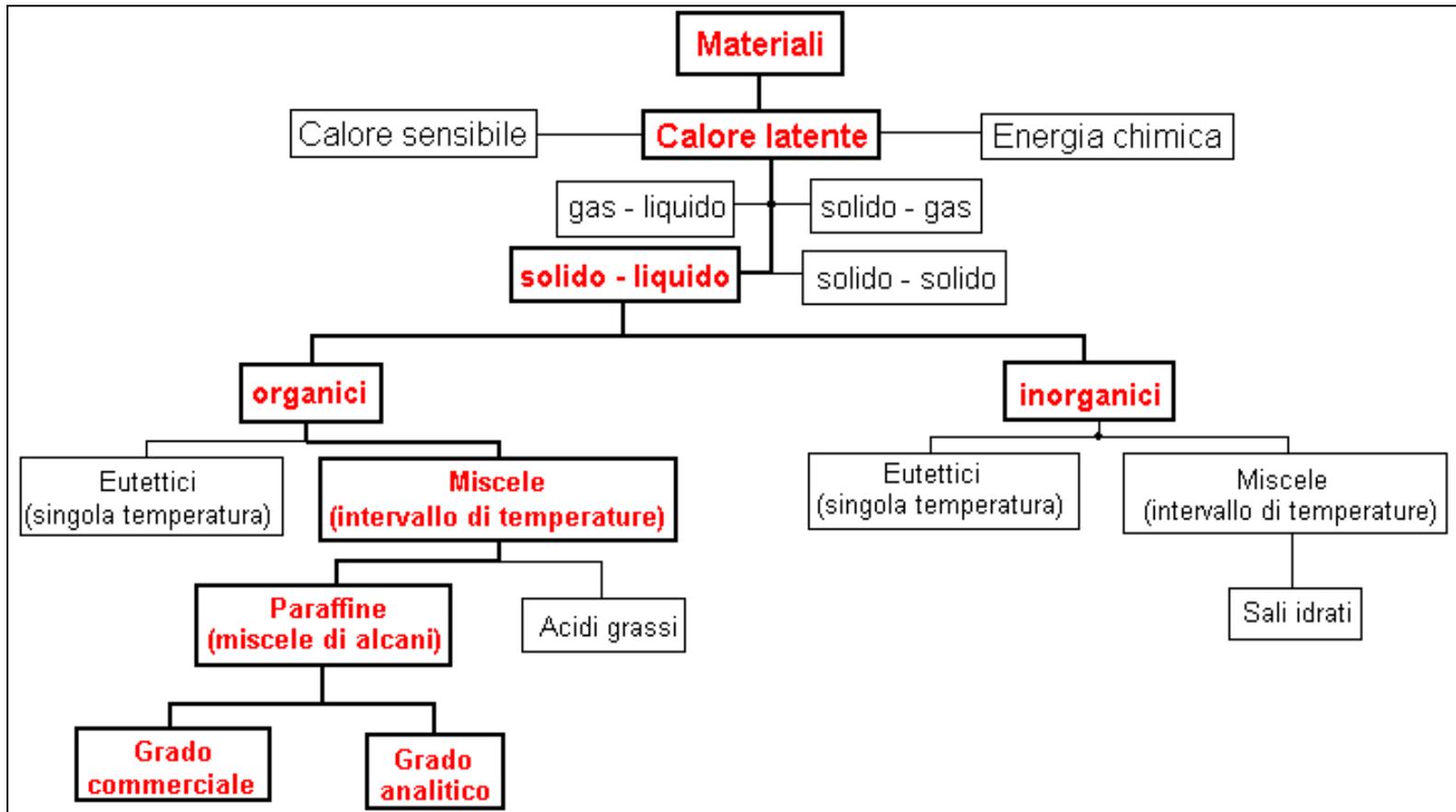


Figura 1.1: Classificazione dei materiali per l'immagazzinamento di energia termica [1]

1.5 TES-PCM

All'interno della famiglia dei TES, molte sostanze sono state studiate come potenziali PCM, ma solo una piccola parte di questi sono di fatto commercializzabili, per motivi di costo e di sicurezza.

La maggior parte dei PCM sono materiali organici ed inorganici.

Mettendoli a confronto è possibile confrontare i vantaggi e gli svantaggi degli uni e degli altri [1]:

	Organici	Inorganici
Vantaggi	Basso o nessun sottoraffreddamento	Un ampio picco entalpico in corrispondenza del cambiamento di fase
	Non corrosivi	
	Stabilità termica e chimica	
	Un piccolo picco entalpico in corrispondenza del cambiamento di fase	Sottoraffreddamento
Svantaggi	Bassa conduttività termica	Corrosione
	Infiammabilità	Separazione di fase
		Bassa stabilità chimica

Tabella 1.1 Materiali a Cambiamento di fase organici ed inorganici: vantaggi e svantaggi

1.5.1 PCM organici

I PCM organici hanno come caratteristiche idonee ai loro molteplici utilizzi una alta stabilità chimica rispetto alle sostanze di natura inorganica, fondono omogeneamente e il sottoraffreddamento non presenta un problema significativo. Hanno un'alta affinità con vari materiali con i quali vengono a contatto, ad esempio l'impregnazione di materiali da costruzione nel campo edile.

D'altro canto sono materiali molto costosi e il loro costo d'utilizzo non è per niente competitivo rispetto ai materiali inorganici.

Ma quest'ultima è solo una delle poche, ma sempre presenti, caratteristiche che li rendono inadatti al loro utilizzo. Sono infiammabili e nel caso di una combustione generano molti fumi nocivi. Altri problemi, presenti in pochi casi, sono una reazione con i prodotti di idratazione nel cemento, invecchiamento termico ossidativo, sensibili variazioni di odore e di volume.

Con una appropriata selezione e opportune modifiche, ad oggi, sono state eliminate buona parte di queste caratteristiche negative. Ad esempio è stato scoperto che l'invecchiamento termico ossidativo può essere eliminato utilizzando un appropriato antiossidante. La ricerca è ancora in corso per valutare l'infiammabilità e la generazione di fumo tra i più promettenti PCM.

Tra i materiali organici, c'è una classe chiamata MCPAN (materiali a cambiamento di fase prodotti con leghe molecolari) formati da leghe basate su alcani, i quali hanno il vantaggio di essere termoregolanti, cioè permettono di cambiare la temperatura del cambiamento di fase, in funzione della loro composizione.

Quando si tratta di accumulo di temperatura o di cambiamento di fase, il calore trasferito negli accumulatori può essere migliorato, scegliendo i PCM in modo tale che la temperatura in corrispondenza della quale avviene il cambiamento di fase ottimizzi il gradiente termico rispetto alla sostanza con la quale il calore viene scambiato. Ad esempio con paraffine e alcani è possibile variare il numero di atomi di carbonio o le varie forme di leghe molecolari in modo da concedere una continua variazione della temperatura di cambiamento di fase all'interno di certi intervalli [1].

1.5.2 PCM inorganici

Gli sforzi iniziali nello sviluppo di materiali che accumulassero calore latente furono concentrati sull'utilizzo di PCM inorganici.

Buona parte dei materiali inorganici sono Sali idrati, includendo anche il sale di Glauber (sodio solfato decaidrato, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) utilizzato in molte ricerche scientifiche, i quali sono stati ampiamente studiati nelle fasi iniziali della ricerca dei PCM. Questi materiali hanno interessanti proprietà che includono alti valori di calore latente, non infiammabilità ed un alto contenuto di acqua che li rende poco costosi e realmente utilizzabili. Tuttavia, hanno anche delle caratteristiche che li rendono inadatti e che hanno fatto estendere la ricerca anche ai materiali di natura organica. Tra le caratteristiche che li rendono inadatti spicca la corrosività, l'instabilità, una ri-solidificazione complessa e la tendenza al sottoraffreddamento. Inoltre se il loro utilizzo è nell'ambito edile, la loro inefficacia risiede anche nella necessità di utilizzare un contenitore e quindi risulta impossibile impregnare il materiale da costruzione.

Le loro multiple applicazioni comprendono l'impiego nel campo dell'accumulo di energia solare [1].

1.6 Proprietà TES-PCM

Molti autori dal '76 ad oggi hanno elencato una serie di requisiti che devono possedere i materiali per essere classificati come TES; questi requisiti combaciano con quelli dei PCM.

Tra le proprietà termiche spicca l'adattabilità della temperatura alla quale avviene la transizione di fase, un'ampia variazione di entalpia in prossimità della temperatura di utilizzo, un'alta conduttività termica. Quest'ultima deve essere presente all'interno della fase solida e liquida, anche se non sempre è disponibile.

Tra le proprietà fisiche che un materiale deve possedere per essere classificato come TES c'è l'elevata densità e la buona stabilità di quest'ultima che non deve presentare grandi variazioni. Inoltre un buon materiale TES deve manifestare minimi fenomeni di sottoraffreddamento, quindi, è consigliabile scegliere il PCM.

Le proprietà chimiche racchiudono una buona stabilità e nessuna separazione di fase. Nel caso si operi con materiali inorganici deve essere presente una alta compatibilità con il materiale che funge da contenitore. Non deve verificarsi infiammabilità, tossicità e non devono essere inquinanti.

Economicamente si richiede, per un loro ampio utilizzo, di essere un materiale abbondante ed a buon mercato.

Le analisi tecniche più usate per studiare il cambiamento di fase sono la scansione calorimetrica differenziale (DSC) e l'analisi termica differenziale (DTA).

Le tecniche utilizzate per indagare sulle proprietà dei PCM hanno delle limitazioni:

- ✓ Possono essere utilizzate piccole quantità di campione, sebbene alcune fra le caratteristiche dei PCM dipendono dalla loro quantità;
- ✓ La strumentazione d'analisi è complessa e molto costosa;
- ✓ Il cambiamento di fase non può essere osservato visivamente.

L'insufficiente stabilità a lungo termine dei TES è uno dei problemi che ha limitato il loro largo utilizzo. Questa debole stabilità è dovuta a due fattori:

- ✓ debole stabilità delle proprietà dei materiali dovuta ai cicli termici,
- ✓ e/o corrosione fra i PCM e il contenitore.

Un aspetto rilevante è la vita “utile” di questi sistemi, pari al numero di cicli che essi possono sostenere senza che si verifichi alcuna degradazione delle loro proprietà.

Hadjieva, usando una miscela di tre tipi di paraffine, ha dimostrato che i cicli termici non influenzano le loro proprietà. Altri autori hanno dimostrato che né i cicli né il contatto con i metalli degrada le caratteristiche termiche delle paraffine e che essi perciò hanno un'eccellente stabilità termica [1].

1.7 Applicazioni dei PCM

Il primo uso dei materiali a cambiamento di fase è avvenuto a bordo dei treni britannici, all'interno dei quali sono stati introdotti, per impedire ai vagoni di diventare troppo freddi. La prima applicazione dei PCM descritti in letteratura è stato il loro uso per il riscaldamento ed il raffreddamento all'interno delle costruzioni. Nel 1978 Telkes e collaboratori pubblicarono l'idea di utilizzare i PCM all'interno di un muro (meglio noto come “Trombe wall”). Nel 1980 Bordeau testò un collettore solare passivo che conteneva $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, egli trovò che un muro di PCM di 8,1 cm mostrava un'accumulazione termica migliore di un classico muro di 40 cm. Un'interessante possibilità in applicazioni edili è l'impregnazione di materiale da costruzione poroso, come ad esempio i pannelli di cartongesso, con PCM in modo tale da incrementare la massa termica.

L'idea di utilizzare i PCM per immagazzinare il freddo è stata scoperta per applicazioni inerenti ai condizionamenti dell'aria, dove il freddo, raccolto e immagazzinato dall'ambiente esterno durante la notte, viene rilasciato nell'ambiente interno durante le ore più calde del giorno. Il concetto è meglio noto con il nome di “free-cool”.

Nel campo dell'immagazzinamento dell'energia solare, Cassedy sostiene che i PCM attualmente non offrono un sostanziale risparmio economico per quanto concerne l'accumulo termico, poiché avviene a temperature insufficienti. Inoltre questi sistemi costano circa due volte in più dei sistemi d'acqua calda tradizionali. Egli, tuttavia, precisa i vantaggi connessi con materiali quali le paraffine, come la stabilità chimica e la bassa corrosione del prodotto. In particolare, l'alta densità di immagazzinamento durante i piccoli mutamenti di temperatura può essere un vantaggio significativo nelle applicazioni solari e nell'utilizzazione di sprechi di calore.

Mehling e collaboratori hanno studiato la possibilità di includere un modulo di PCM nella parte superiore di un serbatoio di acqua. I loro risultati hanno rivelato un aumento nella quantità di energia memorizzata e di prestazioni migliori del serbatoio.

Di seguito viene riportata una utile lista delle differenti applicazioni dei TES-PCM che si trovano in letteratura [1]:

Campo	Applicazione
Energia	Immagazzinamento termico dell'energia solare
Edilizia	Accumulatori passivi per costruzioni architettoniche
Raffreddamento	Smorzatori di shock termici
Riscaldamento	Mantenimento della temperatura dell'acqua calda ad uso sanitario e smorzatori di shock termici
Sicurezza	Mantenimento della temperatura in stanze contenenti computer e apparecchiature elettriche
Alimentare	Protezione delle proprietà termiche di alimenti, durante il trasporto. Mantenimento della temperatura all'interno di serre
Elettronica	Protezioni interne in dispositivi elettronici per smorzare picchi di temperatura all'accensione e durante il funzionamento
Medico	Trasporto di sangue, tavoli operatori, terapie caldo-freddo
Automobilistico	Comfort termico all'interno di veicoli
Chimico	Smorzamento dei picchi esotermici di reazioni chimiche (polimerizzazione in bulk)
Aerospaziale	Sistemi termici per veicoli spaziali

Tabella 1.2: Campi di applicazioni delle PCM

1.7.1 Applicazione PCM: sicurezza

Un'altra applicazione, importante quanto quella che vede i PCM all'interno dei materiali da costruzione, è quella del loro utilizzo nel campo della sicurezza.

Vi sono articoli che indicano l'utilizzo dei PCM di natura alogena organica come additivi ritardanti di fiamma che migliorano di molto la risposta dei materiali al fuoco [1].

1.7.2 Applicazione PCM: edilizia

Altri usi dei PCM nel campo edile comprendono la refrigerazione termoelettrica. Ad esempio sono stati integrati i PCM all'interno di diodi termici per migliorare lo smorzamento del calore.

Con lo scopo di mantenere l'accumulo solare delle costruzioni, è stata studiata la possibilità di usare una finestra con uno strato di PCM all'interno. Questa finestra è composta da due lastre di vetro con un divario fra le due lastre e un'apertura per l'aria negli angoli; l'intercapedine può essere riempita con i PCM; in questo modo durante i periodi di freddo è possibile prevenire il repentino abbassamento delle temperature interne. Sono stati studiati anche dei nuovi sistemi di PCM inseriti in modo tale da garantire un continuo riscaldamento intorno all'area della finestra [1].

1.7.3 Applicazioni PCM: varie

La radiazione solare può influenzare un ambiente con condizionamento dell'aria, aumentando la temperatura, anche se solo momentaneamente, di quest'ultimo. Per qualche accumulatore di calore c'è la necessità che non vi sia interruzione nel raffreddamento o che vi sia un'estensione dell'operazione nel tempo. Per assicurare questa continuità è stato messo a punto un sistema di climatizzazione solare che utilizza il principio dell'assorbimento del sistema ammoniaca/acqua e il calore latente accumulato dalle paraffine. L'unione di questi due fenomeni dà luogo al raffreddamento.

Un concetto simile, ma opposto, è stato utilizzato per produrre calore: un sistema costituito da PCM e TES è collegato ad una pompa di calore e ad un sistema di distribuzione del calore; in questo modo si è constatata una più efficace gestione dei costi annuali che possono essere fatti.

L'uso del ghiaccio come accumulatore di freddo è ampiamente utilizzato. Molte compagnie che commerciano in questo campo hanno un'ampia gamma di prodotti che possono accumulare freddo a diverse temperature solo aggiungendo degli additivi all'interno dell'acqua. Inoltre si sta cercando di ottimizzare la costruzione di veri e propri serbatoi che hanno il ruolo di "immagazzinare il freddo" e che successivamente verranno incorporati in sistemi di condizionamento dell'aria in campo edile.

Gli accumulatori di freddo sono stati sviluppati anche in altre applicazioni: nel campo elettrico, per il raffreddamento di verdure, per il preraffreddamento dell'aria in ingresso alle turbine, per controllare la temperatura in ambienti con computer o dispositivi elettrici.

Altre applicazioni che prevedono l'utilizzo di PCM riguardano il loro inserimento per l'ideazione di fornelli da cucina alimentati ad energia solare, il che aumenta la loro capacità di utilizzo.

L'uso di PCM è stato applicato in campo automobilistico per aumentare il comfort termico dei veicoli. Una delle compagnie che ne hanno fatto uso è la BMW.

Sono stati inseriti anche in apparati atti ad asciugare le vernici, in modo da recuperare parte del calore utilizzato [1].

1.8 Microincapsulazione dei PCM

La microincapsulazione è un processo che separa un dato materiale dal suo intorno o dalla media nella quale è posto. La microincapsulazione dei materiali non è nuova.

Rilasci temporali di medicinali, inchiostro per fotocopiatrici sono esempi di microincapsulazione di vari materiali. Tuttavia, in questi esempi, il guscio della capsula è destinato a scomparire per la buona riuscita del sistema. Al contrario, la nuova microincapsulazione dei PCM è basata sull'uso di una capsula il cui guscio è destinato a rimanere intatto nel tempo. L'applicazione di questa tecnologia è utilizzata fin dal 1983. Quando sono aggiunte al materiale scelto le microsfele a cambiamento di fase, mostrano un significativo incremento dell'immagazzinamento termico e hanno fornito ottime prestazioni se inseriti in fibre tessili, tessuti, compositi.

La Figura 1.2 mostra come può essere schematizzata una sezione di una microsfera.

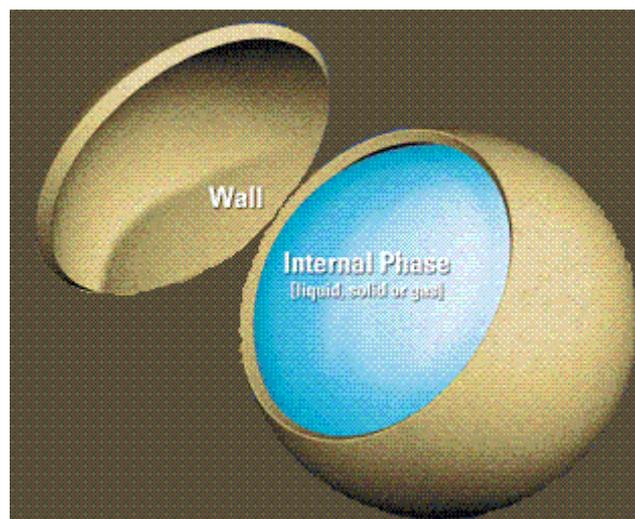


Figura1.2: Sezione di una microcapsula a contenete, come materiale a cambiamento di fase, della Paraffina

Se la fase interna è composta da PCM, la shell sarà di natura polimerica.

Il diametro dei PCM è compreso nel range tra 0,5 e 1,00 μm . Per l'uso all'interno di fibre tessili la particella più piccola non supera comunemente 1,00 μm , mentre se consideriamo l'inserimento dei PCM all'interno di schiume, la particella più grande ha delle dimensioni comprese all'interno del range tra 10 e 50 μm .

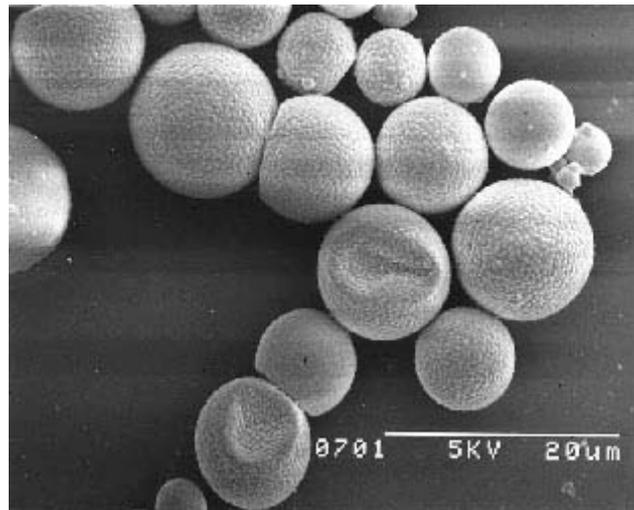


Figura 1.3: Microscopia SEM delle microcapsule [2]

Questa è una micrografia a scansione elettronica (SEM) di alcune microsfele di PCM.

Le temperature alle quali si verificano le transizioni di fase sono influenzate dai processi di microincapsulazione e dalla dimensione delle particelle. Più grande è la particella, più simile alla temperatura del bulk sarà la temperatura di transizione di fase, al contrario, più piccola sarà la particella, più grande sarà la differenza tra le temperature di fusione e congelamento dei PCM incapsulati [2].

1.8.1 PCM microincapsulato: Paraffina

Il PMC più usato oggi è la paraffina, un idrocarburo solido, che cambia fase nell'intervallo tra 27 e 35°C. Riscaldandosi assorbe calore e diventa liquido, mentre quando si raffredda riacquista lo stato solido rilasciando il calore.

Le paraffine presentano un range di temperature di transizione solido-solido seguita poi dalla vera e propria fusione.

Grazie alle sue temperature di fusione, la paraffina si presenta come il materiale più idoneo da inserire nelle microcapsule.

1.8.2 Tecniche di Microincapsulazione delle Paraffine

Per incapsulare la paraffina, ad oggi, in letteratura vi sono molte procedure che garantiscono rese medio alte.

Le microsfele per l'immagazzinamento dell'energia e/o per applicazioni di trasferimento del calore a base di materiali a cambiamento di fase (PCM a base paraffinica) sono ottenute nella maggior parte dei casi, utilizzando la tecnica di emulsione della paraffina, in una soluzione acquosa a base di prepolimero di urea formaldeide.

Il prepolimero reticola solitamente facendo virare il pH della soluzione da basico ad acido.

Di seguito viene schematizzato quanto detto:

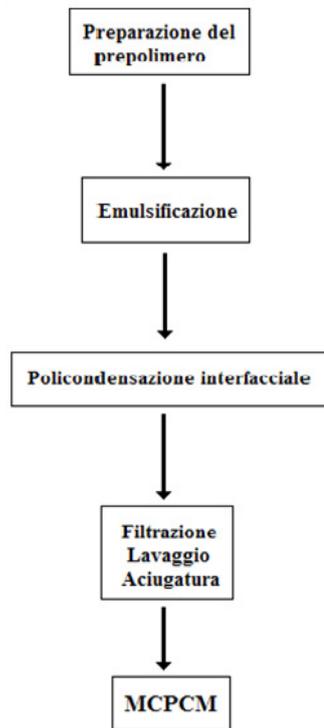


Figura 1.4: Schema del processo di microincapsulazione

1.9 Applicazione delle microsfere contenenti PCM

L'applicazione delle microPCMs (microsfere contenenti PCM) può essere divisa in tre aree generali:

- ✓ Circolazione attiva refrigerante;
- ✓ Protezione o inerzia termica passiva;
- ✓ Accumulo.

Per sistemi attivi, le microPCMs, possono essere aggiunte al refrigerante convenzionale per creare dei sistemi bicomponenti nei quali le particelle, del diametro di 10-15 μm , sono sospese all'interno del fluido refrigerante. Il refrigerante convenzionale può essere di natura acquosa o non acquosa, ad esempio acqua o olio. Quando le microPCMs refrigeranti circolano in modo ottimale (quando praticamente tutto il calore è trasferito ai PCM piuttosto che al fluido refrigerante all'interno del quale le microPCMs sono disperse), l'incremento nella capacità termica efficace è risultato circa 40 volte (4000%) più grande della capacità termica del refrigerante senza microPCMs. Inoltre, l'uso delle microPCMs può ulteriormente migliorare lo scambio di calore attraverso la superficie della capsula, registrando un miglioramento del 300%.

Per i sistemi passivi come l'abbigliamento, le microPCMs possono essere addizionate ad un'ampia gamma di materiali convenzionali. Ad esempio, quando le microPCMs vengono addizionate a schiume o fibre, la loro presenza può incrementare la capacità termica effettiva anche di 10 volte in più rispetto al materiale senza microPCMs.

Le microPCMs addizionate a dispersori di calore elettronici fanno sì che questi componenti risultino, in accensione, capaci di gestire meglio la capacità termica dei componenti elettronici. Interessante, nonché curioso, è l'utilizzo di microPCM all'interno del liquido che si nebulizza sulla superficie delle piante; è stato dimostrato che migliora significativamente il microclima su detta superficie. Ad esempio protegge le piante dallo stress causato da repentine variazioni di temperatura.

La seconda e la terza applicazione presentano come sostanziale differenza la conduttività termica delle sostanze. In alcuni casi la protezione termica è idonea per avere valori di conduttività bassi, mentre nei sistemi di accumulo questi valori bassi possono produrre un problema reale circa la possibilità di poter disporre un sufficiente accumulo di energia ma una insufficiente capacità di restituire questa energia abbastanza rapidamente.

Tuttavia l'uso di PCM microincapsulati in diverse applicazioni per il controllo termico (sistemi passivi) è limitato dal loro elevato costo.

D'altronde, poiché le prestazioni del controllo termico per applicazioni spaziali è molto importante e poiché in questo ambito i costi sono meno importanti, molti ricercatori pensano che la scoperta di alcuni PCM potrebbe essere rilevante per quanto concerne la tecnologia spaziale.

1.10 Protezioni Climatiche: Abbigliamento

In termini di regolazione di temperatura, gli uomini sono considerati animali tropicali. Il sistema fisiologico dell'individuo è progettato per vivere in un clima caldo e temperato. In questo ambiente è possibile mantenere le funzioni vitali ed in particolar modo la termoregolazione senza rimedi artificiali. Comunque quando la temperatura si abbassa al di sotto dei 20°Celsius non è possibile mantenere la temperatura corporea per un lungo periodo senza utilizzare modifiche ambientali che includono l'utilizzo di abiti e/o di abitazioni riscaldate.

In questo contesto, l'abbigliamento ha permesso all'umanità di estendere il proprio habitat nel mondo e ha avuto un'influenza positiva sul suo sviluppo.

1.10.1 Regolazione della temperatura corporea

In fase di riposo, il corpo umano regola la sua temperatura intorno ai 37°C. Quando viene misurata al mattino, essa sarà di circa 36,7°C; durante il giorno la temperatura aumenterà di circa 0,8°C, raggiungendo il picco massimo alla sera. Anche l'esercizio fisico causa un aumento della temperatura corporea con temperature intorno ai 38°C per un esercizio fisico moderato e valori sopra i 39°C e occasionalmente sopra i 40°C per un esercizio fisico duro, come ad esempio la maratona.

Comunque questi aumenti non sono un problema per il corpo umano, perché esso è in grado di termoregolarsi attraverso la sudorazione, la vasodilatazione, e la respirazione. Nel caso, invece, dell'abbassamento della temperatura, sempre dell'ordine di 2-3 °C, attraverso i brividi, la vasocostrizione e l'utilizzo di abbigliamento il corpo si termoregola.

1.10.2 Bilancio termico

La temperatura del corpo umano oltre che dallo sforzo fisico è influenzata fortemente dallo scambio termico tra pelle ed ambiente. Per chiarire tutti gli scambi termici che si possono avere tra uomo e ambiente, facciamo riferimento alla schematizzazione in Figura 1.5:

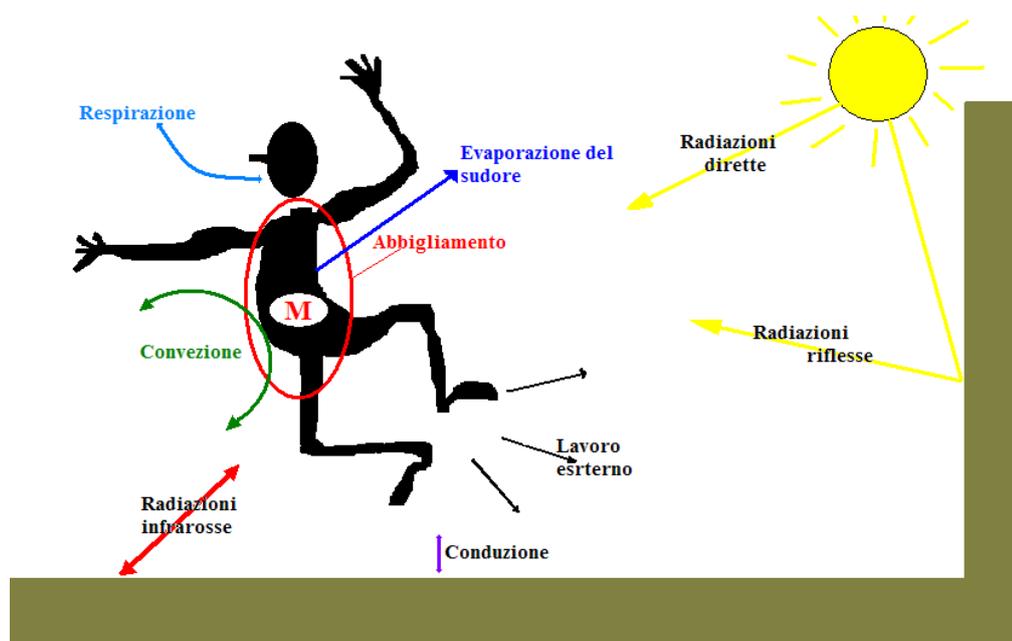


Figura 1.5 Schema rappresentativo delle modalità con cui il corpo scambia calore. M = calore metabolico prodotto [4]

Con la lettera M (Figura 1.5) si indica la produzione di calore dovuta all'attività metabolica. Quando il corpo è in stato di quiete, M è al minimo, infatti deve garantire solo le funzioni base, ossia quelle respiratorie e cardiache; quando, invece, il corpo lavora, brucia nutrienti e consuma ossigeno per produrre attività meccanica. Parte del calore prodotto viene liberato dal corpo come lavoro esterno, ma molto rimane nel muscolo. Il rapporto fra lavoro esterno e energia consumata rappresenta l'efficienza con la quale il corpo produce lavoro. In molte applicazioni il valore dell'efficienza è vicino allo zero, cioè il corpo non rilascia calore all'esterno. Guardando la Figura 1.5 è possibile notare che ci sono tanti percorsi disponibili per scambiare calore tra corpo e ambiente. La perdita di calore dal corpo è differente per ciascun percorso, e dipende anche dal tipo di gradiente termico, dalla sua entità, dalla superficie di scambio interessata e dalla resistenza al flusso.

$$\text{Perdita di calore} = \frac{\text{gradiente} \cdot \text{superficie}}{\text{resistenza al flusso}}$$

La perdita di calore per conduzione è di minore entità della perdita di calore per convezione perché il corpo generalmente non è a contatto con grandi superfici di scambio termico e l'aria non ha un buon coefficiente di scambio termico.

Affinché la temperatura del corpo rimanga stabile, le perdite di calore devono essere bilanciate con la produzione di calore; se non lo sono, la temperatura del corpo cambierà [4].

L'accumulo di calore, sia esso positivo o negativo, può essere descritto dalla seguente formula:

$$\text{Accumulo} = \text{calore prodotto} - \text{calore perso} = (M - \text{lavoro esterno}) - (\text{conduzione} + \text{radiazione e.m.} + \text{convezione} + \text{evaporazione} + \text{respirazione})$$

Questi scambi termici dipendono dai seguenti parametri esterni:

- ✓ Temperatura (dell'aria radiante, delle superfici a contatto con l'individuo);
- ✓ Umidità dell'aria;
- ✓ Velocità del vento.

1.10.3 Funzione dell'abbigliamento

Gli abiti hanno la funzione di resistere al trasferimento di calore e umidità tra pelle e ambiente. In questo modo proteggono l'individuo contro freddo e caldo estremo. Ma allo stesso tempo essi impediscono la perdita di calore superfluo durante lo sforzo fisico.

In tabella vengono elencate le temperature della pelle per un individuo che presenta una temperatura corporea di 37°C.

<i>Temperatura della pelle</i>	<i>Sensazione di benessere</i>
37°C	Molto sgradevole
36°C	↑
35°C	↑
34°C	↑
33°C	Confortevole
32°C	↓
31°C	↓
30°C	Sgradevole

Tabella 1.3 Il Comfort e il benessere fisico in relazione alla temperatura corporea e l'umidità della pelle

Ma in relazione alle temperature si possono verificare anche forti disagi:

<i>Temperatura della pelle</i>	<i>Possibili patologie</i>
> 45°C	Ustioni in relazione al tempo di esposizione
45°C	Sofferenza
25°C	Freddo
20°C	Riduzione abilità
15°C	Sofferenza
7°C	Intorpidimento
-0,5°C	Congelamento e morte

Tabella 1.4: Il Comfort e il benessere fisico in relazione alla temperatura corporea e l'umidità della pelle

Gli indumenti agiscono come una barriera per il trasporto di calore e vapore tra la pelle e l'ambiente. Questa barriera è formata sia dal tessuto che dall'aria presente nel tessuto e sia dall'aria presente tra pelle e tessuto [4].

1.10.4 Materiali per l'abbigliamento

Il trasferimento del calore attraverso i materiali di cui sono costituiti i vari capi d'abbigliamento, avviene principalmente per conduzione e radiazione. Per la maggior parte di questi materiali il volume di aria presente fra le fibre è maggiore del volume delle fibre.

Quindi l'isolamento dipende molto dallo spessore del materiale (cioè dall'aria intrappolata) e meno dal tipo di fibra. La natura delle fibre influenza la quantità di calore trasferito per radiazione, cioè come esse lo riflettono e lo assorbono. Questo effetto è di minore importanza rispetto allo spessore

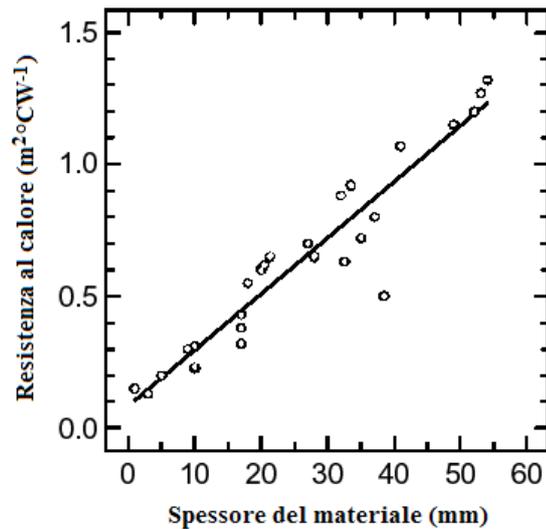


Figura 1.6 Relazione tra il materiale isolante presente nell'indumento e lo spessore del materiale [4]

Lo spessore sembra essere l'elemento principale nella determinazione dell'isolamento e per tessuti normali permeabili lo spessore è anche l'elemento principale per la resistenza al vapore acqueo.

Quando si riveste o si effettuano altri trattamenti (ad esempio inserimento di membrane o altro) sugli indumenti, questi presentano una maggiore resistenza al vapore. L'impiego di questi trattamenti generalmente non influenza molto la resistenza al calore.

Le fibre hanno maggiore importanza nella determinazione di altre proprietà, come permeabilità all'aria e assorbimento di vapore, rendendo, ad esempio i capi resistenti a vento forte e ad ambienti umidi [4].

1.10.5 Accoppiamento di tessuti

Le proprietà degli strati d'aria diventano ancor più importanti quando si confezionano indumenti multistrato. Su ciascuno strato l'aria sarà presente in modo permanente fino a un massimo di circa 6 mm. Superato tale valore l'aria non risulta più sufficientemente legata e si muoverà sotto gradienti di temperatura. In questo modo se si esprime l'isolamento di un materiale o la sua resistenza al vapore in unità di un equivalente spessore di aria ferma, (cioè lo spessore di uno strato d'aria che ha lo stesso isolamento o resistenza al vapore del materiale studiato) un materiale spesso 2 mm produce una resistenza al trasporto di calore o di vapore pari a 21 mm di aria ferma equivalente; tale valore è dato dalla somma dell'aria ferma intrappolata tra pelle e tessuto (6 mm + 6 mm), più aria ferma equivalente nel tessuto (3 mm), più strato d'aria ferma sullo strato esterno del tessuto (6 mm).

Se l'indumento è formato da molti strati, l'isolamento totale sarà molto più elevato di un equivalente unico strato di materiale.

Quanto detto vale nell'ipotetico caso che i vari strati siano distanziati gli uni dagli altri di 12 mm, cioè dello spazio fisico necessario. In generale gli strati dei tessuti combaciano e quindi viene a mancare lo spazio fisico e diminuisce l'effetto isolante. Per questo motivo un vestito aderente è meno isolante di un vestito che veste ampio pur essendo confezionato con lo stesso materiale ed uguale spessore. Tutto ciò nell'ipotesi che l'aria ed il tessuto siano immobili. Ad esempio se un individuo passeggia in presenza di vento a 4 m/s l'isolamento è ridotto del 60% e la resistenza al vapore dell'80% [4].

1.10.6 Influenza degli indumenti sul metabolismo

L'abbigliamento estende i suoi effetti anche alla produzione di calore metabolico dell'individuo. Per un individuo in attività, maggiore è il peso dell'abbigliamento, maggiore sarà la velocità metabolica. In tabella vengono elencati i tempi necessari per raggiungere la temperatura del corpo di 38,5°C in una stanza a 37°C durante un'attività di lavoro fisico moderata, al variare del tipo di abbigliamento [4].

Tipo di abbigliamento	Tempo(min)
In assenza di indumenti	120
Abbigliamento leggero (cotone singolo strato)	90
Abbigliamento protettivo (cotone in triplice strato)	45
Abbigliamento protettivo (cotone in triplice strato, strato esterno impermeabile)	30

Tabella 1.7: Tempo di risposta del corpo umano sottoposto ad un lavoro moderato per innalzare la temperatura corporea da 37°C a 38.5°C al variare dell'abbigliamento

1.10.7 Abbigliamento e comfort

L'abbigliamento può amplificare la sensazione di umidità sulla pelle.

In primo luogo, quando la pelle è sudata, inizia ad inumidire l'indumento, questo diviene appiccicoso e la frizione tra tessuto e pelle induce una sensazione tattile che è interpretata come sgradevole dall'individuo.

In secondo luogo l'indumento bagnato si raffredda velocemente e quando tocca la pelle induce una sensazione di freddo. Entrambi gli aspetti possono influenzare la progettazione dell'indumento e la scelta del materiale di cui esso è fatto. La sensazione di contatto può essere evitata progettando un indumento che vesta aderente e costituito da un materiale a basso assorbimento. Un esempio di indumento che manifesta pessime proprietà riguardanti il comfort sono le magliette in poliammide che hanno una bassa permeabilità all'aria, intrappolando così l'umidità alla pelle, ed hanno una struttura molto pianeggiante che facilmente si attacca alla pelle come un tovagliolo bagnato.

Un indumento invece, in grado di allontanare l'umidità dalla pelle, può essere costituito da un tessuto a doppio strato, dove lo strato interno è in grado di avere un basso assorbimento, ma un buon trasporto di umidità all'esterno (poliestere) e uno strato esterno un buon assorbimento (cotone), migliorando notevolmente il comfort.

Un'altra proprietà che può avere l'indumento per migliorare il comfort è la capacità di immagazzinamento di calore e/o umidità. Questo vale in special modo per cambiamenti repentini del clima o dell'attività che compie l'individuo. Un esempio potrebbe essere un individuo che compie ciclicamente un elevato sforzo fisico producendo una grande quantità di sudore, seguito da un periodo di riposo. Se l'abbigliamento è in grado di immagazzinare questa umidità, la presenza di acqua sulla pelle può essere ridotta prevenendo la sensazione attaccaticcia tra pelle e indumento e prevenire eccessivi raffreddamenti repentini, dovuti al contatto. Questo può essere ottenuto usando materiali idrofilici.

Infine la recente introduzione di materiali a cambiamento di fase ha aperto una strada importante per immagazzinare o rilasciare calore in circostanze tali in cui il clima varia in modo repentino, riducendo così lo stress climatico e migliorando il comfort [4].

2 Trasferimento di calore attraverso tessuti contenenti PCM

La conduzione del calore attraverso un materiale omogeneo monodimensionale viene governata dalla seguente equazione differenziale parziale del secondo ordine:

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} \quad 2.1$$

dove:

- T = temperatura al punto x;
- t = tempo;
- α = diffusività termica $\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$;
- k = conducibilità termica (W/m·k);
- ρ = densità (kg·m⁻³);
- Cp = calore specifico (J/Kg·k).

Il flusso di calore q nella posizione x al tempo t è dato dall'equazione 8.2

$$q(x,t) = -k \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \quad 8.2$$

Per una ovvia semplicità di calcolo si assume che in entrambe le equazioni k, ρ e Cp siano costanti. Inoltre si può assumere che un valore costante e comparabilmente grande di Cp nella regione di temperatura in cui si manifesta il cambiamento di fase è una ulteriore ragionevole approssimazione per le opportune valutazioni. Questa ulteriore assunzione porta alla individuazione di una misura molto semplice chiamata fattore di regolazione della temperatura (TRF).

E' possibile fornire una soluzione alle equazioni sopra riportate per condizioni al contorno di tipo sinusoidale. Per poter caratterizzare l'effetto termoregolante si introduce un fattore come rapporto tra

l'ampiezza della variazione della temperatura e l'ampiezza della variazione del flusso di calore presente. Più piccolo è questo quoziente, migliore risulterà l'effetto termoregolante.

Dividendo questo quoziente per il valore della resistenza termica del tessuto R , si ottiene il valore di TRF.

$$TRF = \frac{1}{R} \frac{(T_{\max} - T_{\min})}{(q_{\max} - q_{\min})} \quad 2.3$$

TRF è un numero dimensionale che varia nell'intervallo 0,1. Un valore di 1 indica che il tessuto non ha capacità di termoregolazione. Se TRF vale 0, significa che il tessuto ha infinite capacità di termoregolazione e che un corpo a contatto con esso rimarrà a temperatura costante. E' ovvio che tutti i tessuti avranno valori che oscilleranno tra questi due limiti. TRF è una funzione della frequenza di oscillazione sinusoidale della variazione del flusso di calore. La regolazione della temperatura cresce all'aumentare della frequenza, per cui TRF cresce con i cicli crescenti di variazione sinusoidale nel tempo, arrivando esponenzialmente al limite di 1 [5].

2.1 Principio di misura

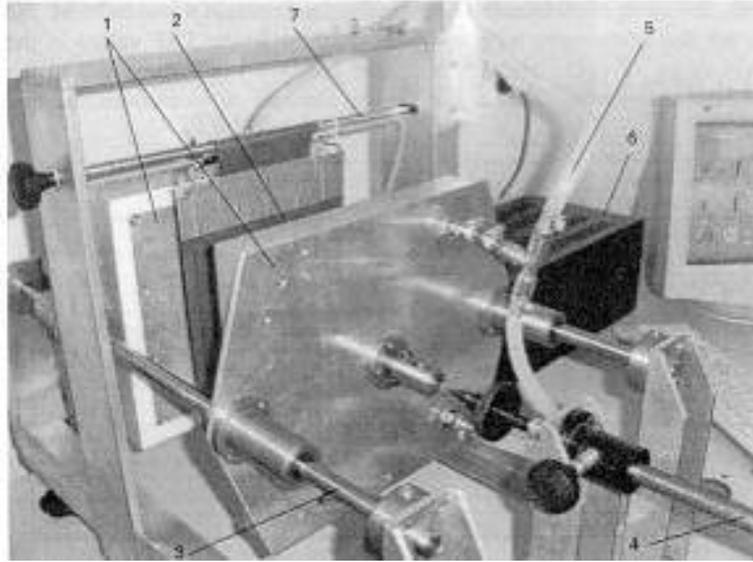


Figura 2.1 1: piastre fredde; 2: piastra calda; 3: barre di guida; 4: aggiustamento della pressione delle piastre fredde; 5: sistema di raffreddamento delle piastre fredde; 6: termostato con cella Peltier; 7: porta campione [5]

La determinazione del TRF in tessuti viene effettuata per mezzo di uno strumento che utilizza una sorgente di calore dinamica (Figura 2.1). Lo strumento simula il seguente arrangemento: epiderimide-tessuto-ambiente. Un campione di tessuto viene stretto tra una piastra calda e due piastre fredde, posizionate su entrambi i lati della piastra calda. Le due piastre fredde a temperatura costante simulano l'ambiente esterno al tessuto. La variazione sinusoidale di calore fornito alla piastra calda simula l'attività del soggetto. Per misurare la resistenza termica stazionaria del tessuto R , il flusso di calore è mantenuto costante ed il test procede fino a che non si raggiungano condizioni stazionarie. Per determinare la capacità di termoregolare (TRF), il flusso di calore viene variato sinusoidalmente nel tempo. In questo modo il valore di TRF diventa una funzione della frequenza della sinusoide. Come detto, la capacità termoregolante cresce al crescere della frequenza, per cui TRF aumenta arrivando esponenzialmente al valore di 1.

La Figura 8.1 mostra il valore di TRF in funzione dei cicli per campioni di tessuto non tessuto ricavati con la tecnica sperimentale sopra descritta. Le PCM usate contengono eicosano (C_{20}) ed octadecano (C_{18}) e sono disperse in un copolimero acrilico-butadiene ed applicate in tessuto non tessuto di poliestere. Le varie curve si riferiscono nel contenuto per metro quadro di PCM: ciò implica che esse differiscono per capacità termoregolante.

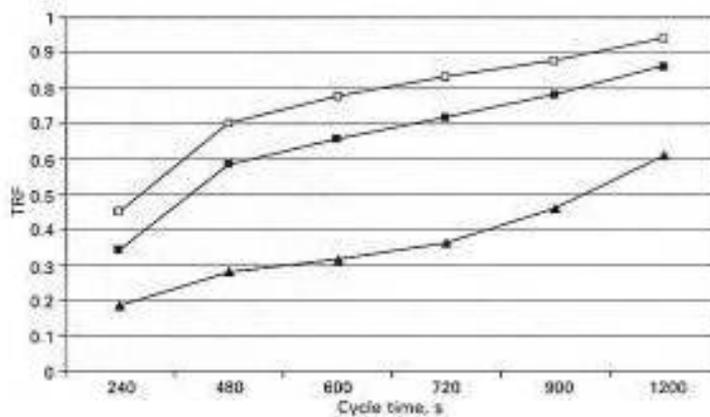


Figura 2.2 TRF in funzione del tempo per tessuti caricati e non

Il diagramma mostra, come utile termine di paragone, la curva del campione di tessuto non additivato. Si osserva che il campione con le PCM mostra valori di TRF più bassi nell'intero intervallo di cicli temporali, rispetto al tessuto senza PCM. Ciò è dovuto alla maggiore capacità termica derivante dalla additivazione delle PCM. Si osserva inoltre che un aumento della quantità di PCM si traduce in un aumento dell'effetto termoregolante del tessuto [5].

Campione	Densità apparente (g/m ²)	Spessore (mm)	% di PCM	Calore latente (KJ/m ²)
NP41/0	97	0.78	0	0
NP41/95	133	0.78	24.3	6
NP15/95	182	0.83	36.1	12

Tabella 2.1 Caratteristiche dei tessuti non tessuto testati

3 La pelle ed il cuoio

La pelle ed il cuoio sono stati uno dei primi materiali che l'uomo ha imparato ad utilizzare per i propri bisogni personali, sia per coprirsi dal freddo, sia per ripararsi dalla pioggia, sia per trasportare liquidi. Infatti questo materiale si è dimostrato facilmente reperibile e soprattutto resistente e di lunga durata. Queste caratteristiche di resistenza sono naturalmente rimaste inalterate, anche se gli attuali costi di produzione (ed in certi periodi anche di reperibilità) lo hanno fatto diventare un materiale prezioso, nobile e in un certo senso costoso, soprattutto se paragonato ai molti materiali sintetici di oggi. Tutti sappiamo che la pelle ed il cuoio derivano dalla pelle animale (soprattutto bovina) [6].

3.1 Classificazione

Le pelli destinate alla produzione di cuoi e pellami sono classificati in base alla specie animale di provenienza; in relazione a ciò si distinguono pelli [6]:

- Bovine;
- Caprine;
- Ovine;
- Equine.

3.2 Altri animali

Le caratteristiche delle pelli provenienti dalle specie animali sopra elencate saranno esaminate singolarmente in fondo alla pagina. Altri criteri di classificazione sono: la grandezza, in base alla quale le pelli sono classificate in grandi e piccole, ed il peso. Nel caso delle pelli bovine, la classificazione in base al peso è fatta con riferimento al così detto "peso coda" che rappresenta il peso delle pelli appena tolte dall'animale (il termine "peso coda" deriva dall'usanza di annotare il peso della pelle su un cartellino legato alla coda). Si parla invece di "scacco peso" quando ci si riferisce al limite minimo ed al limite massimo di "peso coda" entro cui si colloca ciascun tipo di pelle (ad esempio le pelli di vitello hanno uno "scacco peso" compreso tra 8 e 12 Kg) [6].

3.3 Conservazione

I metodi di conservazione delle pelli destinate alla produzione del cuoio e del pellame sono principalmente la salatura e l'essiccazione. Le pelli possono essere salate a secco o in vasca; la salatura a secco o "in pila" si effettua cospargendo con adeguate quantità di sale le pelli dalla parte dell'ipoderma e disponendole successivamente una sull'altra, fino a formare una pila alta circa un metro. Il tempo richiesto per una corretta salatura dipende dalla temperatura e dall'umidità ambientale. La salatura in vasca, o salamoitura, si effettua immergendo le pelli in vasche contenenti una soluzione di cloruro di sodio in acqua (queste soluzioni di cloruro di sodio in acqua prendono il nome di salamoie). Le pelli fresche sono fatte essiccare distese su telai, in luoghi areati, al riparo dei raggi solari per evitare un'eccessiva essiccazione al sole (si parla allora di pelli bruciate). L'essiccazione può essere effettuata anche artificialmente esponendo le pelli al fumo della legna; in questo caso si ottengono le pelli affumicate, di aspetto simile alle precedenti. In relazione al metodo di conservazione impiegato e alle modalità di esecuzione le pelli sono denominate nel modo seguente [6]:

- Pelli verdi o fresche. Provenienti direttamente dai macelli, senza che abbiano subito alcun processo di conservazione;
- Pelli salate verdi o salate fresche. Conservate mediante salatura effettuata in pila o in vasca;
- Pelli salamoiate. Conservate mediante salatura in vasca;
- Pelli di frigorifero. Conservate in frigorifero dopo esser state sottoposte alla salatura in vasca;
- Pelli secche. Conservate mediante essiccazione;
- Pelli salate secche. Conservate mediante salatura e successiva essiccazione;
- Pelli patinate. Provenienti da piccoli bovini dell'India conservate mediante rivestimento di materiale terroso e sale sul lato carne e quindi essiccate;
- Pelli affumicate. Conservate per essiccazione mediante esposizione al fumo della legna.

3.4 Valore e difetti delle pelli.

Il valore delle pelli dipende dalla specie, stato ed età dell'animale da cui proviene ed inoltre dal loro spessore, grandezza, peso e stato di conservazione. Il valore delle pelli è notevolmente diminuito dalla presenza di difetti che possono essere causati essenzialmente da:

- Danneggiamenti di natura meccanica e parassitaria subiti dell'animale quando era ancora in vita;
- Danneggiamenti provocati da una non corretta esecuzione delle operazioni di macellazione, scortico, conservazione e magazzinaggio.

I difetti provocati da danneggiamenti di natura meccanica consistono generalmente in lacerazioni provocate da strigliatura, cattiva tosatura, filo spinato, spine, bacche, pungoli, forconi, marchi a fuoco, incisioni e corrosioni. I difetti provocati da danneggiamenti di natura parassitaria quali buchi, cicatrici, etc. sono in genere provocati da insetti (mosche, zecche e pidocchi), da infezioni batteriche (carbonchio) e da infezioni provocate da alcuni tipi di microrganismi del tipo dei funghi (tigna, microspora, etc). I difetti provocati da danneggiamenti dovuti ad una non corretta esecuzione della macellazione o dello scortico consistono in buchi, spacchi, teste mal tagliate, tagli alla gola, sfrangiatura, aderenze di carne e grasso. I difetti più ricorrenti provocati da danneggiamenti dovuti a cattiva conservazione e ad un non corretto magazzinaggio sono dovuti a insufficiente salatura, a cristallizzazione del sale, ad eccessivo riscaldamento (cottura di sole), a putrefazione e all'attacco di tarme che si nutrono della cheratina, costituente essenziale dei peli. Il valore delle pelli può essere alterato mediante pratiche fraudolente; tra queste le più comuni consistono nell'aumentare il peso delle stesse mediante assorbimento di acqua, sale o altre sostanze oppure nel lasciare attaccati alla pelle grasso, zampe, unghie, etc. [6].

3.5 Ciclo di lavorazione conciario

Il ciclo di lavorazione conciario comprende le seguenti fasi: operazioni che precedono la concia, la concia vera e propria e le operazioni che si compiono dopo la concia:

- Operazioni che precedono la concia. Le operazioni che precedono la concia sono: il ricevimento, la selezione, la squadratura e le operazioni di riviera;
- Ricevimento. Consiste nella conta e nella pesa delle pelli;
- Selezione. È l'assortimento in lotti omogenei per colore, dimensione, aspetto, stato di conservazione e grado di difettosità;
- Squadratura (mezzinatura e gropponatura). È la suddivisione delle pelli intere in varie parti, le quali assumono le seguenti denominazioni commerciali: mezze pelli o mezzine, gropponi, spalle e fianchi. I gropponi (comprendenti anche culatte e code) sono le parti migliori in quanto più spesse ed uniformi; le spalle ed i fianchi (comprendenti anche testa collo e zampe) sono le parti più scadenti perché hanno spessore irregolare e costituiscono nel loro insieme il "frassame";

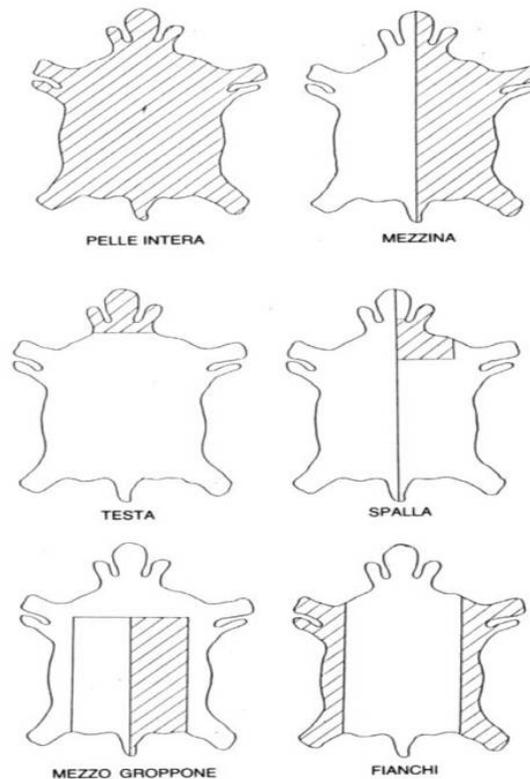


Figura 3.1 Denominazione delle varie parti delle pelli [6]

➤ Operazioni di riviera. Queste operazioni, così denominate perché, richiedendo notevoli quantità di acqua, venivano condotte in vicinanza del mare, hanno lo scopo di: reidratare (cioè far riassorbire acqua) e detergere le pelli, isolare il derma dall'epidermide e dall'ipoderma; il derma infatti, come già detto, è l'unico dei tre strati della pelle ad essere utilizzato per la trasformazione in cuoio; predisporre il derma alla concia. Le operazioni in questione, estremamente importanti per conferire al cuoio le sue caratteristiche finali, sono: il rinverdimento, la depilazione e calcinazione, la scarnatura, la spaccatura, la decalcinazione e macerazione, lo sgrassaggio ed il piclaggio. Le pelli, dopo essere state sottoposte alle operazioni di riviera, prendono il nome di "pelli in trippa":

- Rinverdimento. Ha lo scopo di detergere le pelli, reidratarle e riportarle quindi allo stato di morbidezza e flessibilità che avevano quando erano fresche; serve inoltre ad allontanare le sostanze interfibrillari (carboidrati grassi e proteine globulari) che rappresentano una fonte di nutrimento per i batteri responsabili dei fenomeni putrefattivi. Il rinverdimento si effettua immergendo le pelli conservate in apposite vasche ove circola acqua mossa da pale; la durata e l'intensità del rinverdimento variano a seconda del tipo di conservazione che la pelle ha subito ed a seconda della specie ed età dell'animale. Le pelli fresche non richiedono un rinverdimento vero e proprio, ma un semplice lavaggio con acqua, al fine di eliminare il sangue e lo sterco presenti. Le pelli salate richiedono un rinverdimento in due fasi: la prima per eliminare il sale superficiale; la seconda per il rinverdimento vero e proprio. Quest'ultima avviene in appositi bottali contenenti acqua. Le pelli essiccate e le pelli salate secche, a causa delle modificazioni nella struttura della pelle prodotte dall'essiccazione (irrigidimento), richiederebbero un rinverdimento con tempi di realizzazione molto lunghi; per ovviare a questo inconveniente si ricorre all'impiego di particolari sostanze dette acceleranti o alla gramatura, operazione effettuata mediante una macchina a coltelli smussati rotanti che provocano un rapido rilassamento delle fibre collageniche.
- Depilazione e calcinazione. Hanno lo scopo di togliere il pelo e l'epidermide dal derma provocando un rilassamento delle fibre collageniche ed il rigonfiamento del derma. Queste operazioni si realizzano mediante l'impiego di sostanze chimiche (depilazione chimica) o mediante l'impiego di enzimi (depilazione enzimatica). La depilazione chimica si realizza immergendo le pelli in bagni contenenti varie sostanze quali i

- Scarnatura. Ha lo scopo di eliminare il tessuto grasso ipodermico ed il carniccio (tessuto muscolare) rimasto aderente al derma; si effettua sottoponendo le pelli depilate all'azione di macchine munite di lame rotanti;

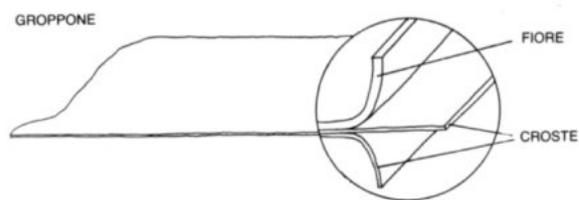


Figura 3.2 Spaccatura pelli [6]

- Decalcinazione, Macerazione e Piclaggio - La decalcinazione si esegue in bottali contenenti soluzioni acide (acido acetico, formico, lattico, cloridrico, solforico, ecc.) ed ha lo scopo di neutralizzare le sostanze (quali la calce ecc.) usate nella depilazione, di eliminare le proteine solubili e parte del grasso, di favorire l'allentamento della struttura del derma ed eliminare il suo rigonfiamento. La macerazione si effettua dopo la calcinazione nel caso in cui si vogliano ottenere cuoi caratterizzati da un fiore liscio e da una particolare morbidezza (cuoi per abbigliamento e per tomaia); la macerazione, infatti, grazie all'azione di particolari enzimi (detti proteolitici e lipolitici perchè scindono rispettivamente le proteine ed i grassi) provoca un allentamento delle fibre elastiche della pelle ed una parziale modificazione delle fibre collageniche. Il piclaggio si effettua sulle pelli destinate alla concia minerale; questa operazione

- Sgrassaggio. Ha lo scopo di eliminare le sostanze grasse della pelle e viene realizzato in bottali contenenti soluzioni acquose di tensioattivi o di solventi. Esso favorisce un migliore assorbimento dei concianti e dei coloranti ed evita il fenomeno della "efflorescenza", che si manifesta con l'affioramento di sostanze grasse sulle superfici dei cuoi.
- Concia. La concia, come già visto in precedenza, è un trattamento delle pelli con sostanze concianti di vario tipo per renderle definitivamente imputrescibili. Si riportano qui di seguito le principali fasi dei processi di concia più impiegati:
- Concia con tannini. In base alla tecnologia applicata ed al tempo occorrente si hanno i seguenti processi di concia;
 - Concia lenta; costituisce il più antico processo di concia ed è ormai praticamente abbandonato; si effettua immergendo le pelli in fosse contenenti acqua, pezzi di corteccia e legni triturati; ha una durata di 12 - 18 mesi;
 - Concia semilenta; è un processo di concia analogo al precedente, il cui tempo di realizzazione viene ridotto facendo uso oltre che di pezzi di corteccia e legni triturati anche di estratti tannici; l'intero processo richiede 3 - 4 mesi;
 - Concia rapida; questo processo di concia si effettua in vasche contenenti soluzioni a concentrazione crescente di estratti tannici; il processo si completa in bottali che con il loro movimento favoriscono la penetrazione del conciante nelle fibre collageniche; la concia rapida richiede un tempo che va da 20 a 50 giorni e costituisce attualmente uno dei più diffusi processi di concia;
 - Concia ultra rapida; questo processo comporta un primo trattamento delle pelli con tannini sintetici e quindi una concia in bottali utilizzando estratti tannici liquidi; il tempo richiesto è di 36 – 48 ore;
 - Concia ultrarapida a secco; le modalità di esecuzione di questo processo di concia sono analoghe al precedente, con la sola differenza dell'impiego di estratti tannici in polvere; il tempo richiesto è di 24 – 48 ore;

- Concia al cromo. La concia al cromo può essere realizzata con processi che vengono denominati a due bagni e a un bagno;
- Concia a due bagni; questo processo, ormai quasi completamente sostituito da quello ad un unico bagno, prevede che le pelli, dapprima trattate in un bagno contenente bicromato, vengano successivamente poste in un secondo bagno contenente delle sostanze chimiche che trasformano il bicromato in un altro composto del cromo capace di legarsi con il collagene costituente le fibre collageniche (ad es. tiosolfato di sodio ed acido cloridrico);
- Concia ad un bagno; le pelli piclate vengono poste in bottali contenenti una soluzione di solfato basico di cromo e sostanze chimiche, dette agenti mascheranti (acido acetico e formico), che facilitano la penetrazione del conciante nella pelle riducendo così il tempo di esecuzione della concia a 6-8 ore;
- Concia all'allume. È uno dei più antichi processi di concia. Prende tale nome dal fatto che veniva usata, come sostanza conciante, il minerale chiamato allume (solfato doppio di alluminio e potassio).Attualmente si effettua immergendo le pelli in bagni contenenti sali di alluminio e cloruro di sodio che ne migliora l'assorbimento;
- Concia con grassi. Le pelli vengono impregnate con olii mediante l'azione di pestelli meccanici di legno e successivamente sottoposte a ossidazione in ambienti la cui temperatura è di 40 gradi centigradi. L'olio in eccesso viene eliminato mediante spremitura e lavaggio con soda. Un migliore assorbimento dell'olio e una più omogenea distribuzione dello stesso si ottiene abbinando alla concia con grassi un pretrattamento con aldeide formica.

Il processo di concia che viene scelto dipende sia dalle materie prime utilizzate sia dalle caratteristiche che devono possedere i prodotti finiti. Nelle pagine seguenti saranno esaminate dettagliatamente le caratteristiche dei cuoi in relazione al tipo di concia effettuata [6].

➤ Operazioni che si compiono dopo la concia. Le operazioni che si compiono dopo la concia sono: la tintura di base, l'ingrasso, l'essiccazione e la rifinizione:

- Tintura di base; serve a conferire ai cuoi una colorazione determinata; vengono utilizzate a tale scopo sostanze coloranti naturali o artificiali, addizionate di sostanze

- Ingrassio; il cuoio, dopo la concia, si presenta poco elastico e rigido e quindi soggetto a spaccarsi se sottoposto a flessione, in quanto le fibre collageniche tenderebbero ad incollarsi fra loro nella successiva fase di essiccazione; si rende quindi necessaria la lubrificazione delle fibre con l'ingrasso. Con questa operazione viene depositato, con varie tecniche, un sottile strato di grasso sulle fibre che così evitano di incollarsi fra loro; inoltre il cuoio acquista morbidezza, elasticità ed idrorepellenza. Le sostanze grasse più largamente usate sono: l'olio di lino, di oliva, di ricino, il sego, l'olio di piede di bue e gli olii di pesce;
- Essiccazione; i cuoi, tinti ed ingrassati, contengono una quantità di acqua ancora eccessiva per una corretta esecuzione della rifinitura. Il contenuto di acqua viene ridotto mediante l'essiccazione che è realizzata lasciando le pelli umide, incollate su placche oppure tese su telai, a contatto con aria calda ed asciutta alla quale cedono acqua sotto forma di vapore.

Rifinitura; le operazioni di rifinitura vengono eseguite per modificare e migliorare l'aspetto del cuoio e sono:

- Palissonatura e Bottalatura; nonostante tutti i trattamenti che sono stati descritti i cuoi possono ancora presentare una certa rigidità dovuta all'incollaggio delle fibre collageniche. In tal caso vengono sottoposti alla palissonatura; questa operazione è realizzata mediante macchine che tirano i cuoi in varie direzioni determinando la separazione delle fibre suddette e conferendo ai cuoi una maggiore morbidezza. Lo stesso effetto si ottiene con la bottalatura a secco che si realizza trattando i cuoi in bottali contenenti segatura umida;
- Trattamenti abrasivi; comprendono una serie di operazioni quali la smerigliatura, la sfioratura, la raffinatura, lo sbianchimento ecc., che si effettuano sul lato carne o sul

- Stiratura e Cilindratura; i cuoi finiti vengono sottoposti alle operazioni di stiratura e cilindratura per conferire loro caratteristiche di compattezza, rigidità, ecc. La stiratura si realizza generalmente con un comune ferro da stiro e si effettua su cuoi leggeri, destinati alla produzione di tomaie ed articoli di abbigliamento; la cilindratura si effettua facendo passare fra cilindri di acciaio cuoi pesanti, destinati alla produzione di soles;
- Impermeabilizzazione; è un trattamento che rende gli spazi interfibrillari del cuoio impermeabili all'acqua senza compromettere completamente la permeabilità al vapore e quindi mantenendo possibile la traspirazione. L'impermeabilizzazione avviene facendo assorbire sulla superficie dei cuoi sostanze quali siliconi, acido stearico, ecc;
- Apprettatura; applicazione di strati protettivi trasparenti o coprenti (appretti) sulla superficie delle pelli conciate;
- Verniciatura; trattamento del cuoio con resine sintetiche per dargli lucidità e brillantezza;
- Infine effetti particolari di rifinitura si ottengono con la doratura e l'argentatura; queste tecniche permettono l'applicazione al cuoio di sottili lamine di metallo.

3.6 Il cuoio ed il pellame

Qualità commerciali di cuoio e pellame. Le pelli conciate si classificano in cuoi semigreggi ed in cuoi rifiniti: i cuoi semigreggi sono pelli conciate, semplicemente seccate e non rifinite; queste pelli quindi non sono utilizzabili direttamente per la confezione di manufatti. I cuoi rifiniti sono pelli conciate, seccate e rifinite. Vengono posti in commercio sotto forma di pelli intere, mezze pelli (mezzine o schiappe), gropponi, mezzi gropponi e frassame (spalle e fianchi) e si distinguono, a seconda della consistenza e degli usi, in cuoi forti e cuoi molli, questi ultimi detti comunemente pellami. Si riportano qui di seguito le più importanti qualità commerciali di cuoi e pellami ed il loro campo di utilizzazione, distinti in riferimento alla specie animale da cui provengono le pelli [6].

3.7 Pelli bovine

- Bue e Vacca. Le pelli provenienti da questi animali forniscono cuoi grossi, spessi, compatti, elastici e flessibili, che presentano bassa igroscopicità (tendenza di un materiale ad assorbire l'umidità), basso grado di permeabilità all'acqua, buona resistenza all'usura ed alla trazione. I cuoi, a secondo del tipo di concia cui sono stati sottoposti, sono utilizzati nella manifattura di:

suole	concia vegetale o vegetale con tannini sintetici
pelletteria	concia cromo vegetale
articoli sportivi	concia al cromo
sellerie	concia vegetale con tannini sintetici
articoli tecnici	concia al cromo o concia vegetale

Tabella 3.1: Utilizzo del cuoio in funzione del tipo di concia

- Vitellone. Le pelli provenienti da questo animale forniscono cuoi morbidi, tenaci, flessibili e con basso grado di permeabilità all'acqua; vengono utilizzati nella manifattura di:

tomaie	concia al cromo o cromo vegetale
tomaie pesanti	concia cromo vegetale (ad esempio l'anfibio utilizzato nella manifattura di calzature invernali e scarponi da montagna)
pelletterie	concia al cromo e cromo vegetale
abbigliamento	nella manifattura di articoli di abbigliamento si impiegano la nappa, tipo di cuoio particolarmente morbido ed elastico, conciato al cromo o con concia mista cromo vegetale.

Tabella 3.2: Utilizzo del cuoio in funzione del tipo di concia

Vitello. Le pelli provenienti da questo animale forniscono cuoi molto pregiati, uniformemente sottili, morbidi ed elastici; vengono utilizzati nella manifattura di:

tomaie	si impiegano il Nubuk ed il Velour
pelletteria fine	concia al cromo o concia mista cromo vegetale
abbigliamento	si impiega principalmente la nappa.

Tabella 3.3: Utilizzo del cuoio in funzione del tipo di concia

3.8 Pelli caprine

- Capra. Le pelli provenienti da questo animale forniscono cuoi molli (pellami) di discreto pregio per la loro resistenza; vengono utilizzati nella manifattura di:

tomaie	cuoio velour
fodere	concia al cromo o concia vegetale
abbigliamento	cuoio velour
legatoria	concia al vegetale con tannini sintetici
marocchinerie	si tratta di articoli confezionati con marocchino (*); si impiegano cuoi morbidi e fini conciati al vegetale con tannini sintetici.
(*) Marocchino: in origine pelle di capra trattata con procedimento di concia che utilizzava come conciante foglie di Sommacco.	

Tabella 3.4: Utilizzo del cuoio in funzione del tipo di concia

- Capretto. Le pelli di questo animale forniscono cuoi morbidi leggeri elastici e dotati di elevata resistenza; vengono utilizzati per:

tomaie di lusso	cuoio Chevreaux ottenuto mediante la concia al cromo
guanteria	si impiega la nappa ed il cuoio Glacè ottenuto mediante la concia alluminio-cromo

Tabella 3.5: Utilizzo del cuoio in funzione del tipo di concia

- Pelli ovine. Le pelli ovine forniscono cuoi molto morbidi ma poco resistenti, per esempio la pelle di montone viene utilizzata nella manifattura di:

tomaie	cuoi conciati al cromo e cuoi velours
fodere	cuoi conciati al cromo o al vegetale con tannini sintetici
pelletteria	cuoi conciati al cromo o al vegetale con tannini sintetici
abbigliamento	cuoi conciati al cromo o al vegetale
articoli per pulizia	si impiega lo scamosciato un cuoio morbido ed elastico conciato all'olio e privato del fiore

Tabella 3.6: Utilizzo del cuoio in funzione del tipo di concia

- Pecora. Le pelli di questo animale vengono utilizzate nella manifattura di:

fodere	cuoi conciati al cromo al vegetale
marocchinerie	cuoi conciati al cromo al vegetale con tannini sintetici

Tabella 3.7: Utilizzo del cuoio in funzione del tipo di concia

- Agnello. Le pelli di questo animale vengono utilizzate nella manifattura di:

tomaie	concia al cromo
guanteria	concia al cromo o con sali di alluminio

Tabella 3.8: Utilizzo del cuoio in funzione del tipo di concia

Pelli di rettili. Le pelli di questi animali (ad es. coccodrillo lucertola) forniscono cuoi ben serrati flessibili screziati e scudettati che vengono utilizzati nella manifattura di:

tomaie di lusso	concia al cromo vegetale o al cromo
pelletterie	concia al cromo vegetale o al cromo

Tabella 3.9: Utilizzo del cuoio in funzione del tipo di concia

3.9 Caratteri fisico-chimici ed analisi del cuoio

Le qualità del cuoio variano in relazione a determinati caratteri chimici e fisici degli stessi, accertabili mediante prove di laboratorio. Si riportano di seguito i principali caratteri fisici e chimici dei cuoi, nonché le più significative prove di laboratorio.

- Caratteri fisico-chimici del cuoio. I caratteri fisico-chimici del cuoio dipendono dalla qualità del grezzo di partenza e dal sistema di concia adottato; i più importanti sono: compattezza ed uniformità della struttura, tenacità, elasticità, impermeabilità, solidità alla luce ed aspetto del fiore. La composizione chimica media del cuoio è la seguente [6]:

Umidità	(cuoi non ingrassati)	18 %
Ceneri (sali minerali)	(cuoi al tannino)	1 %
Ceneri	(cuoi al cromo)	7 %
Sostanze grasse	(cuoi non ingrassati)	0,2 - 3%
Sostanze grasse	(cuoi ingrassati)	30 - 35%
Sostanza dermica	(proteine)	25 - 60%
Sostanze tanniche		12 - 38%
Sostanze lavabili con acqua		20 % max
Carboidrati		2 - 3 %

Tabella 3.10: Composizione chimica media del cuoio

3.10 Difetti del cuoio

I difetti del cuoio possono derivare da [6]:

- non corretta esecuzione delle operazioni di concia che può provocare ad es. il raggrinzimento o la rugosità del fiore, la fragilità o eccessiva rigidità del cuoio, la non omogenea distribuzione della tintura;
- cattiva conservazione che può favorire lo sviluppo di muffe; queste ultime provocano macchie di vario colore sulla superficie del cuoio.

3.11 Materiali sostitutivi del cuoio e del pellame

Nella manifattura degli articoli in pelle e cuoio trovano largo impiego numerosi materiali che sostituiscono, con ottimi risultati, i prodotti naturali; essi possono essere suddivisi in due gruppi: rigenerati del cuoio e prodotti sintetici [2].

- Rigenerati del cuoio. Appartengono a questo gruppo alcuni prodotti cui corrispondono le denominazioni commerciali di cuoio compresso, fibroleum, corioleum, pergamoide, salpa, etc. ottenuti prevalentemente da ritagli e cascami di cuoio nonché da altri materiali quali

- eliminazione di materiale estraneo (legno ferro etc);
 - macinazione del cuoio al fine di ottenere una completa sfibratura;
 - miscelazione delle fibre cuoiose con lattice di caucciù, resine e sostanze che ne migliorano le caratteristiche (oli solfonati, coloranti);
 - stratificazione in fogli di vario spessore;
 - essiccazione condotta a circa 35° C per ridurre il contenuto di acqua.
- Prodotti sintetici. Col termine generale di resine sintetiche si intende un vasto e svariato gruppo di sostanze chimiche ottenute artificialmente. Queste sostanze, molto importanti sia dal lato commerciale che industriale, comprendono le materie plastiche ed alcuni prodotti appartenenti alle classi delle fibre tessili, adesivi e gomme. Le resine sintetiche derivano dall'unione di un gran numero di molecole di una o più sostanze chimiche; le molecole di partenza sono i monomeri, la resina è il polimero. Tra le principali resine sintetiche ricordiamo: le resine fenoliche (adesivi), le resine amminiche (adesivi, fibre tessili, ecc.), le resine poliestere (terital, terylene, ecc.), le resine epossidiche (vernici, ecc), le resine poliammidiche (adesivi, vernici), le resine poliuretatiche (fibre tessili), le resine poliacriliche (vernici, rivestimenti, adesivi, ecc.), le resine viniliche (vinilpelle), le resine abs (valigie). Questi prodotti trovano una sempre maggiore utilizzazione nella manifattura degli articoli in pelle e cuoio sia come materiali imitativi che sostitutivi dei prodotti naturali; essi infatti, oltre al loro basso costo, presentano importanti proprietà chimico-fisiche quali: resistenza alla trazione, alla abrasione, al calore, agli agenti chimici, impermeabilità all'acqua, flessibilità, ecc. che ne giustificano il loro crescente impiego.

3.12 Imitazioni

Alcune pelli di gran pregio (ad es. coccodrillo) vengono imitate utilizzando pelli di minor pregio (ad es. vitello) mediante stampaggio; lo stampaggio, infatti, consente di riprodurre la grana caratteristica della pelle più pregiata in modo così accurato da renderne difficile il riconoscimento. Con analogo procedimento vengono riprodotte le grane caratteristiche di molti tipi di pelle utilizzando come materiale di partenza croste e materiali sintetici. Nel caso in cui come materiale di partenza venga

utilizzato il cocodrillo rigenerato (ritagli di pelle di cocodrillo tritati, impastati e ridotti in sfoglie) il prodotto che si ottiene può essere venduto usando legalmente il termine cocodrillo [6].

3.13 Classificazione dei principali tipi di pelli in base alla specie animale di provenienza

Pelli bovine. Le pelli bovine vengono suddivise nelle seguenti categorie commerciali: pelli di bue, pelli di vacca, pelli di toro, pelli di vitello, pelli di vitellone, pelli di bufalo [6].

➤ Pelli di bue. Provengono dal bue maschio castrato ed adulto; hanno notevole importanza nell'industria conciaria e si suddividono in pelli di bue indigene o europee e pelli di bue esotiche. Le pelli di bue indigene sono compatte ed hanno spessore elevato ed uniforme. Si trovano in commercio con le seguenti denominazioni:

- pelli di bovetti, hanno peso coda compreso tra 26 e 30 Kg;
- pelli di bue, hanno peso coda maggiore di 30 Kg;

Le pelli di bue esotiche si distinguono in:

- pelli americane, provenienti dal Sud America (Argentina e Brasile) e dal Nord America;
- pelli d'Asia, provenienti da piccoli bovini, detti Zebù, diffusi in tutta l'Asia ed appartenenti a svariate razze;
- pelli d'Africa, provenienti da bovini di specie europea allevati nelle regioni temperate del nord e del sud Africa;
- pelli d'Australia, simili alle pelli provenienti dal Sud America sono spesso assai deprezzate per i numerosi marchi a fuoco e difetti di scuoiatura;

Le caratteristiche delle pelli esotiche sono analoghe a quelle delle pelli provenienti da animali nostrani [6].

➤ Pelli di vacca. Provengono dalle femmine bovine che hanno prolificato; sono più piccole più sottili e più morbide di quelle dei buoi hanno un peso coda che va da 20 ad oltre 40 Kg. Le pelli di vacca si classificano in nostrane ed esotiche; queste ultime, similmente a quelle di

- Pelli di toro. Provengono da animali già impiegati per la riproduzione; sono poco compatte (spugnose) e di spessore irregolare (più sottile ai fianchi); hanno un peso coda maggiore di 40 Kg. Si trovano inoltre in commercio pelli che assumono le seguenti denominazioni:
 - pelli di civetti, provengono da torelli mai impiegati per la riproduzione; sono spesse ai fianchi, compatte ed il loro peso coda può arrivare fino a 50 kg;
 - pelli di palluti, provengono da tori adulti mai impiegati per la riproduzione; sono molto pesanti ed il loro peso coda può arrivare fino a 60 Kg;
 - Pelli di vitello. Provengono da bovini da latte e sono, tra le pelli bovine, le più pregiate si distinguono a seconda della provenienza (nostrana o esotica), dell'età e del peso coda. In base al peso coda si hanno le seguenti categorie:
 - a) vitelli leggerissimi 2 - 6 Kg;
 - b) vitelli leggeri 6 - 8 Kg;
 - c) vitelli pesanti 8 - 12 Kg.
- Pelli di vitellone. Provengono da animali di età intermedia tra quella dei vitelli e quella dei bovini adulti; sono assai pregiate anche se meno morbide, meno elastiche e più spesse delle pelli di vitello;
- Pelli di bufalo. Si tratta di pelli simili nell'aspetto e nella grandezza a quelle di bue; hanno rispetto a queste ultime minore valore commerciale in quanto meno compatte, molto spesse alle estremità e con pori molto sviluppati;

3.14 Pelli caprine

Provengono dalla capra comune e dal capretto; hanno struttura meno compatta delle pelli bovine, sono morbide, leggere e dotate di elevata resistenza. Le pelli di capra si distinguono a seconda della grana del fiore in:

- pelli a grana fine, relativamente piccole e leggere (inferiore a 1 Kg);
- pelli a grana media;
- pelli a grana ordinaria, relativamenete grandi e pesanti (1-2 Kg).

Le pelli di capretto provengono da animali giovani (fino a 6 mesi) e si distinguono in pelli di lattonzoli (animali poppanti) e pelli di pascolanti [6].

3.15 Pelli ovine

Provengono dall'agnello, dalla pecora adulta e dal suo maschio (montone); hanno una struttura ancora meno compatta delle pelli caprine, sono molto morbide e poco resistenti. La denominazione commerciale "pelle di montone" comprende pelli di qualsiasi animale ovino adulto [6].

3.16 Pelli equine

Si distinguono in indigene ed esotiche; sono poste in commercio intere o tagliate in due parti di cui una l'anteriore, sino a tre quarti della testa costituisce il fronte, l'altra, il rimanente quarto, la culatta. In Italia le pelli di cavallo vengono suddivise in:

- pelli di puledro, aventi peso coda inferiore a 12 Kg;
- pelli di cavallo leggero, aventi peso coda compreso tra 12 e 20 Kg;
- pelli di cavallo pesanti, aventi peso coda superiore a 20 Kg.

Le pelli equine comprendono anche le pelli di mulo, asino, podracco (asino lattone) [6].

3.17 Pelli di rettili e di serpenti

Commercialmente si fa una netta distinzione tra pelli di rettili e pelli di serpenti anche se zoologicamente i serpenti appartengono alla classe dei rettili [6].

- Pelli di rettili: tra le più importanti vanno ricordate quelle provenienti dal cocodrillo, dall'alligatore, dal caimano e dalle lucertole d'acqua. Le pelli di cocodrillo, caimano ed alligatore presentano scaglie di forma e di dimensioni diverse; queste scaglie sono piatte sul ventre, che è la parte utilizzabile, e prominenti sul dorso. Le pelli di alligatore provengono principalmente da allevamenti che si trovano in Messico, Louisiana e Florida. Tra le pelli provenienti dalle lucertole d'acqua ricordiamo quelle di varano, lunghe fino a due metri ed aventi dei bellissimi disegni (anelli gialli su fondo nero);
- Pelli di serpente: provengono da diverse specie (pitone, boa, anaconda, ecc.); sono caratterizzate da squame più piccole di quelle dei rettili e si differenziano fra loro per l'aspetto della grana e per il colore che può essere screziato, a macchie ed a disegni variopinti;

3.18 Pelli di altri animali

Numerose altre specie animali forniscono pelli che hanno trovato in passato largo impiego nella produzione di cuoi e pellami destinati alla manifattura di articoli di lusso. Oggi il mercato di queste pelli, provenienti soprattutto da animali da allevamento o da animali selvaggi soggetti ad abbattimenti controllati, è molto più ristretto rispetto al passato, in quanto numerosi paesi, tra cui l'Italia, hanno aderito alla convenzione di Washington che regola il commercio internazionale delle specie animali e vegetali in via di estinzione [6].

- Pelli di canguro: provengono prevalentemente dal canguro grigio, hanno peli lunghi da 4 a 5 cm e una lanugine fina e fitta; il peso di queste pelli è compreso tra 2.5 e 4 Kg;
- Pelli di foca: le pelli utilizzate per la produzione di cuoio e pellame provengono dalla foca comune (le pelli di altre specie vengono utilizzate in pellicceria); sono coperte da un pelo corto grigio giallastro e picchiettato di nero; sono molto resistenti e di spessore uniforme;

- Pelli di cinghiale: sono caratterizzate da un alto contenuto di sostanze grasse, portano delle setole che attraversano completamente il derma e che una volta rimosse vi lasciano dei fori; hanno struttura a grana grossa ed uniforme;
- Pelli di pesci: provengono da vari pesci (pesceccane, razze, ecc.) e sono caratterizzate da piccole protuberanze squamiformi;
- Pelli di struzzo: sono caratterizzate dalla presenza di prominenze in corrispondenza dei punti ove si trovavano le penne; sono morbide e resistenti;

4 L'approccio al comfort termofisiologico nell'uomo e le sue applicazioni nel settore tessile

Per lo studio del comfort termico esistono fondamentalmente due grandi teorie, quella della scuola danese di Ole Fanger e quella della scuola americana di Gagge da cui derivano due indici che attualmente vengono essenzialmente utilizzati: il PMV (Predicted Mean Vote) e l'ET (Effective temperature), che sono oggetto rispettivamente alla base della normativa ISO e di quella ASHRAE.

Esistono anche modelli multinodali, dove il corpo umano è considerato per segmenti, e per calibrarli vengono utilizzate le prove con manichini riscaldati. Inoltre nella letteratura internazionale è sempre più enfatizzata l'importanza della valutazione soggettiva del comfort: essendo quest'ultimo legato ad una sensazione è indispensabile associare alle misure oggettive quelle soggettive che permettono di verificare la risposta delle persone effettivamente esposte all'ambiente in esame.

Un concetto importante nelle valutazioni in questo campo è il luogo dove si svolgono le valutazioni ovvero la tipologia di ambiente termico. Per ambiente termico si intende l'insieme delle variabili ambientali che determinano la sensazione termoigrometrica dell'uomo. Nel caso degli ambienti confinati o indoor gli ambienti termici vengono distinti in moderati e severi, intendendo per moderati quelli nei quali l'obiettivo, in sede di progettazione e di gestione, è il raggiungimento del comfort termico e per severi, caldi e freddi, quelli nei quali, invece, bisogna occuparsi di salvaguardare la salute degli operatori. La valutazione degli ambienti termici viene effettuata utilizzando gli indici previsti dalla normativa di settore; in particolare, si fa riferimento per gli ambienti moderati alla norma UNI EN ISO 7730 "Ambienti termici moderati - Determinazione degli indici PMV ePPD e specifica delle condizioni di benessere termico" (UNI, 1997), valida esclusivamente negli ambienti interni, per gli ambienti severi caldi alle norme UNI EN 27243 "Ambienti caldi – Valutazione dello stress termico per l'uomo negli ambienti di lavoro, basata sull'indice WBGT (temperatura a bulbo umido e del

globotermometro)", (UNI, 1996a) e UNI EN ISO 7933 "Ergonomia dell'ambiente termico – Determinazione analitica ed interpretazione dello stress termico da calore mediante il calcolo della sollecitazione termica prevedibile" (UNI, 2005) per gli ambienti severi alla norma volontaria UNI ENV 99 ISO 11079 "Valutazione degli ambienti freddi – Determinazione dell'isolamento richiesto dagli indumenti (IREQ)", (UNI, 2001).

La base comune a tutta la problematica del benessere termico si fonda sull'equazione del bilancio umano.

Il bilancio di energia termica sul corpo è espresso dall'equazione:

$$S = M - E_{res} - C_{res} - C - R - E - K \quad 4.1$$

con:

- S = accumulo di energia termica nell'unità di tempo o variazione di energia interna del corpo umano nell'unità di tempo;
- M = metabolismo energetico;
- W = potenza meccanica che il corpo umano cede all'ambiente;
- E_{res} = potenza termica dispersa nella respirazione come "calore latente";
- C_{res} = potenza termica dispersa nella respirazione come "calore sensibile";
- C = potenza termica dispersa per convezione;
- R = potenza termica dispersa per irraggiamento;
- E = potenza termica dispersa per evaporazione dalla pelle;
- K = potenza termica dispersa per conduzione.

(tutti le unità sono in Watt)

I parametri da cui dipende il bilancio termico sono essenzialmente sei: temperatura dell'aria, umidità relativa, velocità dell'aria, temperatura media radiante, abbigliamento, metabolismo energetico.

Per risolvere l'equazione di bilancio di energia, esistono vari modelli, tra i quali i più usati sono: quello di Fanger, basato sulla definizione di carico termico (Fanger, 1970) e sull'assunzione che la temperatura della pelle e l'energia dispersa per evaporazione dalla pelle dipendono esclusivamente dall'attività metabolica; quello di Gagge, anche conosciuto come modello a due nodi, che vede il corpo umano assimilato a due cilindri concentrici, dei quali uno rappresenta la pelle e l'altro il nucleo;

quelli multinodo, praticamente tutti derivati dal modello di Stolwijk (1970), il cui schema generale per un segmento corporeo è presentato nella figura successiva.

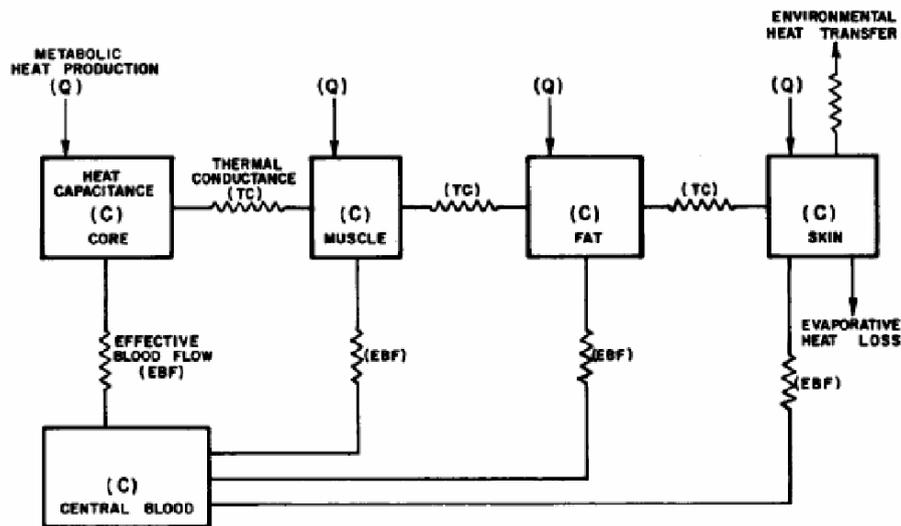


Figura 4.1 Modello di Stolwijk [7]

Prima di procedere a descrivere gli indici utilizzati per valutare il comfort è meglio precisare il concetto di isolamento termico [7].

4.1 L'isolamento termico dei vestiti

Come si è visto, l'abbigliamento è uno dei parametri che determinano la sensazione termica dell'uomo; in particolare, l'abbigliamento svolge tre distinte funzioni:

- isolamento termico.
- barriera alla traspirazione del vapore.
- meccanismo comportamentale di termoregolazione.

Va sottolineato che le proprietà termofisiche che influenzano il comfort sono quelle dell'abbigliamento nel suo complesso, cioè di un insieme di capi confezionati, eventualmente indossati uno sull'altro, per cui non è assolutamente possibile fare riferimento alle metodologie consolidate e comunemente usate per i tessuti. Tra le cause che determinano la differenza

sostanziale tra l'influenza dei tessuti e quella dell'abbigliamento vanno ricordati l'aderenza dei capi ed il pumping effect, del quale si parlerà nel seguito.

Le proprietà dell'abbigliamento che determinano il comfort termoigrometrico sono due, la resistenza termica e la resistenza evaporativa, che devono essere misurate o valutate secondo quanto previsto dalla norma UNI EN ISO 9920 (UNI, 2004a). Per quanto riguarda invece i tessuti, le stesse proprietà vanno misurate con metodi completamente diversi, secondo quanto previsto dalle norme UNI-EN 31092 (UNI, 1996b) e UNI-EN-ISO 15496 (2004b).

La resistenza termica per unità di superficie, R in $\frac{m^2 K}{W}$, è genericamente definita dalla relazione:

$$R = \frac{A \cdot \Delta t}{H} \quad 4.2$$

con:

- A = area della superficie di scambio termico, m^2 ;
- Δt = differenza di temperatura, $^{\circ}C$;
- H = potenza termica secca scambiata attraverso la superficie, W .

Per caratterizzare la resistenza termica dell'abbigliamento nella letteratura tecnica sono comunemente utilizzate tre grandezze [7]:

l'isolamento totale, R_T , e l'isolamento intrinseco, R_{cl} , il cui significato è schematizzato in Figura 4.2, e l'isolamento efficace, R_{cle} .

E' molto diffusa l'abitudine di misurare tali resistenze in clo , unità incoerente legata alla corrispondente unità del Sistema Internazionale dalla relazione:

$$1_{clo} = 0,155 \frac{m^2 K}{W} \quad 4.3$$

in questo caso le resistenze vengono indicate con il simbolo I .

L'isolamento totale, R_T in $\frac{m^2 K}{W}$, è definito come:

$$R_T = \frac{A_b(t_{sk} - t_0)}{H} \quad 4.4$$

con:

- A_b = area della superficie del corpo umano nudo, m²;
- t_{sk} = temperatura media della superficie della pelle del corpo umano, °C;
- t_0 = temperatura operativa, o operante, dell'ambiente nel quale si trova il soggetto, °C;
- H = potenza termica secca, W.

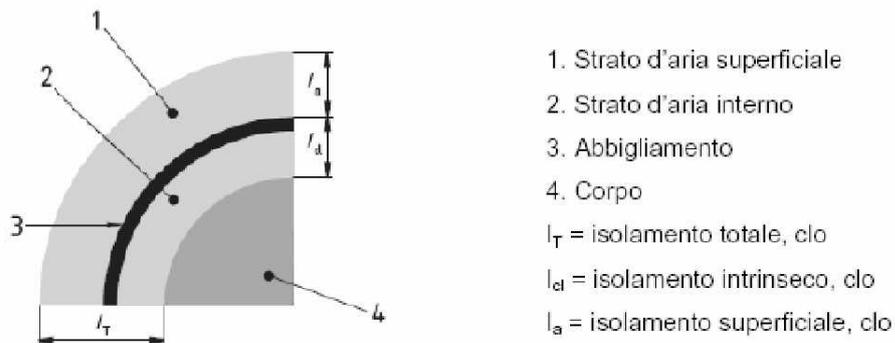


Figura 4.2 Schema generale delle interfaccia vestito/pelle e vestito/ambiente termico esterno [7].

L'isolamento intrinseco, R_{cl} in $\frac{m^2 K}{W}$, è definito dalla relazione:

$$R_{cl} = \frac{A_b(t_{sk} - t_{cl})}{H} \quad 4.5$$

con:

- t_{cl} = temperatura media della superficie del corpo umano vestito, °C

Infine, l'isolamento efficace, R_{cle} in $\frac{m^2 K}{W}$, è definito dalla relazione:

$$R_{cle} = \frac{A_b(t_{SK} - t_0)}{H} - R_a = R_T - R_a \quad 4.6$$

dove R_a , in $\frac{m^2 K}{W}$, rappresenta la resistenza termica superficiale unitaria soggetto-ambiente, data dalla relazione:

$$R_a = \frac{A_b(t_{cl} - t_0)}{H} = \frac{1}{h_c + h_r} \quad 4.7$$

con:

- h_c = conduttanza termica convettiva unitaria soggetto-ambiente, $\frac{W}{m^2 K}$;
- h_r = conduttanza termica radiativa unitaria soggetto-ambiente, $\frac{W}{m^2 K}$.

Delle tre grandezze la R_T è la meno significativa; la R_{cl} , rispetto ad R_{cle} , è fisicamente più corretta, ma difficile da ottenere, in quanto la temperatura superficiale esterna del corpo vestito non è praticamente misurabile. Quindi la 4.5 non è direttamente applicabile, ma per ricavare R_{cl} va usata la relazione:

$$R_{cl} = R_T \frac{R_a}{f_{cl}} \quad 4.8$$

C'è poi da sottolineare che le equazioni di definizione di R_T , R_{cl} , R_{cle} rappresentano relazioni di scambio termico in sistema a regime permanente con flusso monodimensionale. In sede di misura deve pertanto essere verificata la condizione di regime permanente. La condizione di flusso monodimensionale non è invece realizzabile sia per la geometria del sistema corpo – abbigliamento,

difatti, l'abbigliamento non sempre ricopre tutto il corpo e non sempre lo ricopre in maniera uniforme, sia per la non isotermità della pelle considerando anche che attraverso l'abbigliamento lo scambio termico avviene secondo meccanismi diversi, anche per il fatto che i diversi capi non sono sempre perfettamente a contatto ed i tessuti sono costituiti da fibre, per cui lo scambio avviene sia per conduzione, tra le parti solide, che per irraggiamento e convezione, negli spazi occupati dall'aria. Si deduce che R_T , R_{cl} e R_{clu} sono in realtà resistenze termiche equivalenti. La valutazione della resistenza termica dell'abbigliamento viene effettuata tramite tabelle riportate dalla norma UNI 9920 (UNI, 2004a). Nel caso si vogliano comporre abbigliamento a partire dai capi l'isolamento totale deve essere calcolato a partire dai dati tabellati con la relazione :

$$I_{cl} = 0,161 + 0,835 \sum I_{clu} \quad 4.9$$

La resistenza termica dell'abbigliamento è poco influenzata dal tipo di tessuto, mentre dipende dallo spessore e dalla superficie di area coperta (UNI, 2004); partendo da questo presupposto, è possibile ricavarne il valore utilizzando una delle seguenti formule:

$$I_{cl} = 0,919 + 0,255m - 0,00874A_b - 0,00510A_{cl} \quad 4.10$$

con:

- m = massa dell'abbigliamento (tranne le scarpe), kg;
- A_b = area della superficie del corpo umano non coperta da abiti, m^2 ;
- A_{cl} = area della superficie del corpo umano coperta da un singolo strato di abbigliamento, m^2 .

ambidue le aree sono espresse in percentuale rispetto al totale e sono ricavabili dalla figura

$$I_{clu} = 0,0043A_{cl} + 1,4 \cdot s \cdot A_{cl} \quad 4.11$$

con:

- s = spessore del tessuto, m.

$$I_{clu} = 0,0061A_{cl} \quad 4.12$$

Evidentemente, la 4.10 fa riferimento all'abbigliamento, le 4.11 e 4.12 al singolo capo.

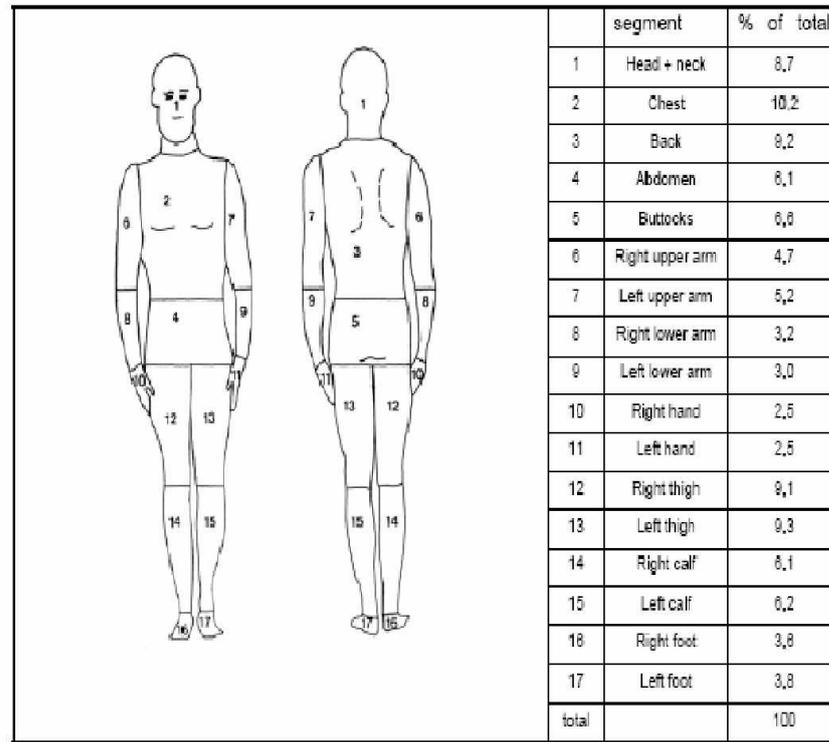


Figura 4.3: Percentuale di superficie singole aree del corpo umano rispetto al totale [7].

Percentuale di superficie delle singole aree del corpo umano rispetto al totale da (UNI, 2004).

Le misure di resistività termica vanno effettuate in camera climatica su persona o su manichino termico opportunamente strumentato. In ambo i casi, poiché il valore della resistenza termica dell'abbigliamento si ricava dal bilancio di energia sul corpo umano (4.1), vanno misurate la temperature t_{sk} , t_a , t_r e la potenza termica H e va eventualmente valutato il coefficiente f_{cl} . In particolare, la potenza termica va misurata direttamente quando si usa il manichino, mentre nel caso di misura su persona, a regime stazionario, si ottiene una volta noti i valori della temperatura media della pelle, dell'accumulo di energia, del metabolismo e dell'energia dispersa per evaporazione. Quest'ultima è ottenuta a sua volta a partire dalla diminuzione di massa corporea, corretta per la perdita respiratoria e le variazioni metaboliche tenendo conto del fatto che una certa quantità di

sudore può essere assorbita dall'abbigliamento. Secondo la norma UNI 9920, la camera climatica deve avere le seguenti caratteristiche:

$$v_a \leq 0,15 \frac{m}{s}$$

$$|t_a - t_r| \leq 5^\circ C$$

$$\Phi = 30 \div 70\%$$

con:

- t_a = temperatura dell'aria, °C;
- t_r = temperatura media radiante, °C;
- v_a = velocità dell'aria, $\frac{m}{s}$;
- Φ = grado igrometrico dell'aria, %.

il che significa, evidentemente, che per effettuare questo tipo di misure non si può utilizzare una qualunque camera dotata di impianto di climatizzazione più o meno sofisticato, in quanto quest'ultimo garantisce il mantenimento solo dei parametri termoigrometrici relativi all'aria; si deve invece disporre di una camera che garantisca anche il controllo della temperatura media radiante, e quindi di tutte le temperature superficiali, nonché quello della velocità dell'aria.

Purtroppo, spesso si ritiene, in maniera del tutto errata, che il comfort termoigrometrico dipenda esclusivamente dalla temperatura e dall'umidità dell'aria, senza tener conto del fatto che invece la sensazione di comfort/discomfort è fortemente dipendente dalle temperature superficiali, dalla velocità dell'aria e, a rigore, anche dalla deviazione standard di quest'ultima. A proposito di velocità dell'aria, va sottolineato che la ENV 342 prescrive che il suo valore sia pari a 0,4 m/s quando si vogliono testare abbigliamento protettivi contro il freddo [7].

4.2 La resistenza traspirativi

La resistenza evaporativa per unità di superficie, R_e in m^2kPaW^{-1} , è genericamente definita dalla relazione:

$$R_e = \frac{A \cdot \Delta p_v}{G} \quad 4.13$$

- A = area della superficie di scambio termico, m^2 ;
- Δp_v = differenza di pressione parziale, kPa ;
- G = potenza evaporativa scambiata attraverso la superficie, W .

Anche per caratterizzare la resistenza evaporativa dell'abbigliamento nella letteratura tecnica sono comunemente utilizzate tre grandezze: la resistenza evaporativa totale, $R_{e,T}$, la resistenza evaporativa intrinseca, $R_{e,cl}$ e la resistenza evaporativa efficace, $R_{e,cle}$.

La resistenza totale, $R_{e,T}$ in $\frac{m^2 \cdot kPa}{W}$ è definita come:

$$R_{e,T} = \frac{A_b (p_{vs,sk} - p_a)}{G} \quad 4.14$$

- A_b = area della superficie del corpo umano nudo, m^2 ;
- $p_{vs,sk}$ = tensione di vapore alla temperatura della pelle, kPa ;
- p_a = pressione parziale del vapore nell'aria, kPa ;
- G = potenza termica evaporativa, W .

oppure, a partire dall'isolamento termico, come:

$$R_{e,T} = \frac{R_T}{L \cdot i_m} \quad 4.15$$

con:

- L = relazione di Lewis, $K \text{ kPa}^{-1}$;
- i_m = indice di permeabilità, adim.

Analogamente a quanto fatto per l'isolamento termico, è possibile definire le relazioni che legano tra loro le diverse espressioni della resistenza evaporativa:

$$R_{e,cle} = R_{e,T} - R_{e,a} \quad 4.16$$

$$R_{e,cl} = R_{e,T} - \frac{R_{e,a}}{f_{cl}} \quad 4.17$$

con $R_{e,a}$ resistenza evaporativa superficiale definita come:

$$R_{e,a} = \frac{1}{L \cdot h_c} \quad 4.18$$

Anche la valutazione della resistenza evaporativa dell'abbigliamento viene effettuata tramite tabelle riportate dalla norma UNI 9920 (UNI, 2004a).

La norma fornisce, come mostrato in Tabella 6, i valori dell'indice di permeabilità i_m dal quale, conoscendo la R_T , attraverso la 4.15 si ricava la resistenza evaporativa totale; la presenza di due differenti valori è dovuta alla possibilità di formazione di condensa nell'abbigliamento o alla superficie di quest'ultimo; la relazione per interpolare tra i due estremi dell'intervallo di temperatura è la seguente:

$$i_m = \alpha \cdot i_{m,15} + (1 - \alpha) \cdot i_{m,30} \quad 4.19$$

con:

- $\alpha = \frac{(30 - t_a)}{15}$

La norma riporta anche tabelle del tipo di Tabella 4, con i valori di resistenza evaporativa totale e intrinseca e di indice di permeabilità per alcuni abbigliamento composti da capi caratterizzati in termini di modello e tessuto. Tutti i dati tabellati disponibili sono stati ricavati in camera climatica su manichino termico. Le grandezze evaporative possono essere facilmente calcolate a partire da quelle termiche con le seguenti relazioni:

$$R_{e,T} = \frac{R_T}{L \cdot i_m} \quad 4.20$$

$$R_{e,cl} = 0,06 \frac{R_{cl}}{i_{m,cl}} \quad 4.21$$

$$R_{e,cl} = \frac{0,06}{f_{cl} \cdot h_c} \quad 4.22$$

Generalmente, l'abbigliamento è composto da più capi e, quindi, da più strati di tessuti diversi tra i quali sono interposti strati di aria. Quando le persone si muovono, quest'aria, insieme a quella che entra attraverso le aperture dei capi, quali polsini e colletti, entra in movimento determinando un effetto, noto come "pumping effect" (Havenith et al., 1990), che può essere determinato anche da elevati valori di velocità dell'aria, dovuti ad esempio alla presenza di vento, che possono determinare una compressione degli strati di tessuto, riducendone lo spessore con conseguente variazione sia dell'isolamento termico che della resistenza evaporativa. Uno schema del pumping è presentato nella Figura 4.4 successiva [7].

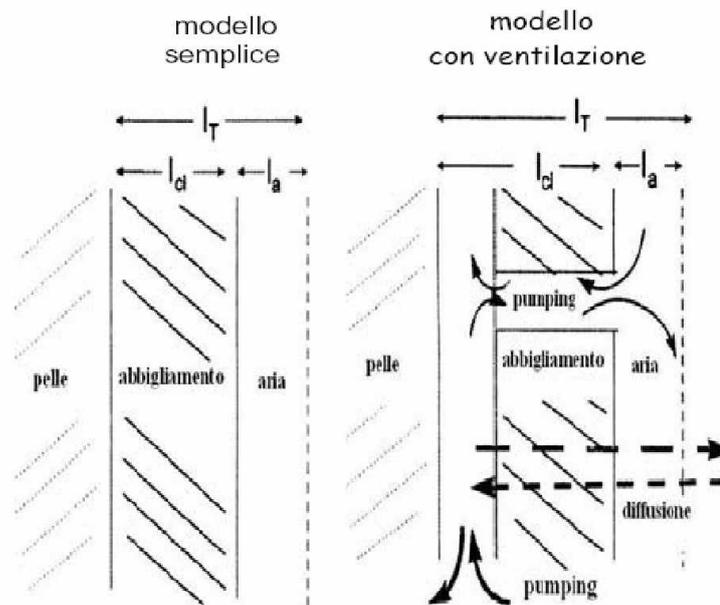


Figura 4.4: Schema del pumping effect [7].

4.3 Il sistema di termoregolazione umano

Nella fisiologia della termoregolazione il corpo umano generalmente viene suddiviso in due zone: una esterna, costituita dalla pelle e dai tessuti sottocutanei, ed una interna, o nucleo, comprendente gli organi vitali. Le due zone sono caratterizzate da temperature diverse; in particolare, in un soggetto sano la temperatura della zona interna o nucleo, t_{core} , che è quasi costante e mediamente uguale a 37°C (con una variazione di circa $+ 0,5^{\circ}\text{C}$ nell'arco della giornata), varia al variare delle zone di misura e può essere approssimata da una delle seguenti temperature:

- esofagea, misurata da un sensore introdotto nella parte più bassa dell'esofago;
- rettale, misurata da un sensore introdotto nel retto ad una decina di centimetri dall'orifizio anale;
- addominale, misurata da una radio-pillola durante il passaggio attraverso l'intestino;
- orale, misurata da un sensore posto sotto la lingua;
- timpanica, misurata da un sensore posto il più vicino possibile alla membrana timpanica o da un sensore ad infrarossi;
- auricolare, misurata da un sensore posto a contatto con le pareti;

- del meato uditivo, a circa 1 cm dal timpano;
- delle urine, misurata mentre queste vengono emesse, inserendo
- il sensore nella corrente urinaria;

Va evidenziato che i valori di queste temperature differiscono alquanto tra loro e che la temperatura ascellare e quella inguinale, generalmente usate in medicina interna, sono di circa un grado centigrado inferiori rispetto a quelle sopra citate. La temperatura della pelle non è uniforme e quando si parla di t_{sk} ci si riferisce in realtà alla media pesata delle temperature locali della pelle misurate in più punti, usando come coefficienti di peso le aree delle superfici quasi isoterme che le misure rappresentano, rapportate alla superficie corporea totale, ovvero:

$$t_{sk} = S \cdot t_{sk,i} \cdot k_i \quad 9.23$$

con:

- t_{sk} = temperatura media della pelle, °C;
- $t_{sk,i}$ = temperatura locale della pelle, relativa all' i -esimo punto di misura, °C;
- k_i = coefficiente di peso dell' i -esimo punto di misura, adim.

La funzione di mantenere quasi isoterma il nucleo del corpo è delegata al sistema di termoregolazione che funziona come un qualunque sistema di controllo a retroazione: i recettori termici, terminazioni nervose sensibili sia alla temperatura che alla sua velocità di variazione, inviano segnali all'ipotalamo, che li confronta con i valori di riferimento delle temperature ed eventualmente attiva il meccanismo necessario a mantenere l'omeotermia del corpo.

Esistono due tipi di termoregolazione:

- vasomotoria;
- comportamentale.

La termoregolazione vasomotoria interessa i capillari periferici; i capillari sono dotati di valvole che, aprendosi o chiudendosi, permettono o impediscono l'afflusso di sangue: negli ambienti freddi si ha la chiusura delle valvole (vasocostrizione) con diminuzione dell'afflusso di sangue verso la periferia e

con conseguente diminuzione della conducibilità termica dei tessuti e della temperatura superficiale e quindi dello scambio termico con l'esterno. Negli ambienti caldi si riscontra la situazione opposta: l'apertura delle valvole determina un aumento dell'afflusso di sangue alla periferia, con conseguente aumento della conducibilità termica dei tessuti e della temperatura della pelle e quindi dello scambio termico con l'esterno (vasodilatazione). Nel caso in cui la termoregolazione vasomotoria non sia sufficiente ad assicurare l'omeotermia del nucleo, interviene la termoregolazione comportamentale che contro il freddo si manifesta con il brivido, il quale consiste nell'attivazione di quasi tutti i gruppi muscolari, con lavoro meccanico nullo e con aumento della generazione di energia termica all'interno del corpo.

La termoregolazione comportamentale contro il caldo è data dalla sudorazione, che consiste in varie fasi:

- le ghiandole sudoripare secernono il sudore, costituito prevalentemente da una soluzione acquosa di cloruro di sodio;
- il sudore arriva sulla superficie esterna della pelle attraverso appositi condotti;
- il sudore si sparge sulla superficie della pelle ricoprendola di un film sottile;
- a regime permanente il sudore in parte passa come vapore nell'aria, in parte gocciola.

La parte che evapora sottrae alla superficie del corpo umano una quantità di energia termica pari al cosiddetto calore latente di evaporazione.

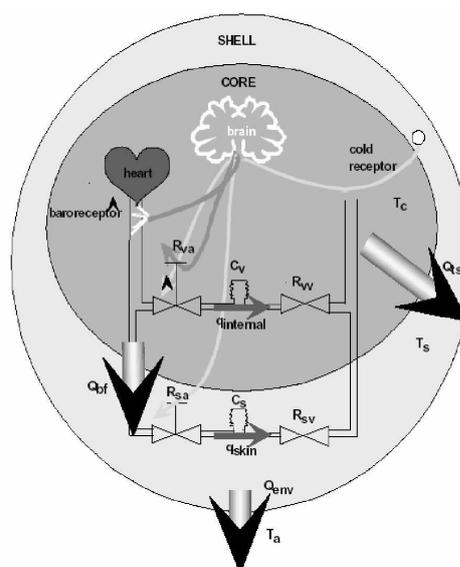


Figura 4.5: Schema del sistema della termoregolazione umano con nucleo (core) e zona esterna (shell) [7].

Lo scopo dell'analisi del sistema di termoregolazione è di arrivare a valutare la distribuzione della temperatura nei vari organi e tessuti. Una prima risposta è quella di valutare il comportamento del sistema sanguigno, che è pesantemente impegnato nei processi di termoregolazione e appartiene alla classe dei modelli fisiologici umani. Un esempio è dato dal modello open source PHYSBE in ambiente MATLAB dell'Università del Minnesota.

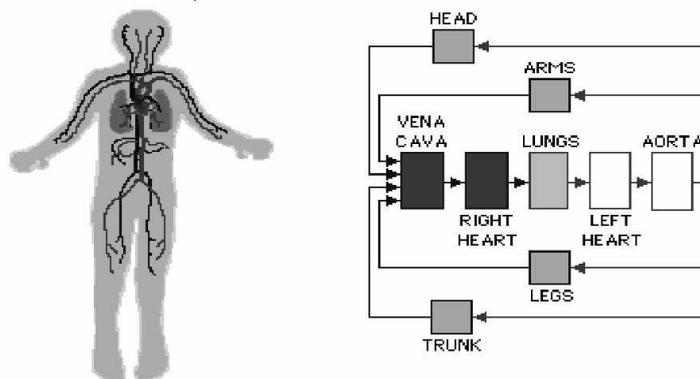


Figura 4.6: Schema del modello PHYSBE [7].

Esso permette di verificare il trasporto di calore nelle varie parti del corpo e si basa su un modello originario di McLeod.

I modelli fisiologici puri come il precedente sono, tuttavia, ancora insufficienti per valutare integralmente la risposta del corpo al carico di calore. Quindi è bene orientare la scelta a modelli più completi come ad esempio quello proposto da autori come George Havenith dell'Human Thermal Environments Laboratory (Loughborough University, GB) per avere risposte individualizzate più utili nel campo delle applicazioni nel mondo tessile. Sono parametrizzati l'ambiente esterno, l'acclimatazione, il contenuto in grasso, la superficie della pelle, l'allenamento e anche il vestiario. La figura successiva illustra la complessità del modello [7].

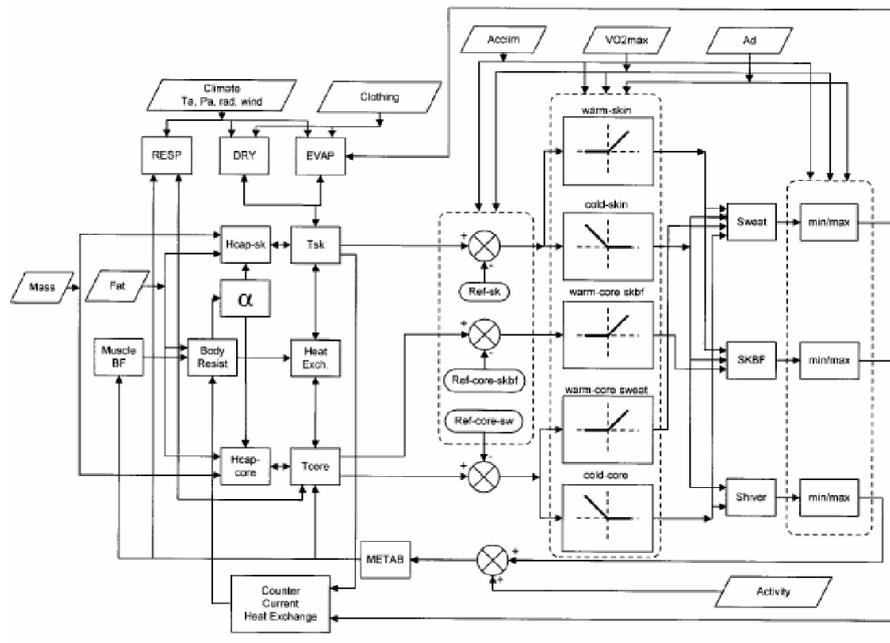


Figura 4.6:Modello fisiologico di Havenith [4].

4.4 Gli indici di benessere globale utilizzati nel comfort termoigrometrico

La condizione di comfort termico, anche detta di benessere termoigrometrico, può essere definita, dal punto di vista psicologico, come lo stato psicofisico in cui il soggetto esprime soddisfazione nei riguardi dell'ambiente termico, oppure, dal punto di vista termosensoriale, come la condizione in cui il soggetto non ha né sensazione di caldo né sensazione di freddo, cioè una condizione termoigrometricamente neutra; le due definizioni sono del tutto equivalenti [7].

4.4.1 Indici PMV e PPD

L'indice PMV (Predicted Mean Vote) proposto da Fanger è definito sulla scala bipolare ASHRAE a 7 punti riportata successivamente e si basa su assunzioni fatte analizzando le esperienze condotte su circa 1300 individui relative alla sensazione di caldo o di freddo.

Per Fanger, autore dell'indice, esso è direttamente proporzionale al cosiddetto "carico termico", L , definito direttamente dal risultato del bilancio termico umano come la differenza tra l'energia termica che si genera all'interno del corpo umano, $(M - W)$, e l'energia termica che l'individuo disperderebbe se fosse in benessere con il valore reale dell'attività svolta. Con la relazione:

$$PMV = [0,303 \cdot e^{(-0,036 \cdot L)} + 0,028] \quad 4.24$$

dove L è il carico termico da cui si perviene alla valutazione numerica dell'indice PMV. Questo rappresenta il voto di un individuo medio nei confronti di un disagio termico in determinate condizioni sperimentali.

Successivamente la relazione tra l'indice PMV, ovvero la sensazione di caldo o di freddo, è espressa su una scala a sette punti come si vede nella tabella successiva. L'indice PPD (Predicted Percentage of Dissatisfied) è la percentuale prevista di insoddisfatti e Fanger la correlò al PMV, dalla quale si evince che la percentuale di insoddisfatti, ovvero dell'indice PPD, è pari al 5% per PMV uguale a 0, diventa il 10% ai limiti dell'intervallo di benessere (+ 0,50 - 0,50) e cresce rapidamente all'allontanarsi del PMV dall'intervallo comfort. Questo risultato, universalmente accettato, evidenzia come le risposte soggettive siano molto diverse tra di loro e come sia quindi impensabile realizzare condizioni che siano di comfort per tutti.

valore	sensazione
+3	molto caldo
+2	caldo
+1	leggermente caldo
0	né caldo né freddo
-1	leggermente freddo
-2	freddo
-3	molto freddo

Tabella 4.1: Scala di sensazione ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers).

4.4.2 Benessere termometrico in ambienti outdoor

La valutazione del benessere termometrico si complica se l'ambiente termico è quello outdoor per l'ingresso del contributo della radiazione incidente. A questo punto va introdotto il concetto di temperatura operativa ovvero di una media fra temperatura dell'aria e di quella delle superfici irradiate (temperatura media radiante). La relazione per la ricerca di T_0 :

$$T_0 = \frac{h_c \cdot T_A + h_R \cdot T_{MR}}{h_c + h_R} \quad 4.25$$

con:

- T_{MR} = la temperatura media radiante dell'ambiente;
- T_A = la temperatura dell'aria;
- T_0 = la temperatura operante, media pesata tra i due valori di temperatura T_{MR} e T_A . Quella media radiante incide fortemente sulla operante, tanto che all'aumento di un grado da parte della prima ne consegue l'aumento di due gradi o più per la seconda;
- H_R = il coefficiente di irraggiamento tra superficie esterna e superfici circostanti, dipende da una differenza di temperature ed è un fattore di proporzionalità diretta. Esso è stato definito come un fattore di proporzionalità lineare;

- h_c : = è il coefficiente di scambio termico o coefficiente di convezione tra superficie esterna ed aria, valore medio riferito all'intera superficie corporea, il cui valore dipende dal tipo di convezione;
- I_{CL} = è l'espressione adimensionale della resistenza termica totale tra la pelle e la superficie esterna del corpo vestito, essa rappresenta l'unità di vestiario ed è espressa in clo.

$$I_{CL} = \frac{R_{CL}}{0,155} (clo) \quad 4.26$$

Se guardiamo il modello dal punto di vista resistivo il processo di dispersione del calore diventa schematizzabile come nella figura seguente:

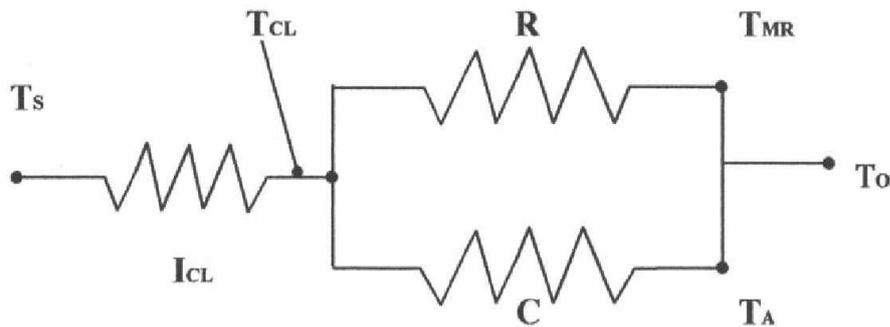


Figura 4.8: il modello resistivo [7]

A questo punto la perdita di calore per convezione e per radiazione diventa data dalla relazione:

$$R + C = \alpha \cdot F_{CL} \cdot f_{CL} (T_S - T_0) \quad 4.26$$

con:

- α = coefficiente globale di scambio convettivo. Dipende dai due coefficienti rispettivamente di convezione e di irraggiamento (infatti $\alpha = h_c + h_r$);
- F_{CL} = il fattore di incremento della resistenza termica prodotta dal vestiario e tiene conto della diminuzione di temperatura superficiale connessa con il passaggio del calore

$$F_{CL} = \frac{1}{1 + 0,155 \cdot I_{CL} \cdot f_{CL} \cdot h_C} \quad 4.27$$

La tabella riassume alcune caratteristiche di alcuni tipi di abbigliamento:

Tipo di abbigliamento	I_{CL} [clo]	F_{CL}
Corpo nudo	0	1,00
Pantaloni corti	0,1	1,00
Abbigliamento tipico in uso nei Paesi tropicali (pantaloni corti, camicia aperta con maniche corte, calzini leggeri e sandali)	0,3 - 0,4	1,05
Abbigliamento leggero estivo (pantaloni lunghi leggeri, camicia aperta con maniche corte)	0,5	1,10
Abbigliamento leggero da lavoro (pantaloni da lavoro, calzini di lana, camicia da lavoro in cotone aperta)	0,6	1,10
Abito da lavoro (pantaloni lunghi, camicia, cravatta, giacca)	1,0	1,15
Abito da lavoro e soprabito	1,5	1,15
Abito da lavoro pesante (biancheria intima di cotone con maniche lunghe, calzini di lana, camicia, cravatta, pantaloni, maglia o panciotto, giacca)	1,5	1,15 - 1,21
Uniforme invernale militare (canottiera e mutandoni di cotone o di lana, camicia di lana o tessuto sintetico, pantaloni impermeabili, mantello di lana, calze di lana)	1,5 - 2,0	1,30 - 1,40
Abbigliamento tipico in uso nei Paesi a clima polare	3,0 - 4,0	1,30 - 1,50

Tabella 4.2: Esempio di tabella che fornisce il coefficiente di area e l'isolamento termico I_{cl} , per abbigliamento completo.

Rimane il problema della stima efficace della temperatura radiante. La temperatura media radiante si valuta essenzialmente con il globotermometro. Esso consiste in una sfera metallica di spessore

molto sottile, generalmente del diametro di 0,15 m, verniciata di nero, all'interno della quale è posto un sensore di temperatura (bulbo di un termometro a mercurio, termocoppia, etc.).

A regime permanente la temperatura del globo, t_g , coincide con quella del termometro in esso contenuto e dipende dalla temperatura e dalla velocità dell'aria, t_a e v_a , e dalla temperatura media radiante, t_r . Pertanto, note t_a e v_a , da t_g si ricava t_r . In realtà può essere stimata in maniera approssimata facendo il bilancio radiativo sulle superfici interessate dall'analisi usando le relazioni e stimando il flusso radiativo medio S_{str} :

$$S_{str} = a_k * \sum_{i=1}^6 K_i * F_i + a_l * \sum L_i * F_i \quad 4.28$$

dove:

- K_i e L_i = flussi radiativi rispettivamente a lunghezza d'onda corte e lunghe;
- F_i = fattori di vista (N;S;E;W: 0.22 Sopra/Sotto: 0.06);
- a_k e a_l = coefficienti di assorbimento radiativo rispetto a lunghezza d'onda corte e lunghe.

Seguendo la relazione di Stefan Botzmann è possibile avere T_{mrt} in gradi centigradi ($^{\circ}C$):

$$T_{mrt} = \sqrt[4]{\left(\frac{S_{str}}{(a_l * \sigma)}\right) - 273,2} \quad 4.29$$

Esistono programmi specifici come RAYMAN, progettato da Andreas Matsarakis dell'Università di Friburgo, che stimano la T_{mrt} o T_{MR} . Per quanto riguarda le relazioni intercorrenti fra velocità del vento e isolamento termico il grafico di Havenith successivo è molto significativo e ci informa dell'importanza del valore del vento o del movimento relativo del corpo nella determinazione di un corretto valore di PMV [7].

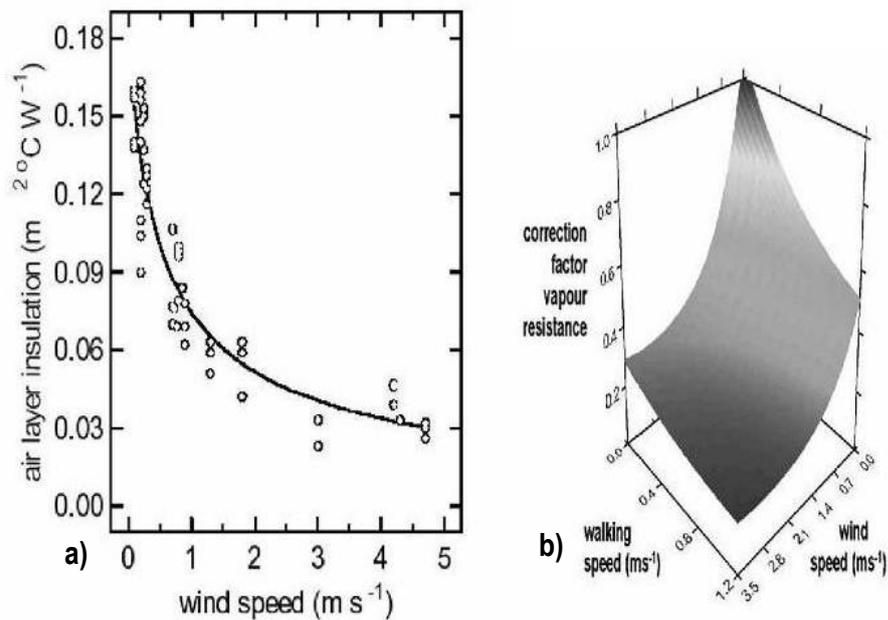


Figura 4.10:a) Relazione fra isolamento termico e velocità del vento. b) Resistenza traspirativi di un abito [7].

4.4.3 Strumenti nella ricerca applicativi sul benessere termoigrometrico

E' possibile determinare le condizioni di benessere secondo il criterio di Fanger, utilizzando una serie di diagrammi. Le curve tracciate su di essi definiscono il luogo dei punti corrispondenti a condizioni di benessere; conseguentemente esse possono venire utilizzate per determinare il valore di un parametro fissati che siano i rimanenti. Questi diagrammi non forniscono però indicazioni per condizioni che si discostano, anche di poco, da quelle di benessere; infatti Fanger ha imposto dei limiti, dedotti sperimentalmente, ai valori della temperatura cutanea e del calore disperso per evaporazione, limiti che corrispondono alle condizioni di benessere termico. Uno di questi diagrammi è il seguente , che indica le diverse combinazioni di livello di attività, valore I_{CL} , velocità relativa, umidità e temperatura ambiente, che consentono di ottenere il benessere ottimale, quando la temperatura media radiante, posta uguale a quella di bulbo bagnato, è uguale alla temperatura dell'aria o di bulbo asciutto.

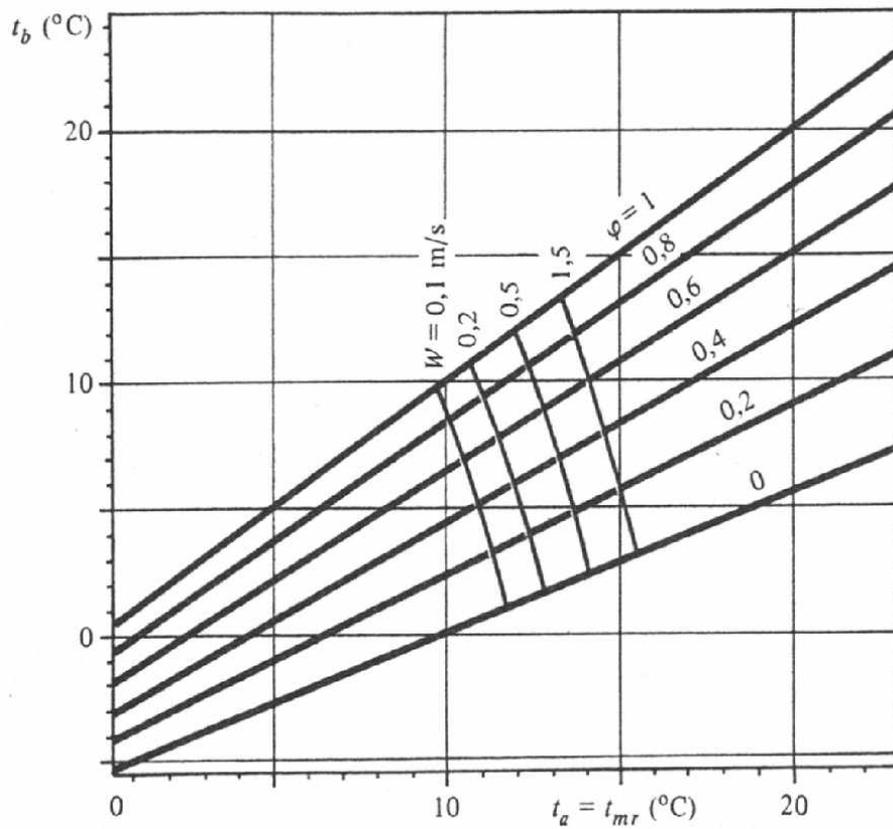


Figura 4.11: Correlazione tra la temperatura ambiente, assunta uguale a quella media radiante, e la temperatura a bulbo umido o il grado idrometrico al variare della velocità relativa dell'aria. Attività media (2 met -1 met = 58,2 W/m²) e corpo pesantemente vestito (1.5 clo).

Per ambienti confinati è presentato un diagramma del benessere termico, tracciato secondo la teoria di Fanger [7].

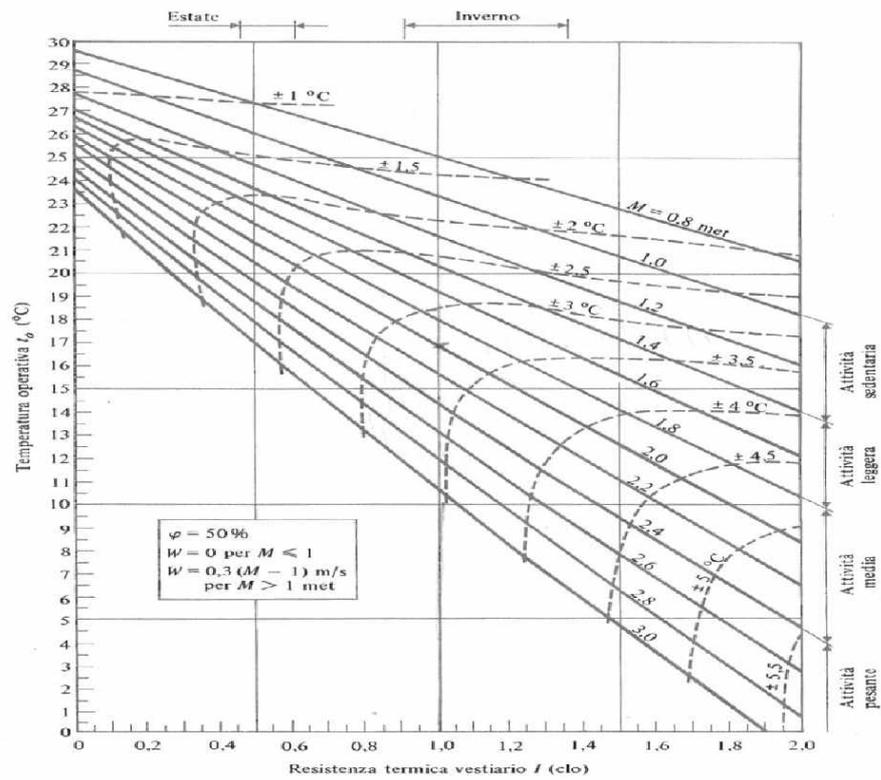


Figura 4.12:Le curve a tratto continuo rappresentano le condizioni ottimali di benessere; quelle tratteggiate indicano lo scostamento possibile della temperatura operativa dal valore ottimale nella zona accettabile per il benessere.

5 Termografia nell'infrarosso

La termografia è una delle tecniche usate per “vedere l’invisibile”. Come implica il nome, sfrutta la distribuzione (suffisso -grafia) della temperatura superficiale (prefisso termo) per rilevare la struttura o il comportamento di ciò che si trova sotto la superficie. La termografia è quindi una tecnica con contatto per registrare la distribuzione di temperatura su di una superficie; la termografia all’infrarosso permette un’analisi senza contatto, con i vantaggi che ne derivano.

I campi di impiego della termografia sono molteplici e gli esempi più importanti riguardano i controlli non distruttivi (NDT), la diagnosi medica, l’edilizia civile ed industriale, l’industria aerospaziale, la sicurezza. A differenza delle immagini nello spettro del visibile, che di solito sono prodotte per riflessione o differenza di riflettanza, le immagini nell’infrarosso sono prodotte da fenomeni di emissione propria e da variazioni di emissione. Di conseguenza i processi di ispezione sono differenti da quelli tradizionali adatti all’interpretazione ed analisi delle immagini nello spettro del visibile.

5.1 Cenni storici

Il concetto intuitivo della relazione tra temperatura di un oggetto e radiazione emessa è noto all’uomo da secoli ed è stato spesso usato nel passato dagli artigiani nel loro lavoro; basti pensare ai fabbri o ai soffiatori di vetro. L’idea di temperatura alta o bassa non deriva, quindi, solo da considerazioni climatiche di tutti i giorni, ma era già applicata a settori precursori della moderna industria. Tuttavia è solo con Galileo alla fine del 1500 che si passa da considerazioni qualitative ad una misura quantitativa accurata della temperatura con la costruzione del primo termometro a capillare, che permette ancor oggi una misura per contatto. Nel 1800 un astronomo della casa reale inglese, Herschel, scoprì l’esistenza della radiazione infrarossa (IR) accidentalmente: per proteggere i suoi occhi durante le osservazioni solari usava un prisma per separare le varie componenti spettrali nel visibile dal blu fino al rosso. Usando un termometro a mercurio, notò che la temperatura era ancora elevata oltre la banda del rosso, dove non era visibile alcuna radiazione; alcune osservazioni simili erano già state condotte da Newton, ma Herschel fu il primo a notare che l’aumento della temperatura era localizzato in una regione dello spettro (non visibile) ben determinata. Oggi sappiamo che questo è ben spiegato dalle leggi di Planck e Stefan.

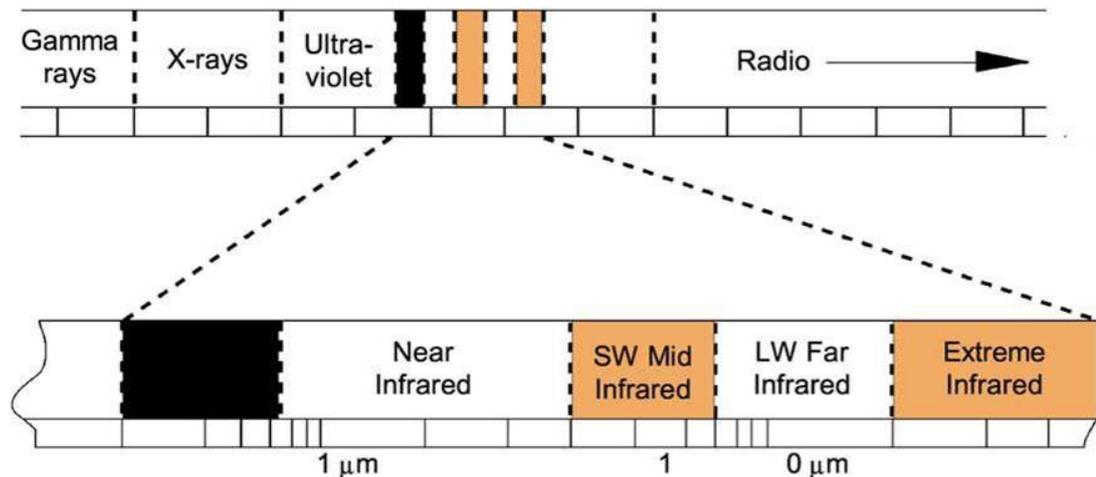


Figura 5.1: Spettro elettromagnetico [8]

Sub-regioni	Lunghezza d'onda (μm)
Near infrared	0.75 – 3
Middle infrared	3 – 6
Far infrared	6 – 15
Extreme	15 – 100

Tabella 5.1: Sub regioni dell'infrarosso

Le osservazioni e le scoperte di Herschel possono essere così riassunte:

1. Si meravigliò delle similitudini tra luce e calore: egli chiamò la sua scoperta "raggi invisibili" o "raggi che generano calore";
2. Dimostrò che misure quantitative sono possibili in questa nuova porzione di spettro elettromagnetico tramite l'utilizzo del termometro a mercurio;
3. Fu il primo a notare che la trasmissione degli infrarossi è differente da materiale a materiale e che le leggi di riflessione e trasmissione che si applicano ai raggi visibili sono ancora valide.

Brevemente, altri passi fondamentali dopo le osservazioni di Herschel sono:

- 1829: Nobili inventa la termocoppia, basata sull'effetto termoelettrico scoperto da Seebeck.;
- 1840: il figlio di Herschel produce la prima immagine all'infrarosso sfruttando le differenze nell'evaporazione di un film sottile di olio;
- 1880: Longley inventa il bolometro, poi perfezionato da Abbot;
- 1900: Planck (che poi riceverà il premio Nobel) formula la teoria della radiazione, che chiarisce i risultati degli esperimenti di Herschel: la lunghezza d'onda di massima radiazione, λ_m (in micrometri), è legata alla temperatura T espressa in kelvin dalla seguente relazione (legge di Stefan):

$$\lambda_m = \frac{2898}{T} \quad 5.1$$

Per il sole, la cui superficie è alla temperatura di circa 6000 K, λ_m è circa 0.5 μm , che corrisponde alla banda del giallo, giusto a metà della banda di sensibilità dell'occhio umano. Infatti, puntando sul sole, dagli esperimenti di Herschel risultava un massimo nelle rilevazioni. Come altro esempio, la lunghezza d'onda di picco di emissione del corpo umano a 37°C è 9.3 μm .

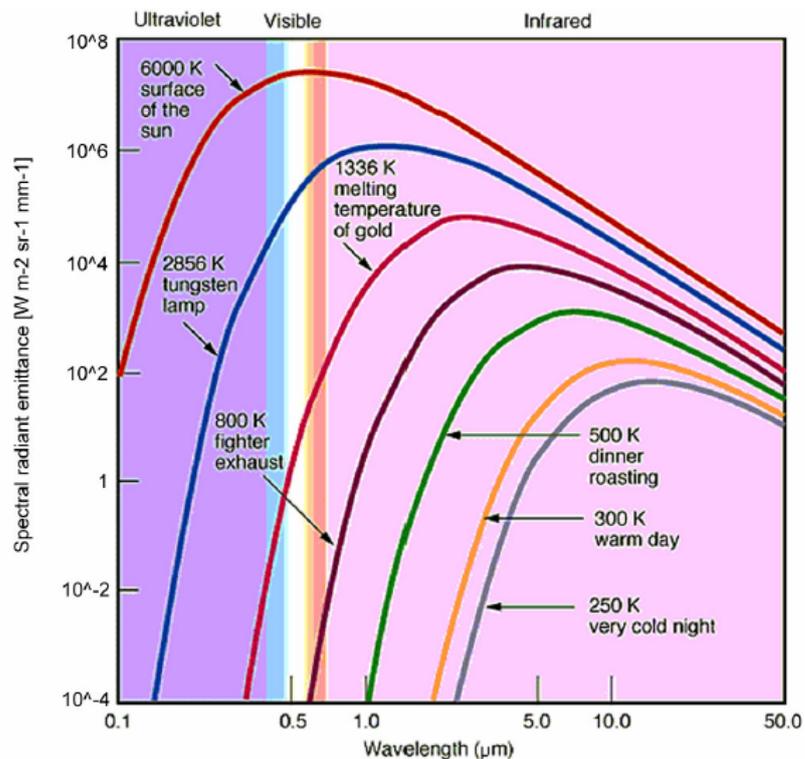


Figura 5.2: Diagramma di emissione di corpo nero.

Dopo queste scoperte, i progressi tecnologici nel campo termico e degli infrarossi sono accelerati:

- 1914-1918: durante la Prima Guerra Mondiale vengono sviluppati i rivelatori fotoconduttivi: i sensori precedenti erano sensibili ad un loro diretto cambiamento di temperatura, mentre i sensori fotoconduttivi sfruttano l'interazione diretta con i fotoni incidenti, rendendoli più veloci e sensibili.
- 1940-1945: durante la Seconda Guerra Mondiale sono depositati molti brevetti legati all'argomento: le applicazioni includono i campi dei macchinari navali, avvistamento di iceberg, comunicazioni e guida delle torpedine. Le prospettive in campo bellico danno notevole impulso e proprio la guida delle torpedine è il primo esempio più eclatante: durante la guerra le torpedine utilizzavano un sistema di illuminazione attivo ed erano funzionanti nel vicino infrarosso (<1 mm). Una lampada al tungsteno filtrata (per bloccare le radiazioni visibili) illuminava il bersaglio e la radiazione infrarossa riflessa serviva per guidare la torpedine. I tedeschi osservarono che le prestazioni del sistema potevano essere incrementate raffreddando i rivelatori, tecnica questa oggi largamente impiegata.

Nel periodo postbellico apparvero chiare le possibilità di impiego di queste tecnologie per gli armamenti e l'80% del mercato si rivolgeva verso questo settore. Tuttavia i frutti delle ricerche svolte per i militari venivano riversate, successivamente, anche nel settore commerciale ad uso civile ed è così che fanno la comparsa sul mercato rivelatori e filtri interferometrici con prestazioni sempre più elevate.

Negli anni '60 e '70 sono rese disponibili commercialmente le prime telecamere per IR che utilizzavano tubi piroelettrici, oppure utilizzavano un singolo sensore con un sistema rotante elettroottico per produrre immagini lineari o bidimensionali. Quest'ultimo accorgimento permetteva al rivelatore, durante la scansione, di allinearsi con un condotto nel quale era posta una sorgente di "corpo nero" che agiva quale riferimento per la calibrazione del segnale in uscita: per tale motivo questo tipo di telecamere sono ancora riferite come radiometri a scansione.

Grazie al crescente sviluppo dei circuiti integrati alla fine degli anni '70 sono disponibili grandi sensori a matrice bidimensionali basati su termopile ad effetto termoelettrico e microbolometri.

Negli anni '80 compaiono telecamere sviluppate attorno a sensori planari FPA (Focal Plane Array) simili a strutture CCD, ma sensibili agli IR, con l'elettronica associata (amplificatori e convertitori AD) che rende superflua la necessità di lavorare con segnali analogici di tipo televisivo, perché già dotate di uscite digitali. La tecnologia dei circuiti allo stato solido con cui sono realizzati riduce dimensioni, rumore, ed aumenta la risoluzione spaziale.

5.2. Termografia passiva

La prima legge della termodinamica è legata al principio di conservazione dell'energia e stabilisce che una certa quantità di calore è rilasciata da ogni processo (il nostro interesse maggiore sarà per i processi industriali ed è a questi che faremo in particolar modo riferimento) che consumi energia, a causa della legge dell'entropia. Ecco perché la temperatura può essere un parametro essenziale per controllare che un dato processo stia sviluppando regolarmente (Figura 5.3).

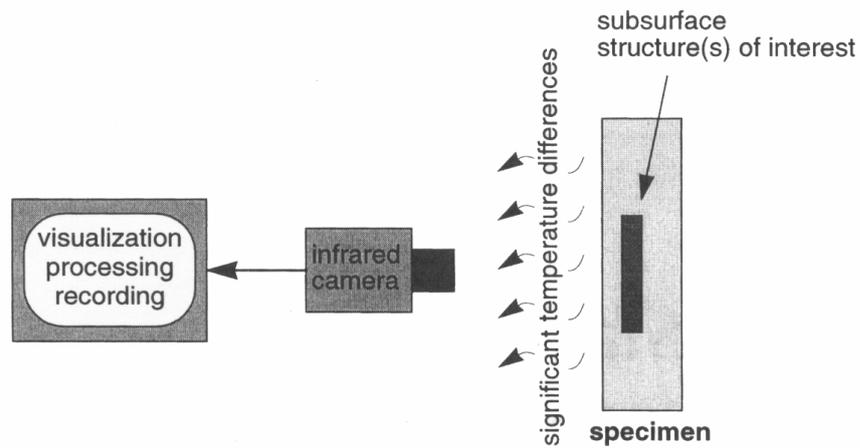


Figura 5.4: Termografia passiva [9]

Nella termografia passiva, un profilo anomalo di temperatura indica un potenziale problema, e il termine chiave è differenza di temperatura (rispetto ad un riferimento), spesso indicato come valore DT, o punto caldo. In generale la termografia passiva è qualitativa, poiché il suo fine è solo quello di evidenziare anomalie. Tuttavia alcune analisi possono fornire dati quantitativi se è disponibile un qualche modello matematico che metta in relazione le misure di temperatura superficiale (isoterme) con un evento o un comportamento specifico. Come si vede in Figura 5.3, punto fondamentale di questa tecnica è l'assenza di una sorgente [9].

5.3 Termografia attiva

Nella termografia attiva è necessario fornire energia al campione sotto osservazione in modo da ottenere una significativa variazione di temperatura che metta in evidenza gli eventuali difetti; varie procedure possono essere seguite per far questo. In più l'analisi dei dati permette di estrarre informazioni quantitative sul campione ispezionato (Figura 5.3) [9].

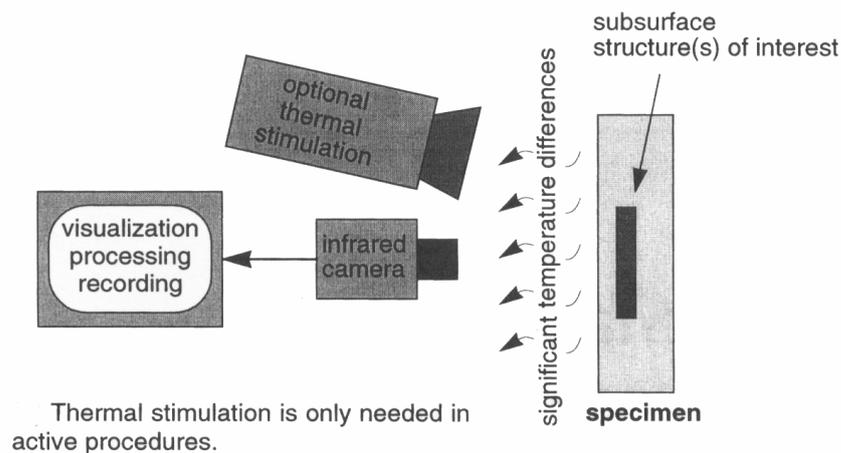


Figura 5.3: Termografia passiva [9]

5.4 Termografia pulsata (PT – Pulsed Termography)

La termografia pulsata è una delle procedure più comuni di stimolazione termica utilizzate. Una delle ragioni risiede nella rapidità dell'ispezione, in cui una breve stimolazione termica pulsata di pochi millisecondi per materiali altamente conduttivi (come i metalli) fino a pochi secondi per materiali poco conduttivi (come plastiche, laminati di grafite epossidica, ecc.) è utilizzata. In sintesi, consiste nel riscaldare brevemente il campione per poi registrare la curva di decadimento della temperatura. Qualitativamente il fenomeno può essere descritto come segue. La temperatura del materiale cambia rapidamente dopo l'impulso iniziale poiché i fronti termici si propagano per diffusione sotto la superficie ed anche per perdite di radiazione e convezione. La presenza di un difetto sotto la superficie altera il tasso di diffusione, cosicché andando ad osservare la temperatura superficiale una volta che il fronte termico sia emerso, una diversa temperatura appare nella regione che sovrasta il difetto, rispetto alle zone circostanti. Per quanto riguarda la profondità osservabile, questa è limitata, ma molti difetti, come le fratture ad esempio, spesso iniziano a svilupparsi proprio vicino alla superficie [9].

5.5 Termografia Lock-in (LT – Lock-in Thermography)

È basata sull'utilizzo di onde termiche generate all'interno del materiale sotto esame e la loro rilevazione remota. La generazione delle onde termiche è ottenuta tramite riscaldamento periodico (ad es. attraverso una lampada modulata sinusoidalmente), mentre il campo di temperatura oscillante, risultante in regime stazionario, è rilevato in modo remoto attraverso la ricezione degli infrarossi. Lock-in è riferito alla necessità di registrare la dipendenza del segnale di uscita da quello di ingresso (il riscaldamento modulato). Questo si può fare con un amplificatore lock-in nel caso di riscaldamento punto-punto tramite laser o attraverso un elaboratore nel caso di riscaldamento a campo intero tramite lampada: così si giunge alle immagini di ampiezza e fase del campo di temperatura [9].

5.7 Step Heating (SH)

In questo caso, l'incremento della temperatura superficiale è osservato durante l'applicazione di un gradino termico di lunga durata (impulso lungo). Trova applicazione soprattutto in applicazioni quali la stima dello spessore di rivestimenti (compresi quelli multistrato, cioè quelli composti da più materiali), ispezione del legame tra rivestimento e substrato o studio di strutture composite [9].

5.8 Transient Thermography

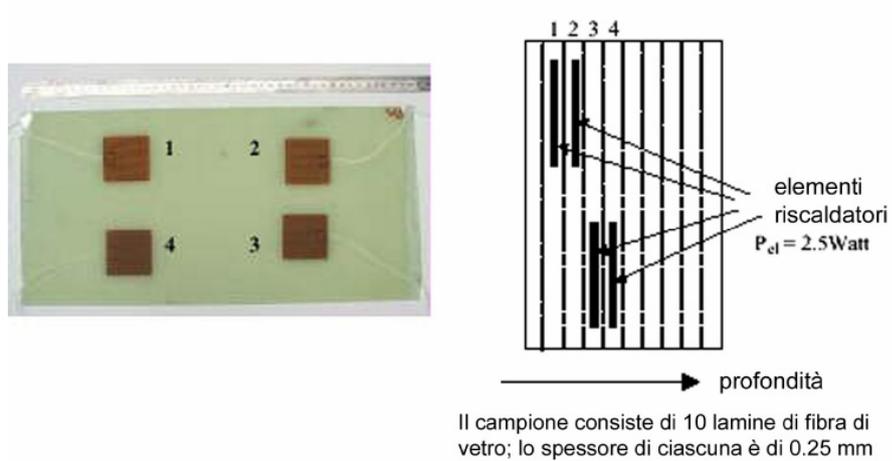
Può essere vista come una combinazione della termografia lock-in e della step heating. Il campione è riscaldato con un impulso di lunga durata e sia il riscaldamento che il successivo raffreddamento vengono registrati per ricavare informazioni di fase ed ampiezza tramite analisi di Fourier delle sequenze locali di dati temporali. Si ottiene, quindi, qualcosa di simile alla termografia lock-in, solo che si hanno immagini per più frequenze e non per una sola [9].

5.9 VibroTermografia (VT)

È una tecnica attiva per cui, sotto l'effetto di vibrazioni meccaniche indotte alla struttura da studiare esternamente, il calore è rilasciato per frizione nelle locazioni dove sono difetti come fratture o distaccamenti. C'è una conversione tra energia meccanica ed energia termica [9].

5.9.1 Esempio di immagini ottenute con la termografia nell'infrarosso

Il campione sotto esame consiste in 10 sottili lamine di fibra di vetro, unite tra loro con resine epossidiche, all'interno delle quali sono stati posti, a diversa profondità, 4 elementi riscaldatori sottili. Gli elementi "estranei" all'interno della struttura sono anche le sorgenti di calore, in questo caso, per semplificare la procedura [10].



Campione utilizzato nell'esempio

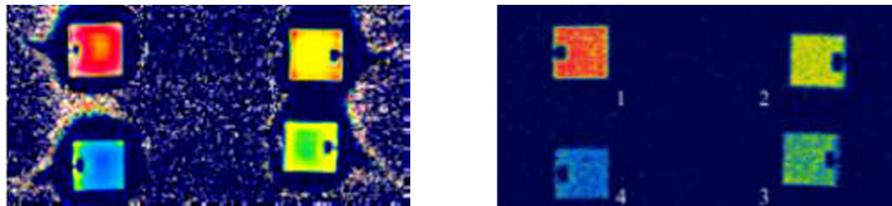


Figura 5.5: La figura mostra, in basso a sinistra, i risultati per l'immagine di fase ottenuta con la termografia lock-in, mentre la figura, in basso a destra, mostra l'immagine di fase (alla stessa frequenza della precedente) ottenuta con l'analisi di Fourier da un impulso di lunga durata [10].

5.10 Concetti di base sul trasferimento del calore

5.10.1 Prime leggi e definizioni

La prima legge della termodinamica è la legge della conservazione dell'energia:

$$\sum E_0 - \sum E_i + \Delta E_s = 0 \quad 5.2$$

dove il termine con $\sum E_0$ si riferisce all'energia totale uscente dal sistema, $\sum E_i$ all'energia totale in ingresso al sistema e ΔE_s all'energia immagazzinata nel sistema (tutte le forme di energia). La temperatura è una proprietà legata all'energia cinetica delle particelle (atomi, molecole, ecc.) componenti una sostanza.

La conduzione è un meccanismo di trasferimento del calore, che avviene tramite interazione di particelle adiacenti che sono in possesso di differente energia cinetica. La legge della conduzione di Fourier (1822), basata sull'evidenza sperimentale, formalizza questo meccanismo di trasferimento. Esprimiamola in forma unidimensionale. Il tasso q_x [W] di calore trasferito per conduzione attraverso una superficie finita A_x nella direzione x è:

$$q_x = -kA_x \frac{dT}{dx} \quad 5.3$$

dove A_x è normale alla direzione di propagazione x , k è la conducibilità termica $\left(\left[\frac{W}{mK} \right] \right)$ e T è la temperatura. Il segno meno è dovuto alla seconda legge della termodinamica, la quale dichiara che l'energia è trasferita nella direzione di diminuzione di temperatura. Per esempio, nel caso di una lastra piana le cui superfici si trovino alle temperature T_1 e T_2 , con T_1 maggiore di T_2 , assumendo che nelle direzioni y e z non vi siano variazioni di temperatura ($q_y = q_z = 0$), il gradiente q_x sarà negativo (Figura 5.6).

Se la temperatura dipende anche dal tempo, l'equazione precedente deve essere riscritta tramite derivate parziali:

$$q_x = -kA_x \frac{\partial T}{\partial x} \quad 5.5$$

Se il calore fluisse anche nelle direzioni y e z, si scriverebbero altre due equazioni simili [9].

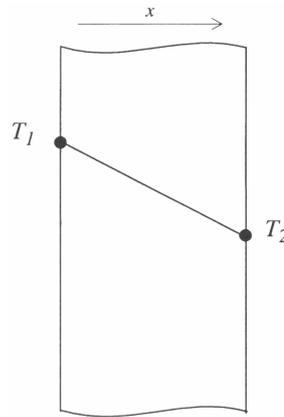


Figura 5.6: Variazione di temperatura all'interno di una lastra uniforme [9]

Material	k (W m ⁻¹ °C ⁻¹)	Material	k (W m ⁻¹ °C ⁻¹)
Metals		Asphalt	0.75
Silver (pure)	410	Asbestos-cement boards	0.7
Copper (pure)	385	Brick	0.3
Gold	320	Maple or oak	0.17
Aluminum (pure)	202	Asbestos, loosely packed	0.15
Silicon	150	Plaster	0.13
Nickel (pure)	93	Sawdust	0.059
Chromium	90	Cork	0.040
Iron (pure)	73	Glass wool	0.038
Germanium	60	Liquids	
Carbon steel, 1C	43	Mercury	8.7
Lead (pure)	35	Water	0.65
Chrome-nickel steel (18% Cr, 8% Ni)	16.3	Ammonia	0.540
Nonmetal solids		Lubricating oil, SAE 50	0.147
Diamond, type 2A	2300	Freon F-12, CCl ₂ F ₂	0.073
Diamond, type 1	900	Gases	
Sapphire (Al ₂ O ₃)	46	Hydrogen	0.18
Quartz, parallel to axis	41.6	Helium	0.141
Magnesite	4.15	Air	0.026
Marble	2.08-2.94	Nitrogen	0.026
Sandstone	1.83	Water vapor (saturated)	0.0206
Limestone	1.5	Steam	0.018
Glass (Pyrex 7740)	1.0	Carbon dioxide	0.0146
Glass, window	0.78	Freon F-12	0.0097

Tabella 5.1: Conducibilità termica k per alcuni materiali comuni a temperatura ambiente [9].

5.10.2 Conducibilità termica

La conducibilità termica rappresenta il tasso di conducibilità di un mezzo per unità di superficie e per un gradiente di temperatura di 1 K. Nella tabella 1 sono riportati i valori di conducibilità termica per alcune sostanze comuni. Come si può osservare, buoni isolanti offrono valori di conducibilità minori di $1 \frac{W}{mK}$, mentre sostanze con k maggiore di $100 \frac{W}{mK}$ possono essere considerate buoni conduttori termici (da notare che tali sostanze sono soprattutto metalli, che sono anche ottimi conduttori elettrici).

La conducibilità termica è funzione anche della temperatura, ma nei problemi dove la variazione non è elevata, k può essere assunta costante. Questo non è vero su intervalli ampi e l'esempio del silicio è di rilevante importanza nell'elettronica: a $T=+30^{\circ}C$, $k=200 \frac{W}{mK}$, mentre a $T=+130^{\circ}C$, $k=100 \frac{W}{mK}$.

In questi casi k è spesso espressa tramite la relazione lineare:

$$k = k_0 \cdot (1 + \beta_T T) \quad 5.6$$

dove β_T è il coefficiente di temperatura della conducibilità termica [9].

5.10.3 Trasferimento di calore radiato

Il trasferimento, in questo caso, avviene tramite trasferimento elettromagnetico di energia.

L'energia è emessa da un materiale a causa dei movimenti rotazionali delle sue particelle costituenti (atomi, molecole, ecc.). Poiché queste particelle sono sempre in movimento (per un materiale a temperatura più alta di 0 K), l'energia è continuamente emessa; inoltre, come l'agitazione delle particelle aumenta, la temperatura aumenta e l'emissione termica aumenta (legge di Planck). Fattori specifici definiscono la frazione di energia incidente che viene assorbita, riflessa o trasmessa da un mezzo e sono rispettivamente, a (assorbanza), r (riflettanza) e t (trasmettanza), legate dalla relazione:

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad 5.7$$

Un corpo nero, come visto, assorbe qualunque radiazione incidente sulla sua superficie ($\alpha = 1$) ed emette secondo la legge di Stefan-Boltzmann:

$$E_b = \sigma \cdot T^4 \quad 5.8$$

con $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$. Un corpo "grigio" emette una frazione dell'energia emessa dal corpo nero secondo la sua emissività ε :

$$E = \varepsilon E_b \quad 5.9$$

Il tasso di scambio radiativo di calore fra due superfici è pari alla differenza tra le radiazioni termiche scambiate.

Con espressione simile a quella della conducibilità, il tasso di calore radiato, q_r , è espresso come:

$$q_r = \bar{h}_r A_s (T_s - T_r) \quad 5.10$$

dove A_s è la superficie della sorgente, T_s è la temperatura della superficie, T_r è la temperatura del ricevitore, mentre $\bar{h}_r \left[\frac{W}{m^2 K} \right]$ è pari a:

$$\bar{h}_r = \sigma F_{s-r} \frac{T_s^4 - T_r^4}{T_s - T_r} \quad 5.11$$

con F_{s-r} fattore di forma della radiazione (spesso preso direttamente pari ad 1 per semplicità).

Naturalmente il mezzo tra l'armadietto ed i muri non deve prender parte al trasferimento, altrimenti anche la convezione deve essere considerata [9].

5.10.4 Trasferimento di calore per convezione

In questo caso lo scambio di calore da una superficie avviene attraverso un fluido. Lo studio è certamente complesso: infatti richiede di considerare i movimenti di massa, la viscosità, la velocità ed i flussi del fluido. Per usi pratici si può far ricorso ad una formula matematica simile alle precedenti, del tipo:

$$q_c = \bar{h} A_s (T_s - T_f) \quad 5.12$$

dove q_c è il tasso di calore scambiato per convezione, A_s è l'area della superficie, T_s la sua temperatura, T_f è la temperatura del fluido ed $\bar{h} \left[\frac{W}{m^2 K} \right]$ è il coefficiente di scambio convettivo medio [9].

5.10.5 Analogia elettrica

Le leggi fondamentali di conduzione, convezione e radiazione del calore possono essere associate alle leggi fondamentali dei circuiti elettrici, cosicché i problemi di trasferimento del calore possono essere convertiti in problemi circuitali (Figura 11.7). Queste associazioni, che sono valide sia nel caso unidimensionale che in quello multidimensionale in regime permanente o transitorio, sono basate sulla seguente equivalenza:

$$\begin{aligned} & \text{calore} \leftrightarrow \text{elettrico} \\ q &= \frac{\Delta T}{R_{th}} \leftrightarrow i = \frac{\Delta V}{R} \end{aligned} \quad 5.13$$

dove i , ΔV , e R sono, rispettivamente, la corrente, la differenza di potenziale e la resistenza elettrica, mentre R_{th} è la resistenza termica $\left[\frac{^\circ C}{W} \right]$ [9]

$$\frac{d^2T}{dx^2} = 0 \text{ con condizione iniziale } T(0) = T_1 \text{ e } T(L) = T_2 \quad 6.2$$

La soluzione è del tipo $T = c_1x + c_2$.

Le costanti c_1 e c_2 si esplicitano tramite le condizioni iniziali.

$$T = (T_2 - T_1) \frac{x}{L} + T_1 \quad 6.3$$

Questa equazione permette di calcolare la temperatura in ogni punto all'interno del pannello, se T_1 e T_2 sono note. Nel caso in cui non siano note, devono essere prima calcolate: questo può essere fatto qualora altri meccanismi (convezione radiazione) siano coinvolti nel problema, sempre utilizzando i metodi visti in precedenza ed in particolare l'analogia circuitale.

Infine, è interessante sostituire l'espressione trovata per T nella (11.2) dentro la (10.3) [9]:

$$q_x = -kA_x \frac{dT}{dx} = \frac{kA_x}{L} \Delta T \text{ e quindi } R = \frac{\Delta T}{q_x} = \frac{L}{kA} \quad 6.4$$

6.1 Sistemi compositi

In molti casi di interesse pratico i materiali da esaminare sono composti da diversi strati cementati tra loro in vari modi (per esempio laminati, compositi, strati murari, rivestimenti, ecc.). È quindi utile poter calcolare il trasferimento complessivo di calore attraverso queste strutture quando queste siano perfettamente realizzate, ma anche quando alcuni strati presentino un contatto non perfetto e quindi delle fratture o, più in generale, dei difetti.

Nella Figura 6.1 (sinistra) è schematizzato il modo di trattare un contatto perfetto, mentre nella Figura 6.2 (destra) è schematizzato un contatto imperfetto: si noti come il difetto introduca una ulteriore caduta nel campo della temperatura, rappresentata con una ulteriore resistenza termica [8].

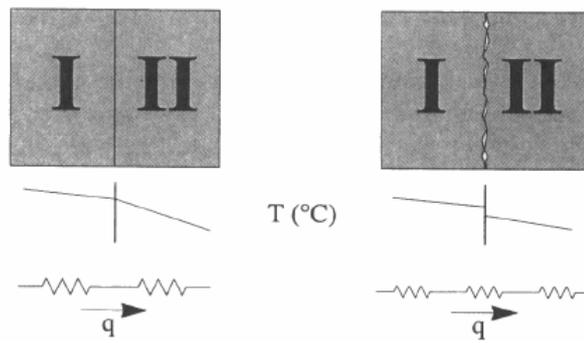


Figura 6.1 Sistema composito: (SX) contatto termico perfetto; Figura 6.2 (DX) contatto termico imperfetto. Sono mostrate anche le analogie elettriche [9]

6.1.1 Sensori per l'infrarosso

Principali categorie di sensori per infrarosso

Sensori termici

- bolometri
- termopile
- sensori pneumatici
- sensori piroelettrici
- cristalli liquidi

Sensori fotonici

- sensori fotoemissivi
- rivelatori quantici (stato solido)

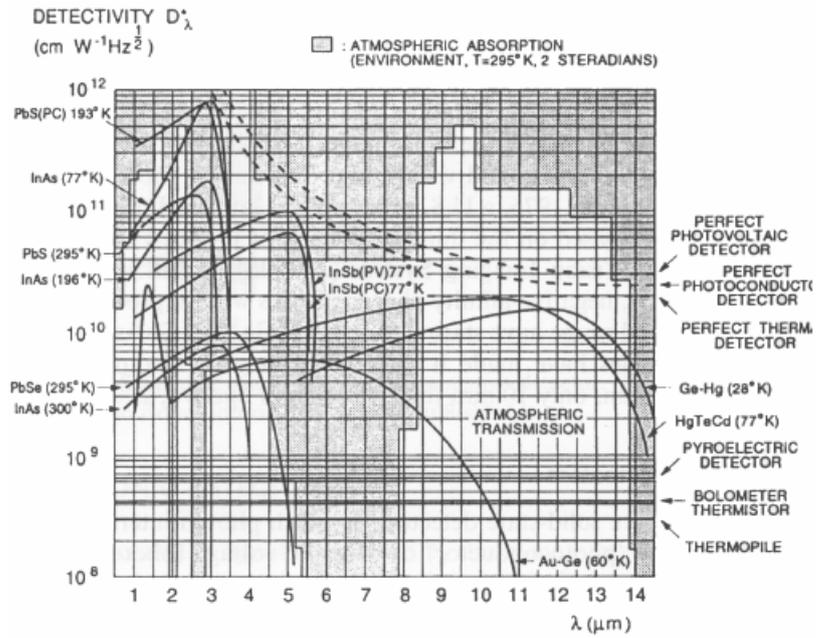


Figura 6.3a Curve di detettività spettrale per sensori all'infrarosso [10].

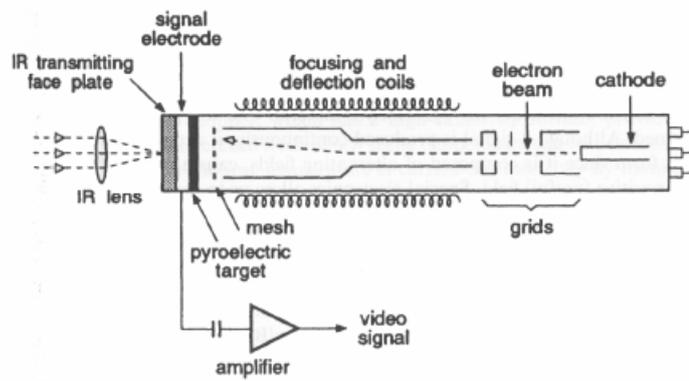


Figura 6.3b Schema di principio di un tubo piroelettrico vidicon [10].

7 Dispositivi per immagini nell'infrarosso

7.1 Con rivelatori piroelettrici

Furono introdotti sul mercato durante gli anni '60: il maggior vantaggio di questo tipo di sensori è la possibilità di operazione a temperatura ambiente, o quasi. Come struttura ricordano le camere TV vidicon, eccezion fatta per la lamina esterna ed il target piroelettrico (Figura 7.1). L'immagine infrarossa che colpisce il target piroelettrico genera una distribuzione di temperatura, che a sua volta è sorgente di una distribuzione di carica sul materiale stesso. Quando il fascio di elettroni scandisce il materiale piroelettrico ci sono due possibili comportamenti. Se nessuna radiazione è stata assorbita nel punto dove il fascio elettronico incide (spot), nessuna carica è accumulata ed il fascio è rediretto sulla griglia (mesh). Al contrario, se la radiazione è stata assorbita, vi è della carica accumulata che consente al fascio elettronico di raggiungere l'elettrodo di segnale dando vita ad una corrente. Poiché l'intera superficie del rivelatore è scandita tramite il fascio elettronico, si ha così la formazione dell'immagine.

Le cariche, come noto, sono rilasciate dal materiale solo a seguito di variazioni di temperatura, quindi tale tipo di tubi non può produrre immagini di una scena statica. Questo può essere un vantaggio nelle situazioni in cui solo le parti in movimento o le rapide variazioni di temperatura debbano essere osservate, come, ad esempio, le parti in movimento di un nastro trasportatore o le fiamme scaturite da un incendio. Se invece l'effetto è indesiderato e si desidera anche l'immagine statica, si ricorre alla modulazione della radiazione (chopper).

La modulazione della radiazione, oltre a richiedere l'impiego di un dispositivo meccanico, causa un pesante sfarfallio dell'immagine, per risolvere questo inconveniente si rende necessario fare ricorso all'elettronica.

I rivelatori piroelettrici coprono una estesa banda dell'infrarosso; ne consegue che i limiti derivano piuttosto dal materiale di cui sono composti la lamina esterna ed il sistema di lenti. I problemi maggiori vengono, però, dalla scarsa dinamica (30 dB), dalla linearità (efficienza di lettura ridotta sui bordi del sensore) e vita utile breve (circa un anno con funzionamento 24h/24h). Tuttavia a riprova della validità del tipo sensore, recenti studi hanno portato ad ulteriori sviluppi volti a risolvere alcuni dei problemi. In particolare nuove tecniche di deposizione (1998) hanno permesso la fabbricazione di sensori piroelettrici a stato solido. Queste matrici bidimensionali sono composte da film sottili di materiale ceramico ferroelettrico: offrono superiore sensibilità ed hanno la capacità di produrre immagini con basso rinfresco (1 Hz). Sono inoltre di dimensioni contenute, sono più resistenti

rispetto al fragile rivestimento in vetro dei tubi piroelettrici e non richiedono alte tensioni di funzionamento. La variazione di risposta da elemento ad elemento della matrice è minore del 10%, un valore accettabile, ma che richiede la calibrazione elemento per elemento nel caso di misure assolute, con conseguente, spesso inaccettabile, degrado della velocità di acquisizione.

Un accorgimento del costruttore per aumentare la risoluzione spaziale è quello di tracciare sulla superficie del sensore un reticolato per evitare le perdite laterali di calore da ciascun elemento.

Questo tipo di sensori sono molto indicati per controlli qualitativi; controlli quantitativi possono sempre esser eseguiti tramite lo sfruttamento, ad esempio, della superficie del chopper (di solito di materiale ad elevata emissione) come riferimento. La misura della temperatura del chopper è portata a termine indirettamente da un sensore separato a singolo elemento, che rileva un piccolo oggetto di corpo nero attraverso il chopper. Il corpo nero è mantenuto ad una certa temperatura da un sistema peltier e la sua temperatura è misurata tramite un termistore [9].

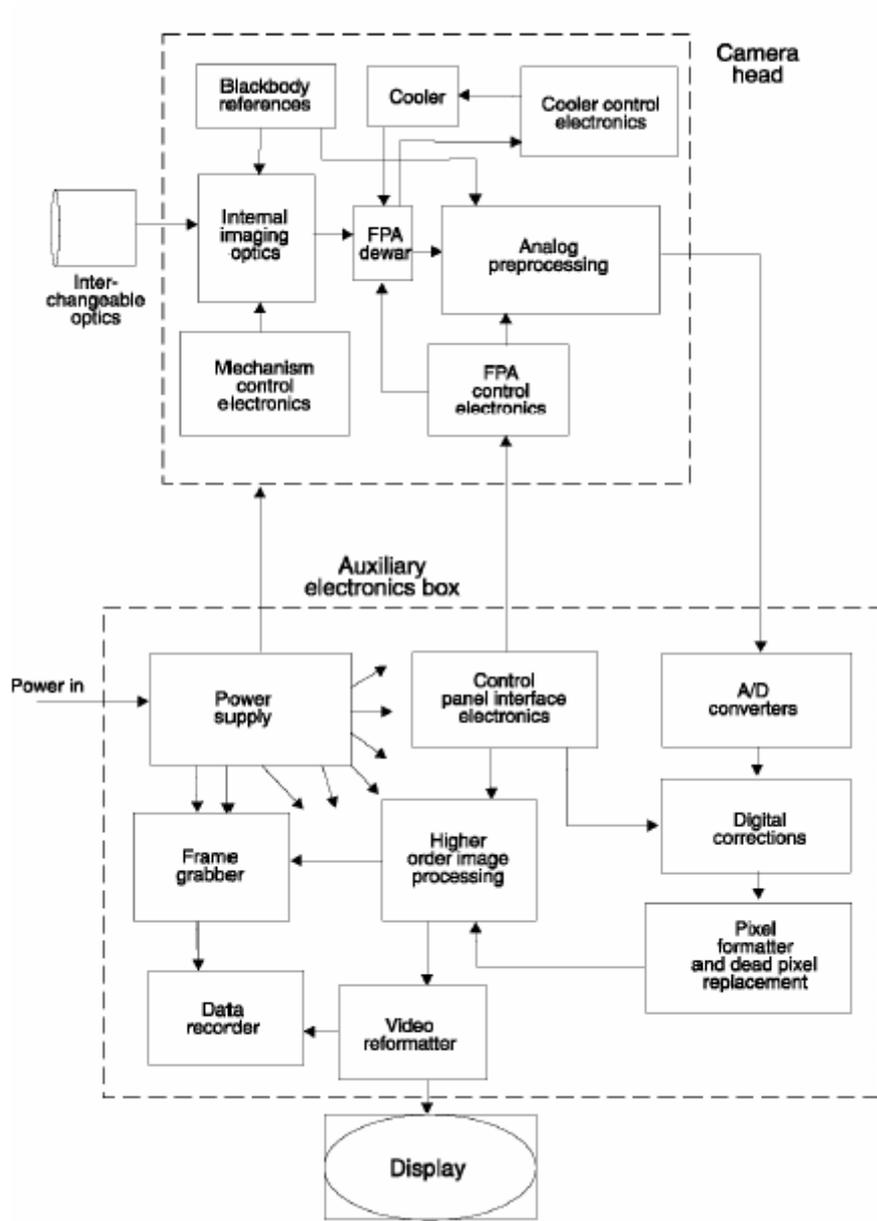


Figura 7.1: Diagramma a blocchi di una moderna camera IR commerciale [9].

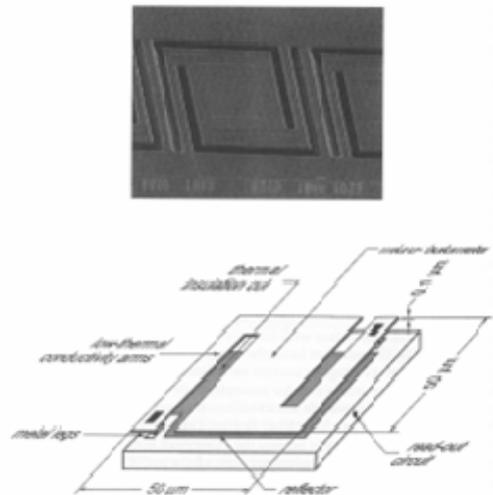
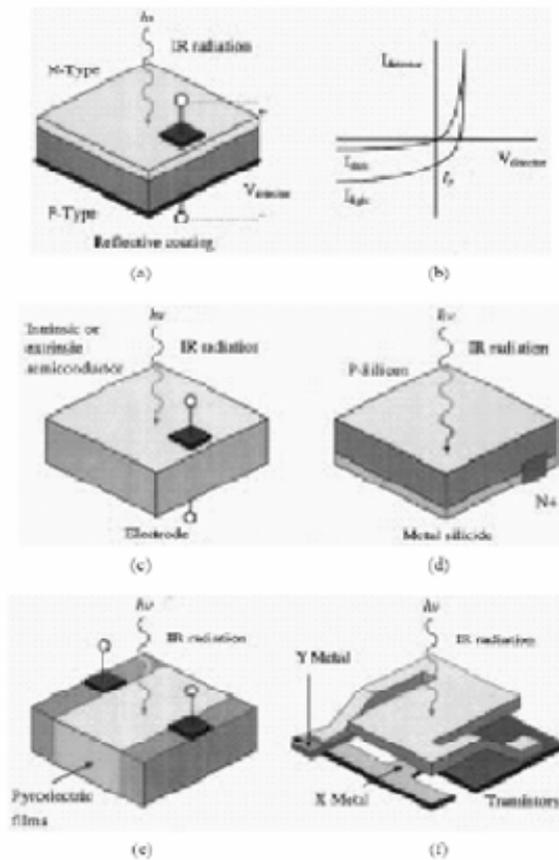


Figura 7.2 Foto e disegno di un microbolometro di circa 50'50 mm [9]



(a) The device structure of photovoltaic detector, (b) the I - V curve of the PV detector, (c) the device structure of the photoconductive detector, (d) the device structure of the Schottky barrier detector, (e) the device structure of the pyroelectric detector, and (f) the device structure of the bolometer.

Figura 7.3 Rivelatori per l'infrarosso [9]

7.2 Focal Plane Array (FPA)

Questa tecnologia nata negli anni '70 consente la costruzione di camere di grandi dimensioni utilizzando pochi elementi: l'ottica, il focal plane array (FPA), l'elettronica associata ed, eventualmente, una unità di raffreddamento. Presentano una struttura simile ai CCD o CMOS ed il segnale video è fornito direttamente dall'elettronica a bordo del chip. Benché la tecnologia sia simile, gli FPA non hanno raggiunto i bassi prezzi dei CCD, perché a differenza di quest'ultimi non hanno raggiunto la diffusione di massa.

Nella Figura 7.1 è mostrato il diagramma a blocchi degli elementi circuitali ed ottici che compongono una moderna camera TV IR commerciale [9, 11].

Gli FPA sono realizzati attraverso diversi tipi di rivelatore, citiamo i principali:

- rivelatori a barriera Schottky
- rivelatori superlattice
- rivelatori fotonici intrinseci
- tecnologia Z-plane
- matrici di microbolometri

7.3 Rivelatori di infrarosso in tecnologia CMOS non-raffreddati

I rivelatori di infrarosso non-raffreddati hanno recentemente guadagnato maggior attenzione per l'impiego nel campo della creazione di immagini, grazie ad alcuni vantaggi rispetto ai rivelatori fotonici, come la banda spettrale di utilizzo più ampia, il basso costo, il basso consumo e la lunga durata. Per ottenere rivelatori di infrarosso ad un costo sempre più basso, la tendenza della produzione è quella di orientarsi verso dispositivi monolitici dove l'elettronica di readout in tecnologia CMOS è aggiunta al rivelatore in un secondo momento, è cioè creata con processi separati.

Da recenti pubblicazioni pare vicina l'introduzione su scala industriale di processi produttivi unici di tipo CMOS per rivelatori ed elettronica, che permettano l'implementazione di microbolometri resistivi o a diodo con semplici asportazioni (etching) dopo i processi CMOS: non è richiesto nessun strano processo litografico, o deposizioni complicate od impiego di materiali particolari, di qui il basso costo. La Figura 6.5 mostra un esempio di uno di questi dispositivi disegnato in prospettiva.

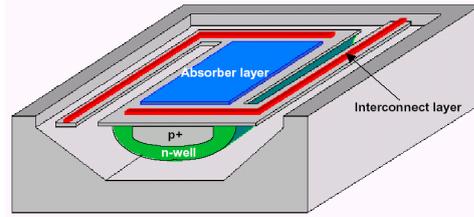


Figura 7.4 Vista in prospettiva di una tipologia di rivelatore infrarosso non-raffreddato a basso costo che può essere implementato in tecnologia CMOS [11].

La Figura 7.5 (a) mostra i passi di lavorazione finali (dopo la realizzazione CMOS) per ottenere un microbolometro di tipo resistivo a pozzo n. Lo strato del pozzo di tipo n è circondato da un'area aperta che permette alle zone di substrato sottostanti di essere esposte all'attacco dell'acido direttamente a partire dalla superficie del wafer di silicio senza che vi sia la necessità di maschere troppo complesse. Le "aperture" sono realizzate sovrapponendo più strati CMOS l'uno sopra all'altro durante la fase di disegno, inclusi le parti attive, i contatti, i vias e gli strati di "apertura" passivati. Dopo i processi CMOS, la tecnica elettrochimica di etch-stop TMAH (tetramethyl ammonium hydroxide) è impiegata per isolare termicamente i pozzi n dal substrato.

La Figura 7.5 (b), invece, mostra i passi di lavorazione finali per la realizzazione di un microbolometro a diodo. Nel primo passo gli strati metallici CMOS fungono da maschera per una incisione di tipo Reactive Ion Etching (RIE) che prepara il wafer per la successiva incisione TMAH che, come nel caso precedente, isola il pozzo n dal substrato. Nella Figura 13.6 sono riportate due foto al microscopio elettronico di due microbolometri di tipo (a) resistivo e (b) a diodo [11].

7.4 Comparazione

Vediamo una breve comparazione tra i due tipi di microbolometro così realizzati. Prendendo spunto dagli esempi realizzativi di Figura 13.6 si evince come il fill factor per il tipo resistivo sia molto basso (13%). Le aperture sono determinate durante il processo CMOS, e non possono essere diminuite oltre un certo fattore; inoltre per avere una responsività soddisfacente la resistenza del pozzo n deve essere maggiore di quella dei bracci di supporto ed anche per questo la dimensione del pixel non può essere diminuita troppo. La geometria del microbolometro a diodo, al contrario, sfrutta l'area del pixel in modo più efficiente e porta ad un fill factor del 44%. Ecco perché è possibile ottenere prestazioni simili al caso precedente con un pixel più piccolo.

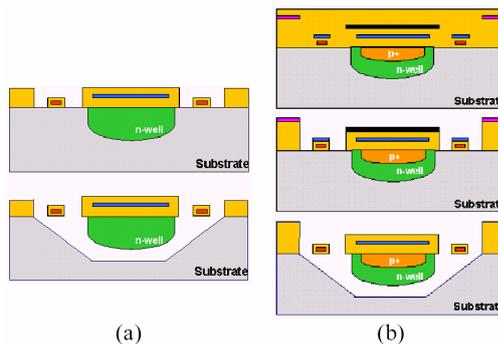


Figura 7.5 La post-lavorazione di un microbolometro di (a) tipo resistivo e (b) di tipo a diodo [11].

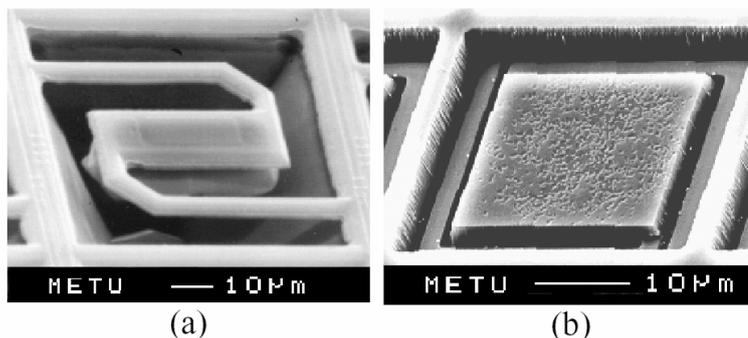


Figura 7.6: Foto SEM (Scanning Electron Microscopy) di due bolometri: (a) di tipo resistivo con una dimensione del pixel di 80'80 mm ed un fill factor del 13% e (b) di tipo a diodo con un pixel di 40'40 mm ed un fill factor del 44% [11].

Per quanto riguarda la responsività, per il tipo resistivo, questa è determinata dal coefficiente di temperatura della resistenza (TCR) ed è quindi la combinazione del TCR dei bracci di supporto e del pozzo n. La responsività del tipo a diodo è per lo più legata alla variazione della tensione diretta del diodo con la temperatura, per cui l'effetto del TCR dei bracci di supporto è di minore importanza, specie se la corrente di polarizzazione è bassa. In Figura 7.7 sono riportati due modelli elettrici che schematizzano questa differenza.

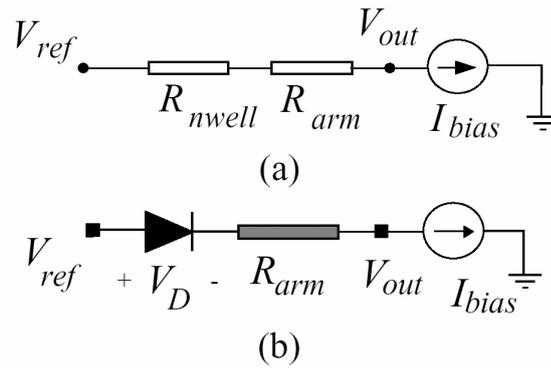


Figura 7.7: Modelli semplificati, per derivare la responsività, del microbolometro (a) di tipo resistivo e (b) del tipo a diodo [11, 12].

7.5 Radiometri a scansione

La differenza tra questi dispositivi ed una camera agli infrarossi di base è che il segnale è calibrato grazie alla presenza di riferimenti interni che vengono scanditi durante la formazione dell'immagine. Questo processo di calibrazione del segnale permette di recuperare la misura di temperatura assoluta dopo opportuna elaborazione. L'immagine è scandita elettromeccanicamente su di un unico sensore tramite un sistema sincrono di specchi o prismi rotanti (Figura 7.7).

Per rispettare i comuni standard video che richiedono 25 o 30 quadri al secondo, è richiesta una elevata velocità di scansione, con tutti i problemi che derivano dall'elettronica a larga banda; per limitare questi problemi, molti costruttori ricorrono alla formazione di immagini interlacciando 4 quadri per immagine. Il limite di questa soluzione sta nella difficoltà a rilevare fenomeni rapidamente variabili, poiché le variazioni vengono sovrapposte nei 4 quadri interlacciati.

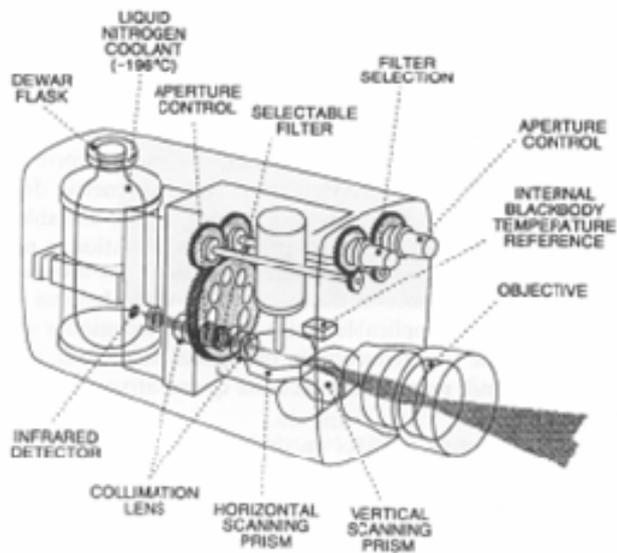


Figura 7.8 Schema di principio di un radiometro a scansione [9].

8 Formato ed architettura dei rivelatori per infrarosso

I rivelatori per l'infrarosso sono, di solito, disponibili come singolo elemento (in forma circolare, rettangolare, cruciforme, ecc.), come array lineare e come focal plane array (FPA) in 2D [13].

8.1 Formati

I **rivelatori a singolo elemento** vengono di solito illuminati frontalmente e collegati all'elettronica con fili sottili (wire bonded). Possono essere la base per piccoli array lineari o 2D con svariate alternative di rivelatori ed elettronica [13].

La **prima generazione di array lineari** (Figura 8.1 (a)) erano illuminati frontalmente, con il segnale di uscita di ciascun elemento portato all'esterno del contenitore sotto vuoto tramite un filo sottile (wire bonding) verso preamplificatori a temperatura ambiente, seguiti dall'elettronica di interfaccia. Il numero massimo di elementi era limitato a 200 [13].

La **seconda generazione di array**, sia lineari che 2D, è caratterizzata dalla retroilluminazione attraverso un substrato trasparente (Figura 8.1 (b)) [13].

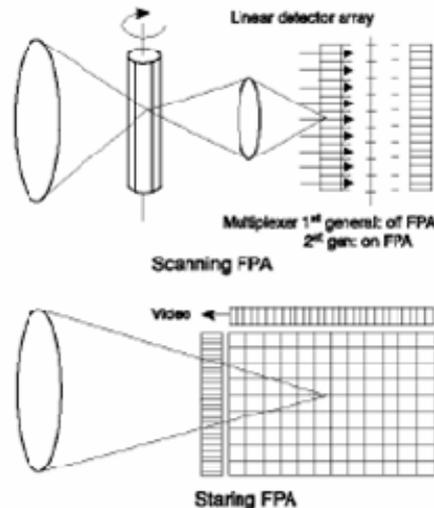


Figura 8.1 (a) Array lineare (con metodo di scansione per immagini bidimensionali); (b) Array 2D [13].

8.2 Architetture

La Figura 8.2 (a) illustra un array di rivelatori connesso direttamente ad un array di preamplificatori e/o switches (readout). La connessione elettrica avviene tramite piccole “protuberanze” (bumps) di indio, che forniscono un contatto metallico soffice per ogni pixel. Questa disposizione, nota con l'appellativo di **ibrida diretta (direct hybrid)**, facilita la connessione diretta di un gran numero di pixel verso preamplificatori individuali accoppiati a multiplexer di riga e colonna (anche in Figura 8.3 (a)).

La configurazione **ibrida indiretta (indirect hybrid)**, mostrata in Figura 8.2 (b) è utilizzata con array di grandi dimensioni per collegarli su substrati con coefficiente termico di espansione simile.

Anche l'elettronica risiede su un die separato che si accomoda sul substrato; questo permette di collaudare l'array prima di collegare definitivamente l'elettronica di readout. Le interconnessioni elettriche sono realizzate con una trama di bus metallici sbrogliata nel substrato.

Gli **array di rivelatori monolitici** hanno i rivelatori e l'elettronica di readout integrati sullo stesso die. L'elettronica di controllo ed elaborazione può essere posta su un die separato che non risieda necessariamente sullo stesso substrato, come in Figura 8.2 (c). Nelle soluzioni più evolute (e

costose) la stessa elettronica di controllo/elaborazione è realizzata monoliticamente sullo stesso die; questo è più comune per gli array di PtSi.

La **tecnologia Z (Z technology)**, come illustrato in Figura 8.2 (d), permette di estendere le possibilità di elaborazione del segnale associate a ciascun pixel. L'elettronica è realizzata nelle estensioni poste in direzione ortogonale rispetto all'array: ogni pixel è connesso ai circuiti di readout ed elaborazione sempre tramite un contatto di indio. I chip con l'elettronica sono realizzati su supporti molti sottili incollati poi tra loro.

Infine accenniamo all'approccio **"Loophole"**, riportato in Figura 8.2 (e): il supporto dell'array è assottigliato il più possibile per "incollarlo" al substrato di silicio dove è realizzata l'elettronica di readout. Gli elementi sensibili della matrice sono connessi ai circuiti di readout tramite contatti passanti (vias) realizzati asportando con acido zone dell'array sotto le quali sono allineate le metallizzazioni delle piazzole di contatto; una successiva deposizione di metallo realizza la connessione tra la superficie e le piazzole sottostanti (vedi anche Figura 8.3 (b)).

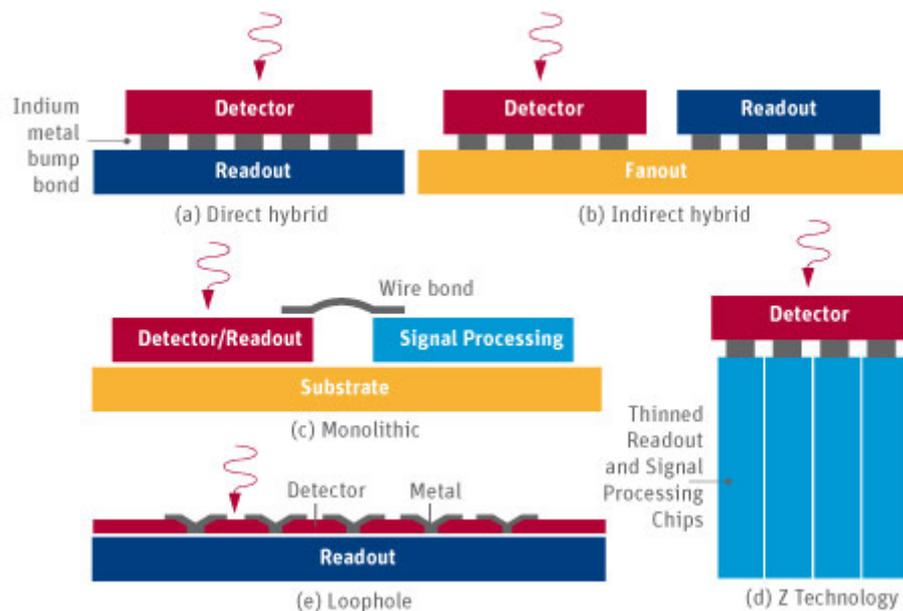


Figura 8.2 Architetture dei rivelatori all'infrarosso [14].

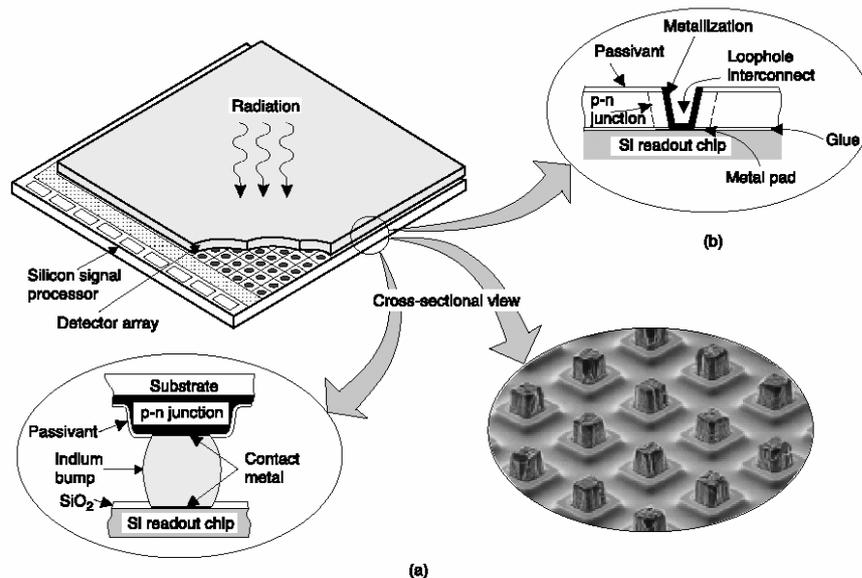


Figura 8.3 (a) Tecnica di interconnessione ibrida diretta e (b) tecnica “loophole” [13].

8.3 Raffreddamento

Come mostrato anche in Figura 8.2a, una maggiore detettività può essere ottenuta, in particolar modo per i rivelatori fotonici, se viene utilizzato un sistema di raffreddamento. In tal modo si vuol portare il sensore a lavorare con un livello di rumore termico accettabile.

Le principali tecniche di raffreddamento fanno uso di gas liquefatti racchiusi in contenitori, chiamati dewar in onore del fisico scozzese Dewar, che per primo portò l'idrogeno allo stato liquido.

Sono composti da due contenitori, uno interno all'altro, tra i quali è fatto il vuoto e le cui superfici sono rese termicamente riflettive (Figura 8.4). Questi contenitori di tipo metallico sono molto resistenti, tuttavia l'elevata porosità del metallo diminuisce la durata utile del gas liquido, a meno che questo non sia ripompato di tanto in tanto. Il riempimento può avvenire anche grazie a sistemi di pompaggio e compressione, specie qualora il sistema non sia facilmente accessibile per tali operazioni da un operatore.

La soluzione più popolare per il montaggio del sensore all'interno di questa configurazione è quella con il sensore appoggiato direttamente sulla superficie fredda, con uno schermo ed una finestra trasparente all'infrarosso.

Un'altra tecnica di raffreddamento prevede l'impiego di celle Peltier: a causa della loro bassa efficienza si ricorre a successioni (pile) di questi elementi. Le temperature raggiungibili, però, sono di solito attorno ai 200 K, anche se in commercio si trovano dispositivi che giungono fino ai 150 K (Figura 8.5), che sono ben poca cosa in confronto ai 77 K dell'azoto liquido o ai 14 K dell'elio liquido.

In laboratorio la scelta adeguata è sicuramente quella dei gas liquidi, mentre in applicazioni remote le celle Peltier sono preferibili, poiché non necessitano di rifornimento e non presentano parti in movimento [13].

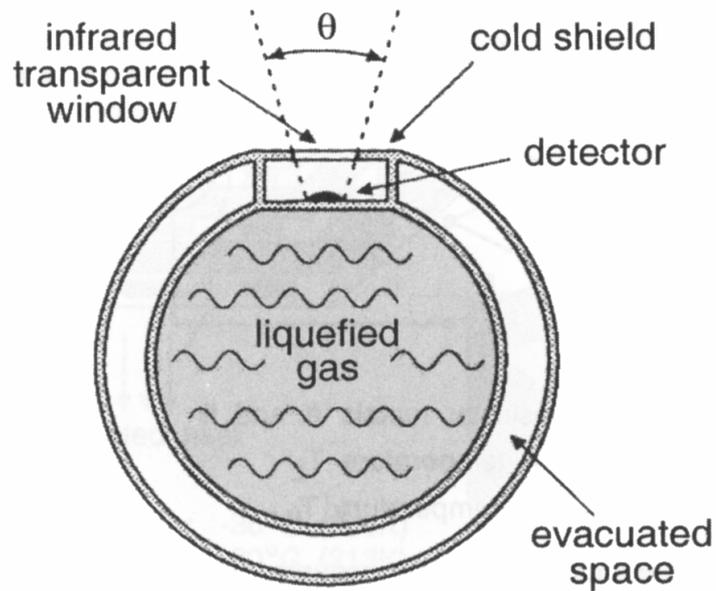


Figura 8.4: Diagramma di un dewar [9].

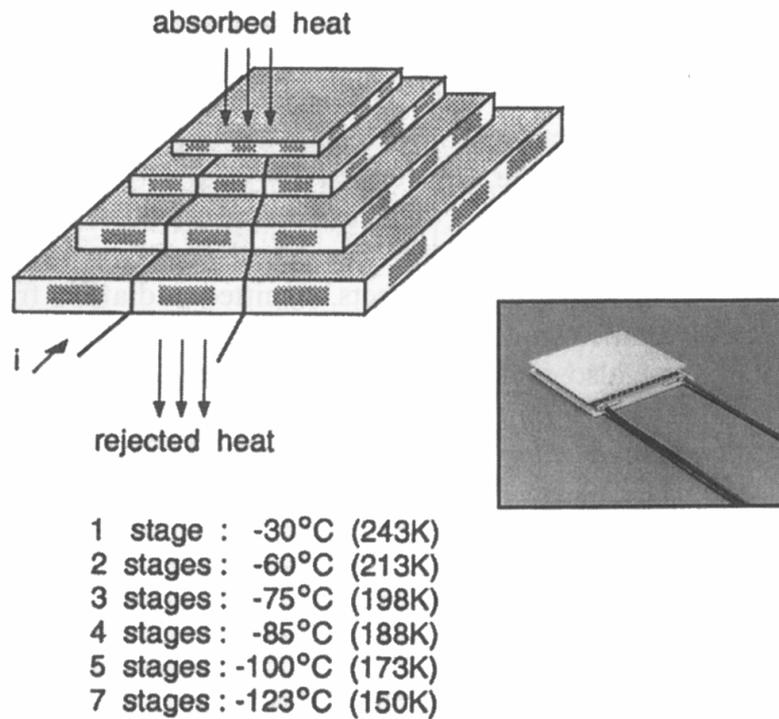


Figura 8.5: Raffreddatore Peltier a più stadi [9]

9 Selezione di una banda di lavoro

Poiché l'atmosfera non ha trasmissività perfettamente piatta nello spettro infrarosso (vedi Figura 12.2a), le lunghezze d'onda di lavoro dovranno essere scelte in base all'applicazione. In generale la banda di interesse va da 0.8 a 20 mm, ma questo non vuol dire che le fasce superiori non siano utilizzate, solo che sono in genere riservate ad applicazioni molto particolari. Il criterio di scelta deve tener conto della distanza di rilevazione, se si opera all'aperto o al chiuso, della temperatura e dell'emissività del corpo. Ricordando la legge di Planck, un corpo ad elevata temperatura emetterà a lunghezze d'onda minori, mentre oggetti a temperatura ambiente emettono a lunghezze d'onda maggiori; a temperatura ambiente (300 K) il picco di emissione si ha intorno ai 10 mm. Le lunghezze d'onda maggiori sono da preferire in osservazioni all'aperto, dove i segnali sono meno affetti dalla radiazione solare. Per distanze di pochi metri in assenza di nebbia o pioggia, l'assorbimento atmosferico ha un effetto minore.

L'emissività spettrale riveste grande importanza: in Figura 15.1 sono riportate le curve per materiali comuni ed è anche segnalata la banda di maggior interesse per ciascuno di solito utilizzata. È interessante notare come le superfici metalliche lisce abbiano una emissività inferiore a 0.2, per cui non è possibile osservarle direttamente poiché riflettono più di quanto emettano.

Sebbene non possano essere dettate delle regole generali, le bande di maggior utilità sono quella compresa tra i 3 ai 5 mm e quella dagli 8 ai 12 mm perché ricoprono le fasce di maggior trasmissività dell'atmosfera. La maggior parte dei sensori per infrarosso è progettata in modo specifico per queste regioni, mentre il vicino infrarosso (NI) è ancora territorio dei classici rivelatori in silicio (da 0.8 a 1.1 mm).

La scelta della banda non è banale anche perché i rivelatori possono avere prestazioni (detettività) molto diverse tra loro, ma in bande differenti. Le applicazioni più delicate (in genere militari) possono beneficiare di misure in due o più bande, con relativo incremento di costi e complessità del sistema [8, 9, 14].

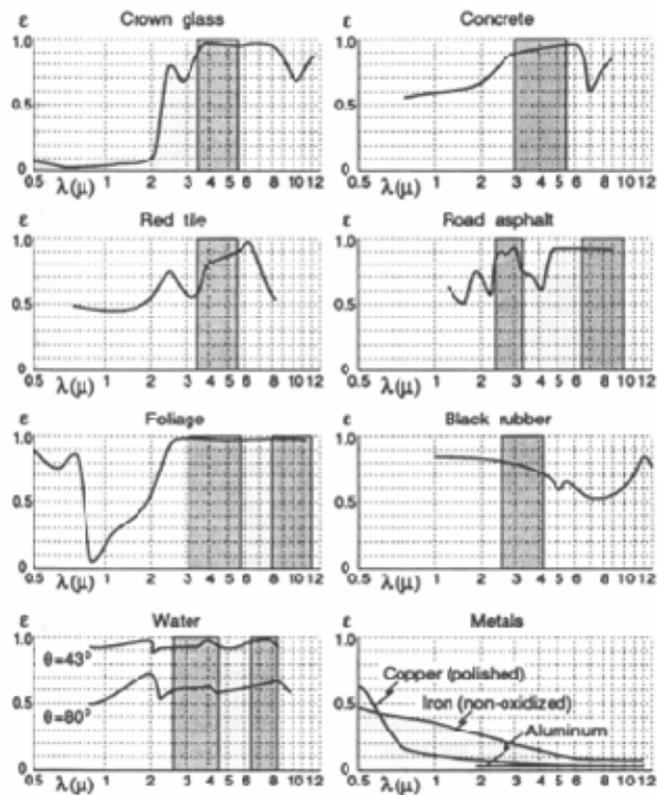


Figura 9.1: Curva di emissività spettrale per vari materiali [9].

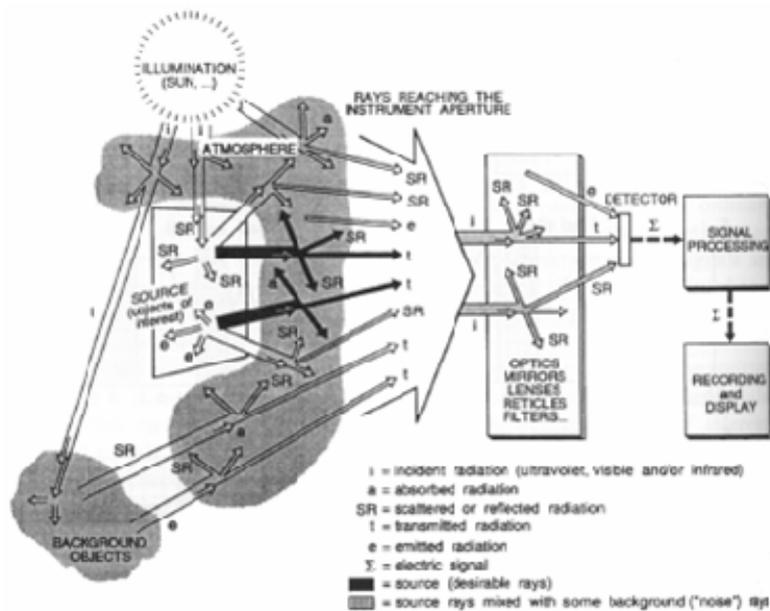


Figura 9.2: Configurazione radiometrica generica [9].

10 Misure radiometriche

La radiometria è legata alla misura dell'energia elettromagnetica radiata. Non si vuole qui entrare nel dettaglio dell'argomento, ma solo far notare un particolare che può risultare curioso. Al contrario di molte misure comuni nel campo dell'elettronica quali quelle di frequenza, tensione, resistenza, ecc., nelle quali si raggiungono accuratezze dell'ordine delle parti per milione od anche più, nelle misure radiometriche nell'infrarosso una frazione del punto percentuale, od anche qualche punto percentuale, è già un buon risultato. Poche sono le eccezioni, e tutte su esperimenti in laboratorio. Diversi fattori determinano queste deludenti prestazioni: le grandi distanze rispetto alla lunghezza d'onda; gli elevati intervalli di tempo rispetto alla frequenza della radiazione; la dispersione della radiazione in tutte le direzioni dello spazio; le forti variazioni della potenza radiata dipendentemente dalla lunghezza d'onda, dalla posizione, direzione e polarizzazione.

Inoltre si deve ricordare che a queste lunghezze d'onda i fotoni hanno un'energia minore di quelli nel visibile ($E_\lambda = \frac{hc}{\lambda}$) e l'ordine di grandezza della radiazione è spesso equivalente a quello

dell'ambiente circostante. La Figura 9.2 riassume graficamente tutte le sorgenti indesiderate di energia che si possono presentare in una tipica applicazione.

Ecco perché è complesso passare dalle misure qualitative a quelle quantitative con una camera per infrarossi, anche se con riferimento interno, come avviene nei radiometri.

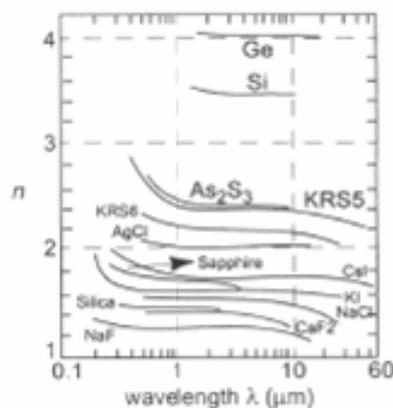


Figura 10.1: Effetti della lunghezza d'onda sull'indice di rifrazione n di alcuni comuni materiali ottici [8]

11 Ottica nell'infrarosso

Come la luce visibile, anche l'infrarosso segue le equazioni di Maxwell e sono quindi valide le leggi di Snell e tutte le regole dell'ottica gaussiana, che ci permettono di costruire lenti, prismi, specchi, ecc. C'è un particolare importante da tenere in considerazione: l'indice di rifrazione dei materiali cambia con la lunghezza d'onda (Figura 10.1), quindi non si può usare il visibile per allineare un sistema ottico nell'infrarosso senza commettere errori.

Ci soffermiamo in particolare sui materiali usati nell'ottica infrarossa (Figura 11.1). Le proprietà principali che determinano se un materiale è più o meno adatto alla fabbricazione di elementi ottici per l'infrarosso sono: la durezza, la solubilità nell'acqua, la temperatura di fusione, la conducibilità termica e l'espansione termica.

La solubilità nell'acqua ci informa se il materiale può essere posto a contatto con l'acqua o col vapore senza pericolo di danneggiamento. Può sembrare una proprietà insolita, ma, per esempio, il cloruro di sodio (NaCl) ha un'ottima trasmissività da 0.3 a 30 μm . Non può però essere usato per costruire lenti senza essere rivestito con un altro materiale insolubile.

La durezza è importante per sapere se un dato materiale è resistente agli urti, poco soggetto a graffi e pulibile con poche precauzioni. Una durezza eccessiva determina, d'altro canto, maggiori difficoltà di lavorazione.

Un'alta temperatura di fusione è necessaria per gli elementi ottici che debbano essere esposti ad ambienti di lavoro estremi (fornaci, ad esempio). L'alta conducibilità termica permette un più semplice raffreddamento forzato di questi elementi.

L'espansione termica detta i limiti meccanici del sistema, onde prevenire disallineamenti dovuti ad eccessiva espansione termica.

Data la notevole espansione nello spettro elettromagnetico dell'infrarosso, molti materiali possono essere al tempo stesso trasparenti in una banda e non in un'altra (Figura 11.3 e Figura 11.4). Così anche per la riflessione, come in Figura 11.2, dove è anche presentata un'immagine elaborata per rivelare maggiormente la figura riflessa nella banda 2 – 5 mm. Gli specchi sono spesso realizzati con metalli, come nel visibile [8–12].

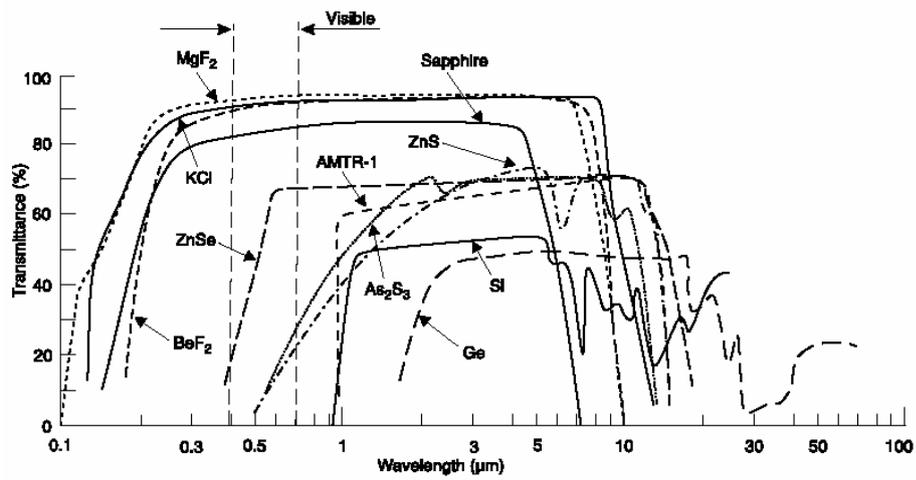


Figura 11.1: Trasmittività di alcuni materiali ottici nell'infrarosso [12, 13]

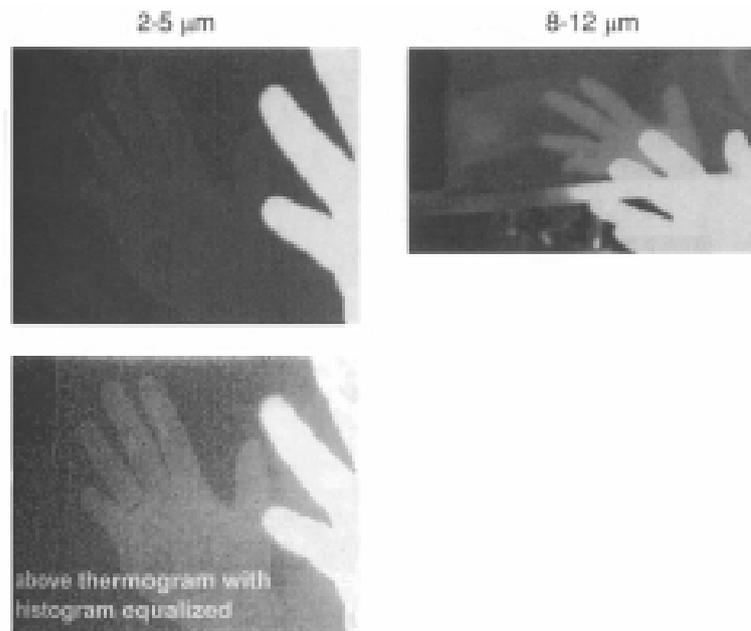


Figura 11.2: Riflessione su di un pannello di vetro a due differenti lunghezze d'onda [9].

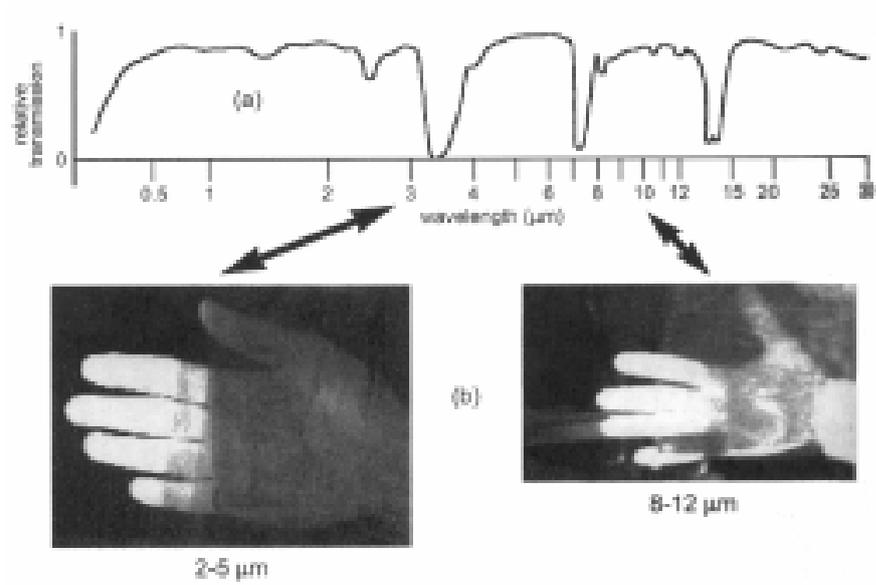


Figura 11.3: (a) Proprietà trasmissive del polietilene; (b) esperimenti di visione in trasparenza nelle bande da 2 a 5 e da 8 a 12 mm [9].

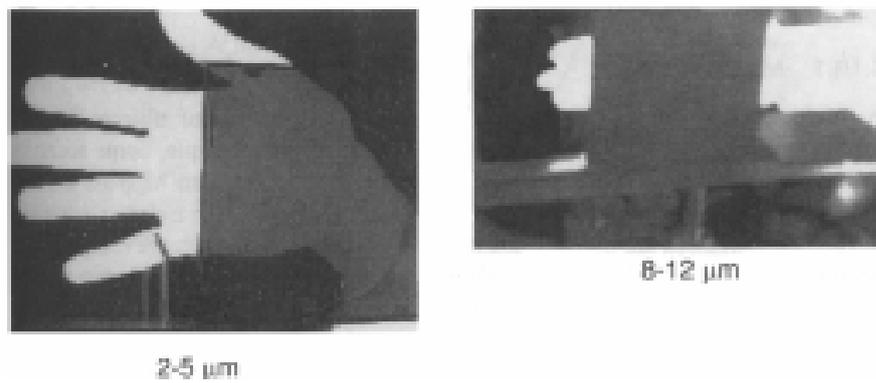


Figura 11.4: Esperimento di visione attraverso il contenitore in acrilico di un CD [9].



Figura 11.5: Il problema della riflessione termica: l'immagine termica dell'operatore dietro la telecamera è riflessa da un foglio di alluminio [9].

12 Materiali con bassa emissività

I materiali con bassa emissività rappresentano un problema per l'analisi tramite termografia infrarossa. Questo è il caso di materiali con alta riflettività superficiale, come i pannelli metallici lisci. In tal caso l'emissività è inferiore al 5% del valore associabile al corpo nero e, di conseguenza, le immagini che si ottengono sono di scarsa utilità. Se la superficie è sporca, o ossidata (le superfici ossidate esibiscono un'alta emissività), appaiono nell'immagine dei punti caldi, molto evidenti, che potrebbero esser scambiati per zone danneggiate.

Infine le superfici metalliche introducono problemi di riflessioni parassite di altri corpi caldi che circondano il campione sotto esame, complicando ulteriormente l'interpretazione delle immagini termografiche. Un caso estremo è riportato in Figura 11.5, dove una camera ad infrarossi è puntata direttamente su di un foglio di alluminio: invece di rivelare una distribuzione uniforme di temperatura, l'immagine infrarossa rivela le isoterme dell'immagine riflessa dell'operatore. Anche l'angolo di osservazione può portare a cambiamenti nell'immagine rivelata: per materiali nonmetallici l'emissività è circa costante anche per angoli di osservazione diversi da quello normale, mentre per i metalli non è così (Figura 12.1).

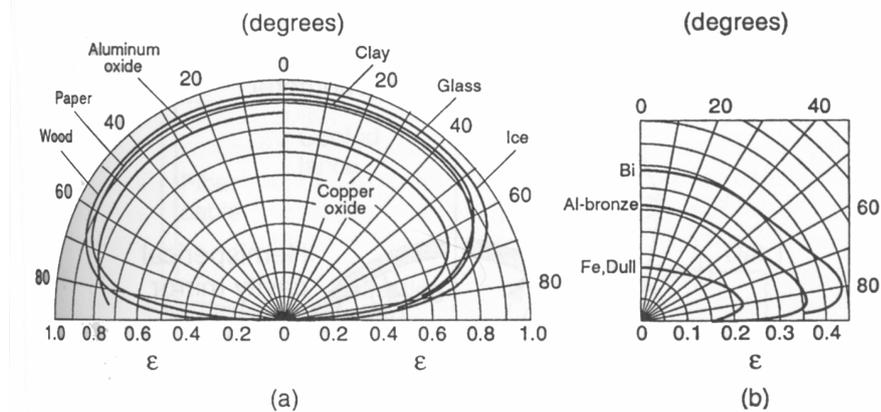


Figura 12.1: Diagramma polare dell'emissività infrarossa di materiali (a) nonmetallici e (b) metallici [9].

Alcune soluzioni adottate per risolvere questo problema sono:

12.1 Blackpainting

Consiste nel ricoprire la superficie riflettente con una pittura “nera” ad alta emissività, in modo da ridurre l’interferenza dei corpi circostanti. Lo strato applicato deve essere costante e deve poter essere rimosso; questo rallenta molto il tempo di ispezione e non è certo agevole. La pittura deve essere ad alta emissività, ma questo non significa che debba essere per forza nera nel visibile: esistono coloranti ben adatti allo scopo, ma che possono essere impiegati anche per la comune verniciatura qualora non si desideri rimuovere la verniciatura stessa.

12.2 Trasferimento termico d’immagine

Il principio è quello di portare un materiale ad elevata emissività a contatto con la superficie riflettente da ispezionare. Il materiale ad elevata emissività “preleva” la distribuzione di temperatura dall’oggetto e viene osservato tramite camera per formare l’immagine. Tre schematizzazioni di impiego di questa tecnica sono riportate in Figura 12.2, Figura 12.3 e Figura 12.4.

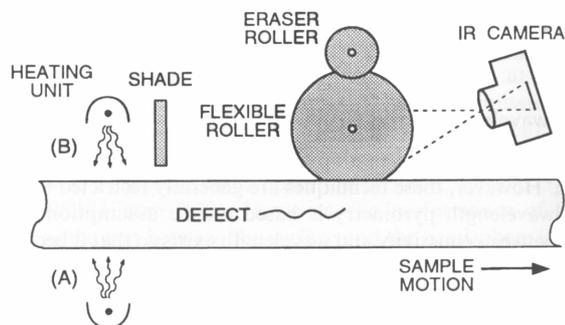


Figura 12.2: Trasferimento termico d’immagine [9].

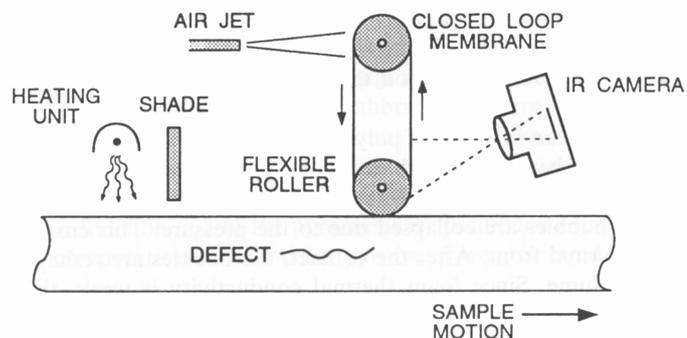


Figura 12.3: Trasferimento termico d’immagine [9].

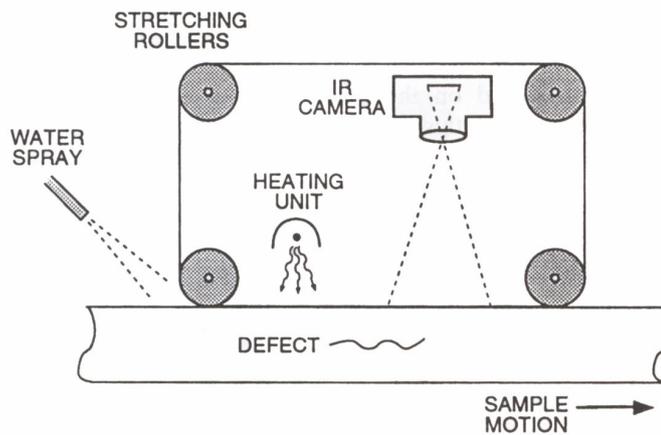


Figura 12.4: Trasferimento termico d'immagine [9].

12.3 Alcuni esempi

12.3.1 Termografia passiva

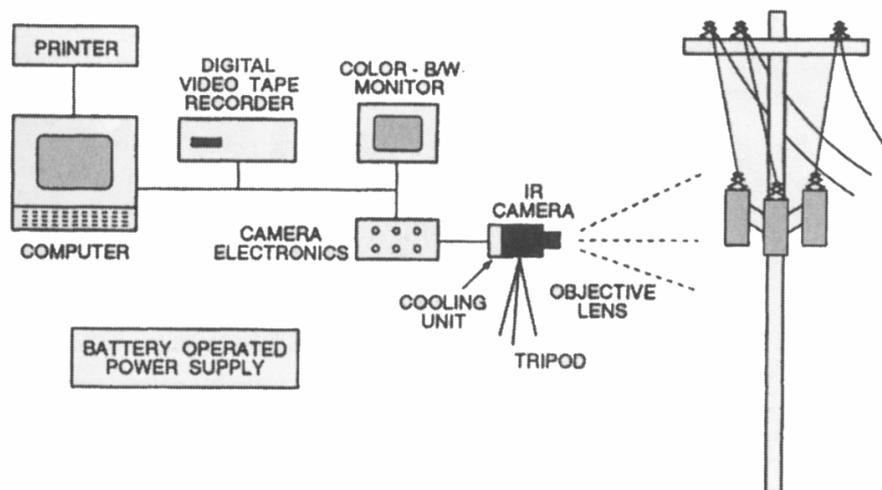


Figura 12.5 Tipica configurazione per la termografia passiva [9].

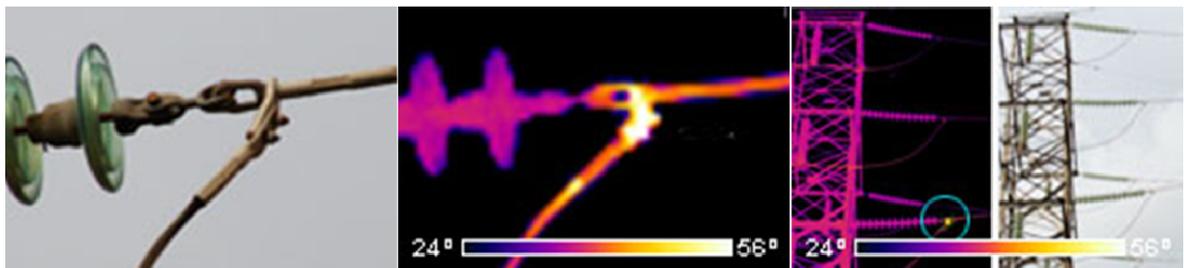


Figura 12.6: Ispezione a distanza di impianti elettrici; un collegamento difettoso su una linea di distribuzione appare chiaramente come un punto caldo nell'immagine termografica [15]

12.3.2 Termografia attiva

Si può effettuare in trasmissione, se la sorgente è dal lato opposto del rivelatore, o in riflessione, se sorgente e rivelatore sono dallo stesso lato dell'oggetto. In trasmissione si possono osservare oggetti più spessi, ma l'informazione sulla profondità è persa e la risoluzione è minore; inoltre non è utilizzabile con strutture troppo complesse. In riflessione si ha maggiore risoluzione, ma l'oggetto deve essere poco spesso.

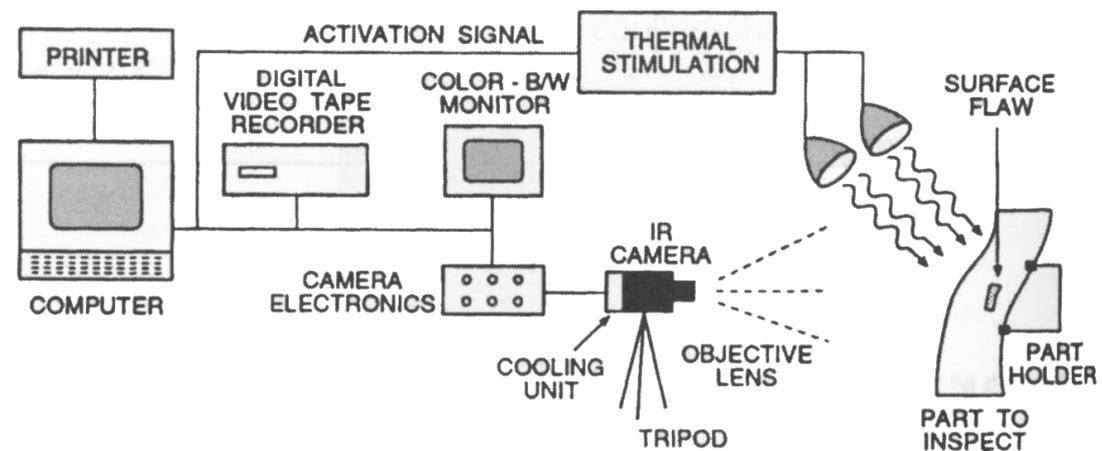


Figura 12.7 Tipica configurazione per la termografia attiva [9].

12.3.3 Termografia pulsata

Come detto consiste nel riscaldare l'oggetto sotto esame e nell'osservare l'andamento della sua temperatura superficiale nel tempo. La presenza di difetti riduce il tasso di diffusione termico, cosicché, quando si osserva la temperatura superficiale, i difetti appaiono come zone a temperatura diversa da quella circostante, una volta che siano raggiunti dal fronte d'onda termico. Di conseguenza i difetti più profondi sono osservati dopo e con contrasto ridotto (Figura 12.8). Il tempo di osservazione t è funzione (in prima approssimazione) del quadrato della profondità z e la perdita di contrasto c è proporzionale al cubo della profondità z :

$$t \approx \frac{z^2}{\alpha} \text{ e } c \approx \frac{1}{z^3} \quad (12.1)$$

dove α è la diffusività termica del materiale.

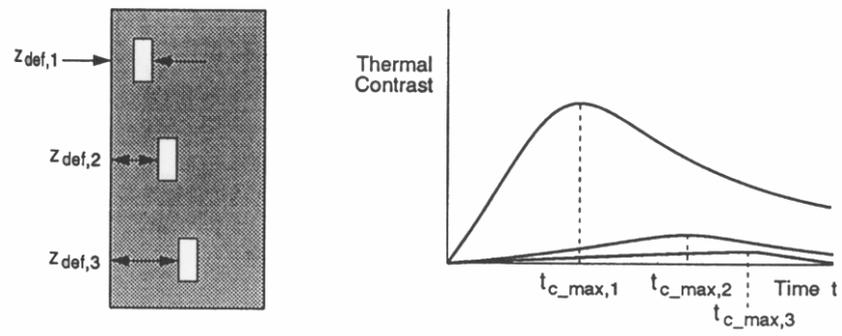


Figura 12.8 Occorrenza del tempo di massimo contrasto come funzione della profondità dei difetti [9].

13 Attività sperimentale

La regolazione della temperatura umana è basata su un sistema fisiologico che può essere descritto come un sistema di feedback con sensori nel nucleo del corpo e della pelle e effettori sotto forma di flusso sanguigno cutaneo (vasocostrizione e dilatazione), attività metabolica (brividi), Pilo-erectio e sudorazione [4]. La pelle è infatti un materiale intelligente in grado di rilevare la pressione, il dolore, la temperatura e quindi in grado di reagire a qualsiasi stimolo ambientale. La pelle genera grandi quantità di sudore per raffreddare il corpo quando fa caldo, o stimola la circolazione del sangue quando fa freddo, o cambia colore quando esposta alla luce solare. Il corpo umano è un motore automatico di termoregolazione. Il corpo produce con il metabolismo del cibo e l'attività muscolare continuamente calore, che dissipa attraverso il sudore, CO_2 e H_2O . L'acqua con la sua grande entalpia di evaporazione, contribuisce così al bilancio energetico e al mantenimento di una temperatura costante. Questo sistema di per sé fornisce una certa capacità di adattamento ad ambienti diversi. Le persone indossano indumenti, vivono in case che sono dotate di riscaldamento attivo e sistemi di raffreddamento per espandere il loro habitat originale oltre i limiti fisiologici. L'abbigliamento è un'importante interfaccia tra l'uomo e l'ambiente. L'effetto dell'abbigliamento sulla termoregolazione dipende in primo luogo dai materiali tessili utilizzati. Il Comfort dell'abbigliamento è determinato da un certo numero di proprietà dell'abbigliamento che influenzano le condizioni termiche della pelle. La temperatura e la sensazione tattile della pelle (ad esempio indumenti umidi sticky) sono i principali segnali che vengono inviati al cervello e portano una sensazione generale di benessere o malessere. Nuove funzioni sono richieste ai capi di abbigliamento moderno: comfort, durata, la facilità di pulizia, funzionalità ottimizzate per applicazioni specifiche (indumenti da lavoro, abbigliamento sportivo, abbigliamento medico ...). Nel caso della industria tessile, gli ingegneri dei materiali e gli stilisti hanno guardato la natura come fonte di ispirazione per creare abbigliamento tecnico, con elevati livelli di funzionalità ed eleganza. Partendo dall'osservazione dei mammiferi, il cui meccanismo di equilibrio termico si basa sulla traspirazione, sono stati creati tessuti funzionalizzati con materiali a cambiamento di fase (principalmente paraffine) (PCM), precedentemente microincapsulati in un guscio polimerico. Le fibre filate contengono migliaia di microsferiche e ciascuna di esse rappresenta un serbatoio di energia che può essere impiegata su richiesta per tamponare variazioni termiche. L'effetto di termoregolazione è noto soprattutto per l'abbigliamento tecnico indossato dai lavoratori che, per la loro attività sono costretti a passare da ambiente freddo ad ambiente caldo. La presenza di materiali a cambiamento di fase contribuisce a smorzare le oscillazioni termiche rendendo il tessuto più confortevole [16-18]. Nelle applicazioni

attuali della tecnologia PCM nel settore tessile, sono utilizzati esclusivamente gli idrocarburi cristallini alchilici. Gli idrocarburi alchilici non sono tossici, non sono corrosivi e non sono igroscopici. Al fine di ottenere l'intervallo di temperature in cui si desidera far avvenire il cambiamento di fase, possono essere mescolati tra loro idrocarburi differenti. I parametri chiave delle PCM microincapsulate sono le dimensioni delle particelle e la loro uniformità, il rapporto core-to-shell (con un contenuto PCM quanto più alto possibile), la stabilità termica e chimica, la resistenza all'azione meccanica. I materiali impiegati per realizzare il guscio per le microPCMs sono stati sintetizzati con polimeri diversi, come l'urea-formaldeide, reticolata con poliammide, melammina-formaldeide, poliuretano, melammina-urea-formaldeide [19-27]. Al fine di produrre tessuti che hanno maggiori proprietà termiche negli ultimi dieci anni sono stati proposti diversi metodi per incorporare microPCMs nelle strutture tessili. In questo lavoro, sono state aggiunte microPCMs al cuoio naturale. Al meglio delle nostre conoscenze, questo è il primo esempio di tecnica di termoregolazione applicata al cuoio naturale. Le microcapsule PCM sono state applicate sul substrato fibroso per mezzo di un legante polimerico. Le proprietà termoregolatrice dei campioni sono state valutate sia mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC), sia con l'impiego della termocamera ad infrarossi (TIR), mediante una strumentazione appositamente realizzata in laboratorio; le proprietà meccaniche e di permeabilità sono state analizzate e confrontate con quelle della pelle non trattata.

13.1 Materiali

Le pelli ovine con spessore $0,6\pm 0,1$ mm e le pelli bovine con spessore $0,4\pm 0,1$ mm sono state fornite dalla Carisma S.p.a. . Le microcapsule con temperatura di transizione a 18°C (Ty 65) sono state fornite dalla Frisby Technologies, Inc., mentre le microcapsule aventi temperatura di transizione di 28°C (MCPCM28) sono state fornite dalla Microtek Laboratories (U.S.A.). Il range del diametro delle microcapsule è compreso tra 5 e 40 μm .

Prodotti chimici impiegati nel processo di additivazione delle pelli mediante impregnazione:

Bioplen V6 (resina acrilica in soluzione – Biokimica S.p.A – Pisa), Baytan N (fungicida – Bayer), Cromitan B (Solfato di Cromo $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ – Basf).

Prodotti chimici impiegati nel processo di additivazione delle pelli mediante rivestimento:

Baygen Fondo Compatto AP (soluzione acquosa di resine poliuretaniche e acriliche), Baysin LN (etere alchilarilpoliglicolico preparato acquoso), Bayderm Profondo APV (dispersione poliuretanic).

13.2 Metodi per l'applicazione delle PCMs al pellame

In questo studio sono state eseguite due differenti procedure di additivazione delle pelli, il metodo per impregnazione e il metodo per rivestimento; i due metodi sono stati successivamente confrontati andando ad osservare la distribuzione delle PCM sulla superficie delle pelli.

Preparazione della soluzione contenente le PCM per l'impregnazione delle pelli

La soluzione impiegata per il bagno di concia è formata da acqua, acido formico, NH_3 , Baytan N, pigmenti, Cromitan B, Bioplen V6 e il 4, 20, 40% in peso di microPCMs rispetto al peso delle pelli da trattare. I campioni di pelle dopo essere stati immersi nella soluzione per 2h sono state lavate in acqua fredda.

Preparazione della soluzione contenente le PCM per il processo di rivestimento su pelli

Per la preparazione della soluzione impiegata nel processo di rivestimento il 4, 20, e il 40% in peso di microPCMs sono stati dispersi in una soluzione costituita da agenti poliuretanic e acrilici. La soluzione è stata completamente sparsa sui campioni di pelle, manualmente, mediante un rullo. Successivamente i campioni di pelle sono stati messi ad asciugare a temperatura ambiente.

13.3 Caratterizzazione

13.3.1 Caratterizzazione morfologica

La morfologia dei campioni di pelle trattati con le microcapsule è stata osservata mediante microscopia elettronica SEM (Philips XL 20 Series) al fine di osservare l'omogenea dispersione delle microcapsule sul substrato (i campioni di pelle trattati con le microcapsule vengono preventivamente metallizzati con un sottile film d'oro).

13.3.2 Caratterizzazione Termica

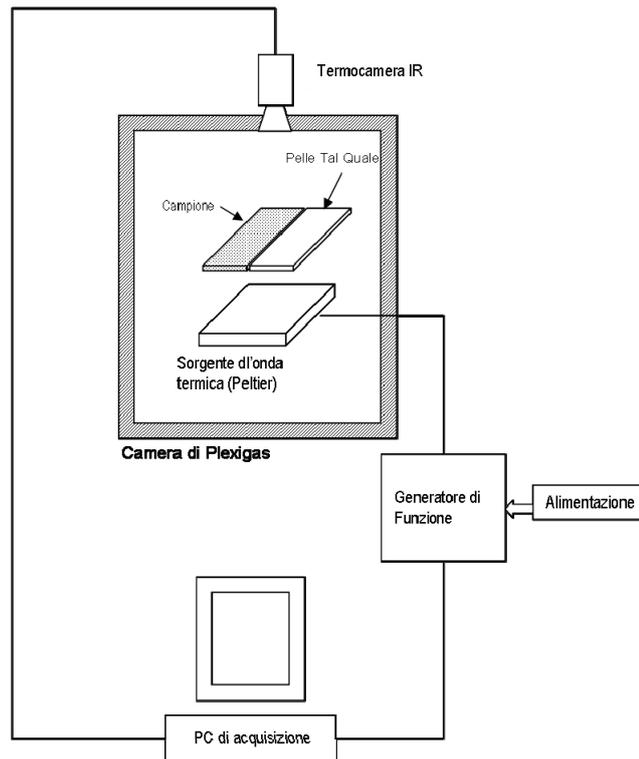
Analisi DSC

La capacità termica dei campioni è stata misurata mediante un calorimetro differenziale a scansione (DSC, TA Instruments Q20 DSC). La velocità di riscaldamento e di raffreddamento è stata impostata a 10°C/min fino a 80°C.

Test per la valutazione delle proprietà termoregolanti

L'apparato sperimentale (schema 1) progettato per la valutazione dell'effetto termoregolanti è composto da:

- Cella ad effetto Peltier, per il condizionamento termico dei campioni;
- Camera in Plexiglass, per isolare i campioni dall'influenza termica dell'ambiente esterno;
- Generatore d'onda elettrica, costituito da controller PID (effettua un controllo sulla temperatura e induce l'inversione del relè) e da un invertitore di polarità, costituito da un dispositivo elettrico o elettrico meccanico che produce un'onda elettrica di forma sinusoidale.
- Termocamera a raggi infrarossi, per l'acquisizione delle immagini delle prestazioni termiche dei campioni.



Schema 13.1: Equipaggiamento sperimentale per la misurazione dell'effetto termoregolante

Cella di Peltier

La cella di Peltier è fondamentalmente una pompa di calore a stato solido dall'aspetto di una piastrina sottile con una superficie da cui il calore è assorbito, ed una da cui il calore è emesso. La direzione in cui il calore viene trasferito dipende dal verso della corrente continua applicata ai capi della piastrina stessa.

Una comune cella Peltier è formata da due materiali semiconduttori drogati di tipo N e di tipo P, collegati tra loro da una lamella di rame. Se si applica al tipo N una tensione positiva e al tipo P una tensione negativa, vedremo che la lamella superiore si raffredderà, mentre quella inferiore si riscalderà. Invertendo la tensione lo spostamento di energia termica verrà altresì invertito. In commercio esistono celle Peltier isolate e celle Peltier non isolate: le prime sono rivestite sotto e sopra da materiale ceramico e garantiscono rendimenti maggiori delle seconde.

Controllore PID

Il controllo Proporzionale-Integrativo-Derivativo, comunemente abbreviato come PID, è un sistema in retroazione negativa ampiamente impiegato nei sistemi di controllo. È il sistema di controllo in retroazione di gran lunga più comune nell'industria.

Il controllore acquisisce in ingresso un valore da un processo e lo confronta con un valore di riferimento. La differenza, il cosiddetto segnale di errore, viene quindi usata per determinare il valore della variabile di uscita del controllore, che è la variabile manipolabile del processo.

Invertitore di polarità

Un inverter è un apparato elettronico in grado di convertire corrente continua in corrente alternata eventualmente a tensione diversa, oppure una corrente alternata in un'altra di differente frequenza.

Il tipo più semplice di inverter consiste in un oscillatore che pilota un transistor, il quale genera un'onda quadra aprendo e chiudendo un circuito. L'onda è quindi applicata ad un trasformatore che fornisce all'uscita la tensione richiesta, arrotondando in qualche misura l'onda quadra.

Termocamera ad infrarossi

La distribuzione di temperatura dei campioni di pelle, additivati con microcapsule mediante processo di rivestimento, è stata valutata mediante una termocamera ad infrarossi (FLIR SYSTEMS, Thermo Vision™ A40 M Researcher), risoluzione termica di 0,08°C, tipo di sensore Focal Plane Array (FPA), microbolometro non raffreddato, campo spettrale da 7,5 a 13 μm, campo di misura della temperatura da -40°C a +2000°C, una frequenza di campionamento di 50 Hz e una risoluzione di 320x240 pixel. L'osservazione dei campioni è stata effettuata ad una distanza di 30cm alla temperatura di 25°C e ad una umidità relativa del 50%.

13.4 Permeabilità al vapor d'acqua (WVP)

La permeabilità al vapor d'acqua (WVP) è stata valutata, in accordo con norma ASTM D5052-00 "Standard Test Method for Permeability of Leather to Water Vapor", misurando la velocità con cui il vapore acqueo passa attraverso un campione di prova posto in una coppa di alluminio di circa 3 centimetri di diametro. Lo spessore dei campioni di pelle esaminati è di 600µm.

La norma prevede che la permeabilità al vapore acqueo sia misurata esponendo un lato del campione ad un ambiente caratterizzato da un alto tasso di umidità mentre il lato opposto del campione è esposto ad un ambiente secco. I campioni di pelle, quindi, sono stati posti sulle tazze di alluminio in cui sono stati preventivamente versati 8 ml di acqua distillata. Il sistema coppa – campione è stato poi posto in un essiccatore alla temperatura di 25°C. Il test è stato condotto per un tempo di 5 ore (fino al raggiungimento di un valore costante della velocità di evaporazione) e le tazze sono state pesate ogni ora.

La permeabilità al vapore acqueo è stata calcolata tramite la seguente equazione:

$$P = \frac{I}{(A \cdot T)} \quad 13.1$$

Dove:

P è il valore di permeabilità al vapore d'acqua (g cm⁻²h⁻¹), I (g) è la variazione di peso del sistema tazza–pelle, A è la superficie esposta del campione (cm²), T (h) è il tempo totale di esposizione trascorso dalla prima fino all'ultima pesata

13.5 Caratterizzazione delle proprietà meccaniche

La resistenza alla trazione e l'allungamento percentuale sono stati determinati utilizzando un dinamometro Instron modello 5564 con una velocità di traversa di 50mm/min; il modulo elastico, E, è stato calcolato dalla pendenza delle curve sforzo – deformazione.

La resistenza alla lacerazione è stata valutata in accordo con la norma ASTM D 4704 – 93 "Standard Test Method for Tearing Strength, Tongue Tear of Leather". Il test consente di determinare la forza necessaria per lacerare perpendicolarmente un campione di pelle avente la seguente geometria.

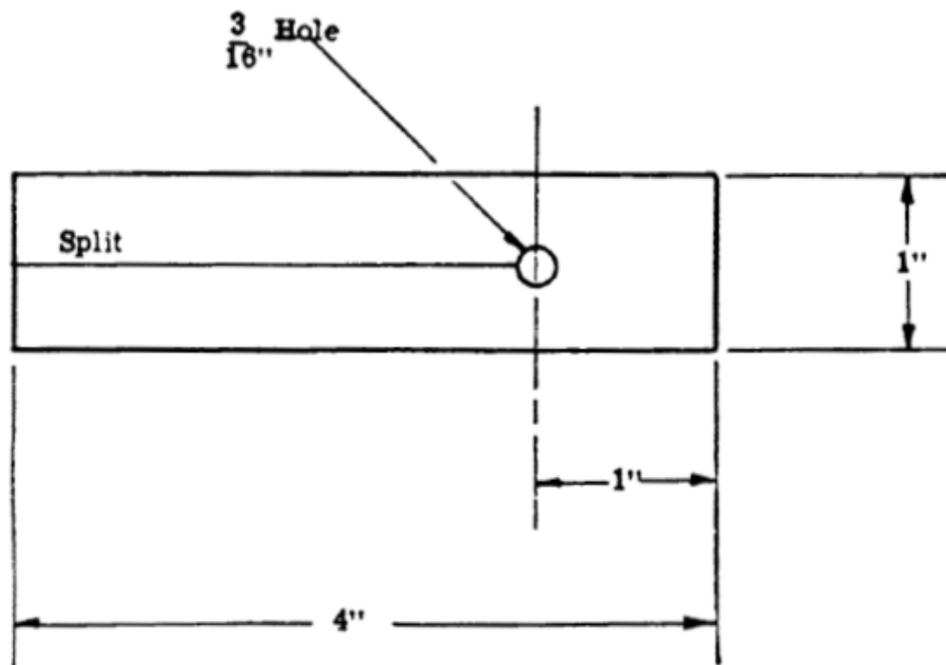


Figura 14.1: Geometria del campione per il test di resistenza alla lacerazione

I valori di resistenza ottenuti dai campioni analizzati sono stati normalizzati dividendo il carico massimo registrato durante il test di lacerazione per lo spessore del campione analizzato. L'unità di misura dei valori di resistenza a trazione è stata espressa secondo il SI in N/mm. La velocità di traversa è stata settata a 254mm/min. Ogni test è stato condotto su dieci campioni da cui si è ottenuto un valore medio della forza.

La resistenza all'abrasione è stata misurata mediante un abrasimento Taber 5135 a piattaforma rotante, in accordo con la norma ASTM D 7255 "Standard Test Method for Abrasion Resistance of Leather".

L'apparecchiatura di prova consiste di due smerigliatrici abrasive che ruotano attraverso il movimento di rotazione del campione di prova. Sono state utilizzate ruote abrasive CS17, con un diametro di 50 mm e 12 mm di spessore; le ruote sono costituite da una matrice gommosa in cui sono inglobate le particelle abrasive di carburo di tungsteno.

La prova di abrasione è stata eseguita sul lato opposto rispetto a quello sul quale son state additivate le microcapsule.

14 Risultati e Discussione

14.1 Osservazioni SEM

La Figura 1 mostra la superficie della pelle tal quale. La micrografia SEM della pelle trattata con il metodo per impregnazione (Figura 14.2) rivela che, a dispetto dell' utilizzo del 20% in peso di microcapsule nel bagno di concia, solo una minima quantità di PCM è presente sul campione. D'altra parte si può notare come mediante il metodo per rivestimento (Figura 14.3), una grande quantità di microcapsule aderisca alla pelle. Ciò si verifica perché la soluzione di copertura è completamente applicata sulla superficie del campione senza la necessità di ricorrere ad una ulteriore fase di lavaggio.

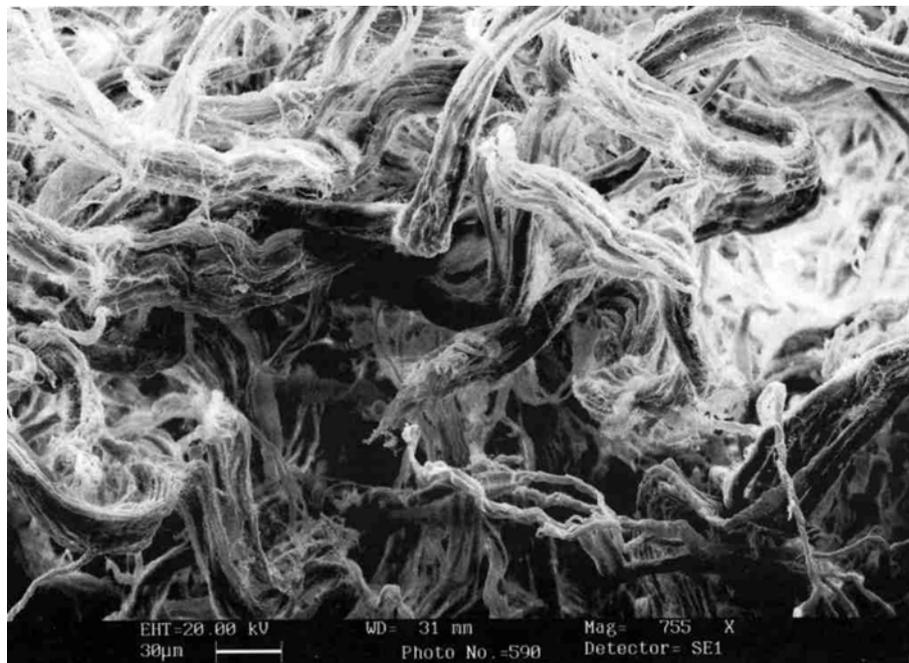


Figura 14.2: Micrografia SEM di un campione di pelle non additivato (ingrandimento 755X)

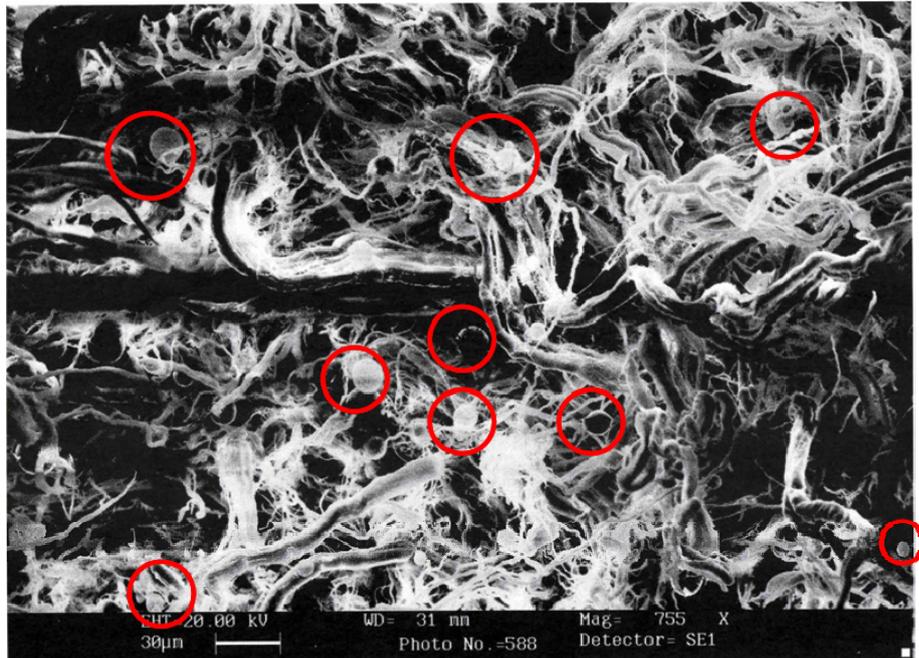


Figura 14.3: Micrografia SEM di un campione di pelle trattato mediante processo di impregnazione con il 20% di microPCMs (ingrandimento 755X)

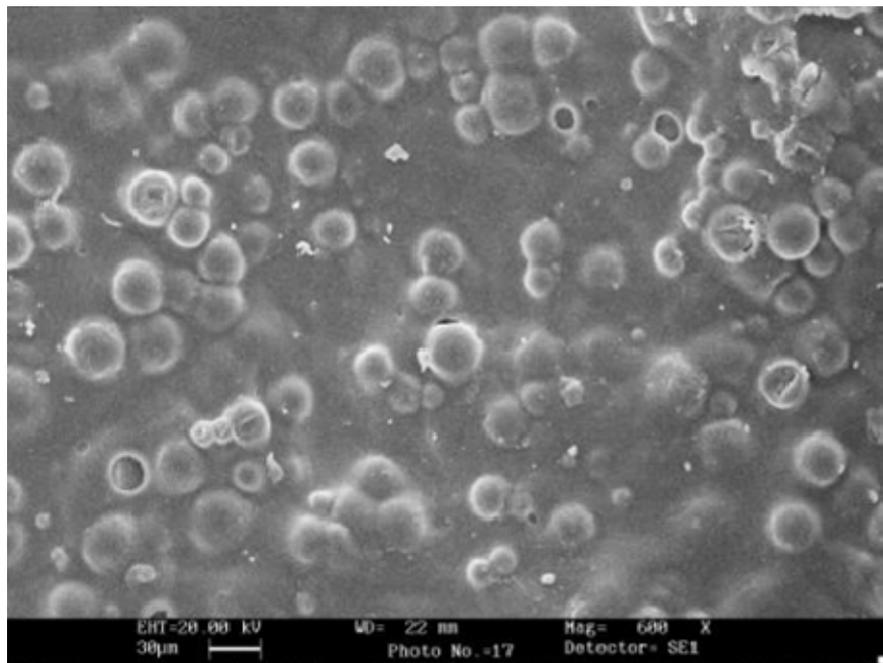


Figura 14.4: Micrografia SEM di un campione trattato mediante processo di coating con il 20% in peso di microPCMs (ingrandimento 600 X)

In realtà, il trasferimento di calore e di umidità attraverso le fibre di collagene del cuoio, dipende dal diametro delle microPCMs impiegate, dal metodo di additivazione di queste ultime ai campioni e dalla

loro percentuale in peso rispetto alla massa di pelle. Tutti questi fattori hanno una forte influenza sulle proprietà termiche della pelle. Come previsto, i campioni trattati col metodo per rivestimento mostrano prestazioni termiche superiori rispetto a quelli trattati con il metodo di impregnazione, ma la morfologia della superficie della pelle viene modificata a causa della presenza del legante e delle microcapsule, influenzando quindi le sue proprietà globali, come la permeabilità al vapore acqueo, l'elasticità e la morbidezza [28].

Al fine di bilanciare l'effetto termoregolatrice utile per dazio necessario e conservare qualità morbidezza della pelle, si è scelto di utilizzare il 4% in peso di microPCMs nella preparazione della soluzione adottata per l'additivazione mediante rivestimento.

14.2 Analisi DSC

Mediante analisi termica al DSC è stato possibile valutare le performances termiche in funzione del contenuto microPCMs per entrambe le temperature di transizione (18 °C e 28 °C). In Figura 14.5 e 14.6 sono riportate rispettivamente le prestazioni termiche dei campioni contenenti 20% in peso "Ty65" (temperatura di transizione 18 °C) e 20% in peso "MCPCM 28" (temperatura di transizione 28 °C). La capacità termica di entrambi i campioni non cambia quando il ciclo di riscaldamento/raffreddamento viene iterato.

All'aumentare del contenuto di microcapsule microPCMss dal 4% al 40% in peso, la capacità termica dei campioni aumenta come riportato nella tabella 14.1. La pelle non trattata non mostra alcuna transizione termica.

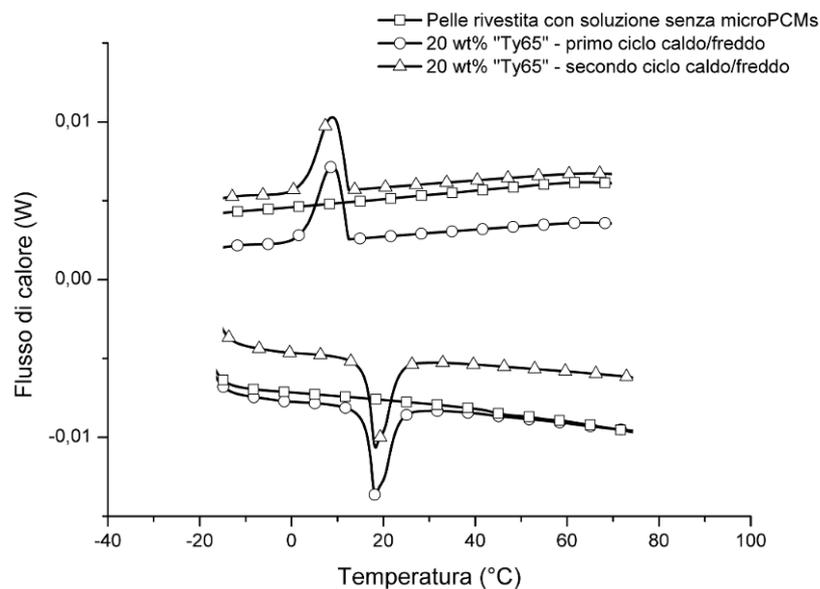


Figura 14.5: DSC di un campione di pelle additivato con il 20% in peso di MICROPCM Ty 65 in funzione dei cicli di riscaldamento e raffreddamento.

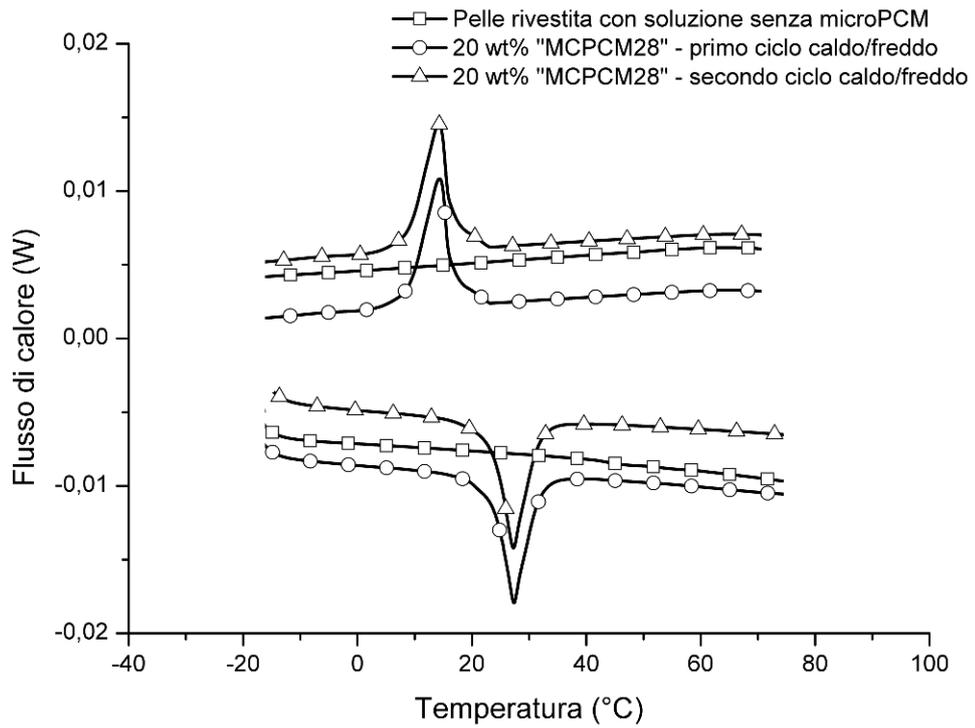


Figura 14.6: DSC di un campione di pelle additivato con il 20% in peso di MICROPCM 28 in funzione dei cicli di riscaldamento e raffreddamento.

Campione	ΔH (J/g)
Ty 65 – 4wt %	0,449
Ty 65 – 20wt %	8,17
Ty65 – 40wt %	18,0
MCPCM 28 – 4wt %	1,03
MCPCM 28 – 20wt %	12,8
MCPCM 28 - 40wt %	20,4

Tabella 14.1:Variazione della capacità termica come funzione della percentuale di microPCMs impiegate e del numero di cicli caldo/freddo

14.3 Valutazione delle prestazioni termoregolanti

Negli ultimi anni sono stati sviluppati diversi metodi di prova per la misurazione della capacità di regolazione della temperatura delle PCM nei tessuti [29–32]. La tecnica di indagine mediante Termografia ad Infrarossi è stata utilizzata con successo in diverse applicazioni, come il controllo dei difetti sub-superficiali e delle loro caratteristiche, l'identificazione delle proprietà termo-fisiche, l'individuazione di strutture nascoste e la valutazione dello spessore dei rivestimenti. I sistemi termografici ad infrarossi (IR) forniscono immagini che rappresentano le temperature di superficie (termogrammi), misurando l'entità della radiazione infrarossa emessa dalla superficie di un oggetto [28]. Per eseguire l'analisi della distribuzione della temperatura, può essere utilizzata una termo camera ad infrarossi che permette di rilevare la radiazione IR e di trasformare queste informazioni in un'immagine, dove ogni pixel corrisponde ad un valore di temperatura. Le moderne immagini IR riescono a mettere in evidenza una differenza di temperatura di superficie di soli 0,1°C o meno. Questa elevata sensibilità può agevolare la valutazione non distruttiva dei fenomeni termici, che si rivelano sotto forma di piccoli gradienti di temperatura.

La termografia ad infrarossi può essere utilizzata sia come uno strumento per una valutazione qualitativa del fenomeno termico sia come uno strumento per la valutazione quantitativa. Nel approccio attivo, si impiega una sorgente termica di eccitazione, modulata (lock-in) o ad impulsi, per provocare contrasti termici. La superficie in esame è riscaldata da onde termiche utilizzando una o più fonti di riscaldamento modulate. Il risultante regime transitorio termico sulla superficie è controllato mediante la telecamera termica [33]. Fondamentalmente il sistema termografico è accoppiato con una sorgente di onde termiche che operano in modo tale che una modulazione sinusoidale di temperatura sia generata da un segnale elettrico non lineare [34].

In questo lavoro il dispositivo di prova è stato progettato per valutare il tempo medio di riscaldamento (HTR), che può essere calcolato come [32]:

$$HTR = \frac{HT}{HC} \times 100\% \quad (14.1)$$

HT è il tempo medio di riscaldamento di ogni ciclo; HC è il tempo medio di ogni ciclo, come definito nella Figura 14.7, che riporta il tipico termogramma ottenuto confrontando il campione di riferimento (cuoio rivestito senza microPCMss) e quello ottenuto con 40 % in peso di microcapsule Ty65.

Il lato sinistro del picco è legato alla fase di riscaldamento, il lato destro è legato alla fase di raffreddamento. A circa 18 °C e 12,5 °C sul segnale del campione additivato si possono osservare due spalle, causate rispettivamente dal processo di fusione e di cristallizzazione di microPCMs. Queste transizioni sono responsabili del ritardo nella risposta termica delle pelli additivate, in quanto parte del calore generato viene utilizzato per fondere la paraffina all'interno delle microcapsule. Durante il ciclo di raffreddamento il calore di cristallizzazione viene restituito. Il fattore HTR può essere associato con la capacità dei sistemi termo-regolati di prolungare il tempo necessario per raggiungere una temperatura stabilita per mezzo del processo di fusione.

L'HC delle microPCMs aggiunte al cuoio è di circa 255, che è poco più grande di quello per la pelle trattata senza PCM (209). Quindi, l' HTR in presenza di microcapsule è del 42%, mentre è del 44% per il campione non contenente microPCMs. Probabilmente la struttura fibrosa della pelle è in grado di intrappolare l'aria calda all'interno della sua struttura a bassa densità riducendo così l'effetto termo-regolante dovuto alla fusione delle microcapsule. Il tempo di azione di microPCMs è limitato dal cambiamento di fase, perché una volta che la temperatura dei campioni di pelle additivati con le microcapsule supera l'intervallo di transizione delle paraffine, le PCM perdono la loro funzione di regolazione termica attiva.

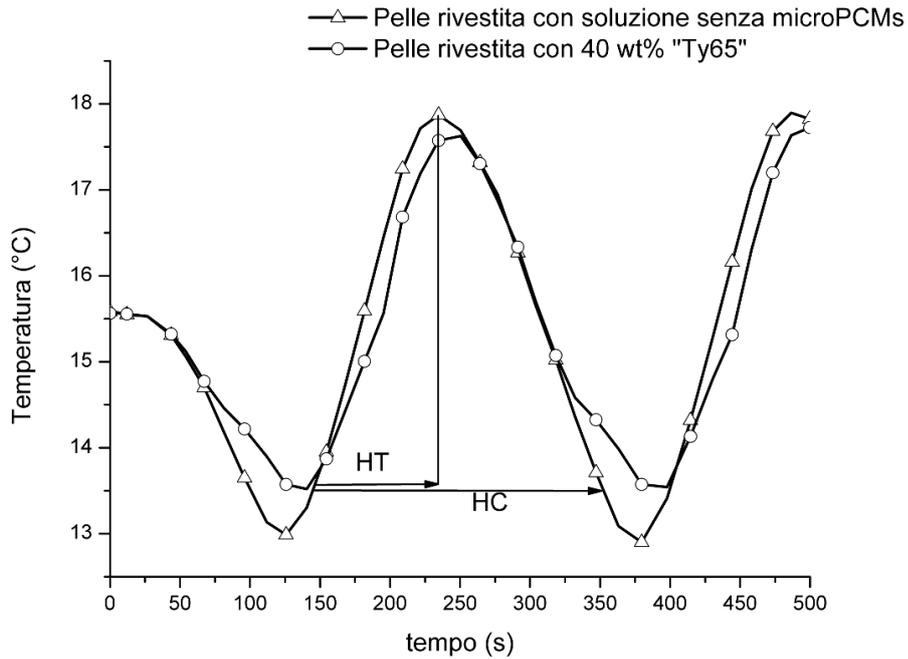


Figura 14.7: Termogramma nell'infrarosso di un campione di pelle senza MICROPCM e di un campione di pelle additivato con il 40% in peso di MICROPCM Ty65

La qualità dell'effetto termico causato dalla presenza delle microPCMs può essere valutato anche dalle immagini acquisite mediante la termocamera ad infrarossi, come mostrato in Figura 14.8.

Il campione di cuoio additivato con le microPCMs (riportato sul lato SX di ciascun frame), posto sulla superficie della cella di Peltier, è in grado di ritardare la risposta termica a differenza del campione senza PCM (riportato sul lato DX di ciascun frame), in quanto le microcapsule assorbono il calore durante il processo di fusione della paraffina [35].

L'intensità di temperatura in un termogramma può essere visualizzata con una scala di colori in cui ogni colore è legato a un intervallo di temperatura. Dal caldo al freddo i colori sono così suddivisi: bianco, rosso, giallo, verde e blu, in funzione delle impostazioni sperimentali fissate. In questo esperimento, l'immagine è stata settata per l'intervallo di temperature 7-19 °C.

Quando inizia il ciclo di raffreddamento/riscaldamento i campioni sono alla stessa temperatura (step 1) e mostrano entrambi un colore rosso ($T = 17 \text{ °C}$). Durante il ciclo di raffreddamento, il campione rivestito con PCM (lato SX) diventa verde, mentre la pelle non additivata (lato DX) è di colore azzurro (step 2). Simile differenza di colore indica che la temperatura del campione contenente PCM è superiore a quello della pelle non additivata. In questo processo, le PCM agiscono come un tampone termico rilasciando il calore immagazzinato durante la fusione e ritardando il raffreddamento della pelle.

Quando il ciclo di raffreddamento termina i campioni sono alla stessa temperatura, come confermato dal colore blu per entrambi (step 3, $T = 11\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Durante il ciclo di riscaldamento, il campione con le PCM è di colore verde, mentre la pelle non additivata è di colore giallo (step 4). Questa differenza di colore indica che la temperatura del campione con PCM è inferiore a quella della pelle non additivata, in quanto parte del calore disponibile è utilizzato per la fusione delle paraffine. Quando il ciclo di raffreddamento termina, i campioni raggiungono la stessa temperatura e il loro colore è rosso (step 5).

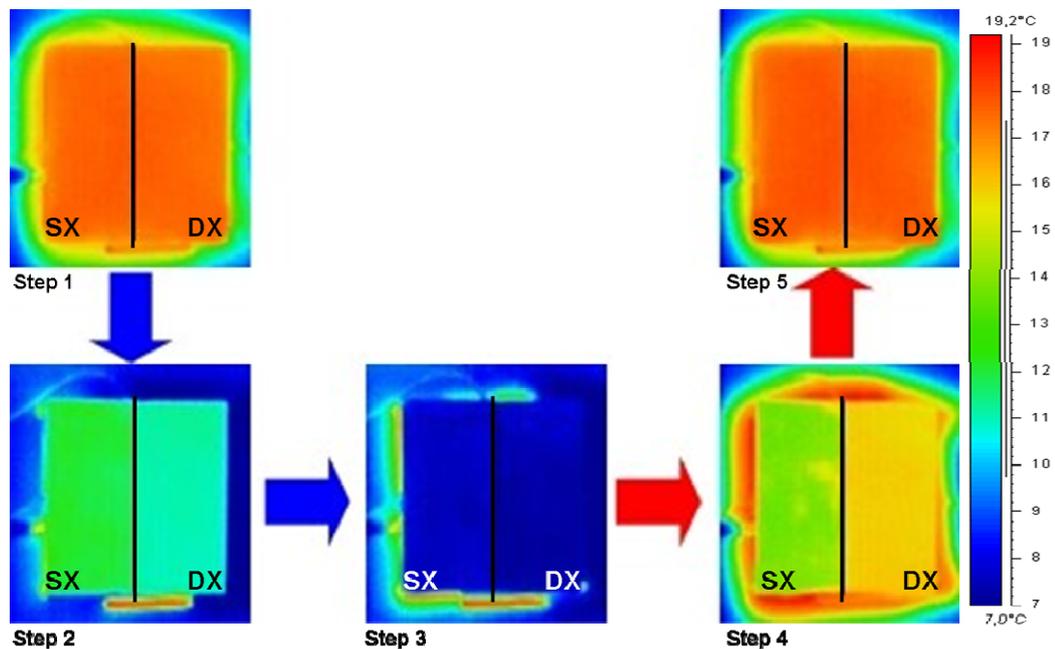


Figura 14.8: Immagini acquisite mediante termografia nell'infrarosso della pelle senza le MICROPCM (DX) e della pelle additivata con il 40% in peso di MICROPCM mediante processo di rivestimento (SX)

Con l'obiettivo di testare il comfort termico in condizioni di vita quotidiana, sono stati prodotti da Carisma SpA dei prototipi di giacca e scarpe in pelle, utilizzando cuoio additivato con 4% in peso di microcapsule Ty 65 (i prototipi sono stati chiamati "cold protective").

La valutazione della resistenza termica fornita dai vestiti è misurata con l' aiuto di soggetti umani o sui manichini riscaldati [36, 37], al fine di riprodurre le condizioni di utilizzo dei vestiti nella vita quotidiana. Il comportamento termico dei vestiti indossati è difficilmente quantificabile perché è un fenomeno dinamico influenzato da diversi fattori, come le caratteristiche termiche degli indumenti, la comodità dell' abbigliamento, il movimento del corpo, le condizioni termiche dell'ambiente circostante

e la resistenza all'aria degli indumenti. Quindi la valutazione dell'isolamento dei capi di abbigliamento deve essere effettuata in condizioni di riferimento.

In questo lavoro i valori dell'isolamento termico sono stati ottenuti con l'aiuto di un soggetto umano, che indossava la giacca in pelle (lato DX della Figura 14.9) e il prototipo "cold protective" con il 4% in peso di microPCMs Ty65 (lato SX della Figura 14.9) in un ambiente a temperatura controllata (temperatura della camera pari a 15°C). La temperatura standard del corpo umano è di circa 37°C. Quando il prototipo "cold protective" è in contatto con il corpo (spalle, nel caso specifico), il calore generato dal corpo non è totalmente dissipato attraverso la giacca nell'ambiente esterno. Questo effetto può essere qualitativamente visualizzato dalle differenze di colore delle immagini ottenute mediante Termografia IR. Tale differenza indica che una parte del calore in questione è utilizzato per promuovere il cambiamento di fase delle microcapsule. L'estensione della zona gialla, presente sulla giacca con le PCM, non è grande quanto quella della giacca non trattata. Il processo di fusione delle microcapsule dura circa 3 minuti, tempo in cui il calore rilasciato dalle microPCMs svolge un effetto "barriera" verso il freddo esterno. Come conseguenza l'utilizzatore del prototipo "cold protective" è tenuto più a lungo nella zona di comfort per tutta la durata del cambiamento di fase delle paraffine. Successivamente è stata valutata anche la capacità termica del prototipo "cold protective".

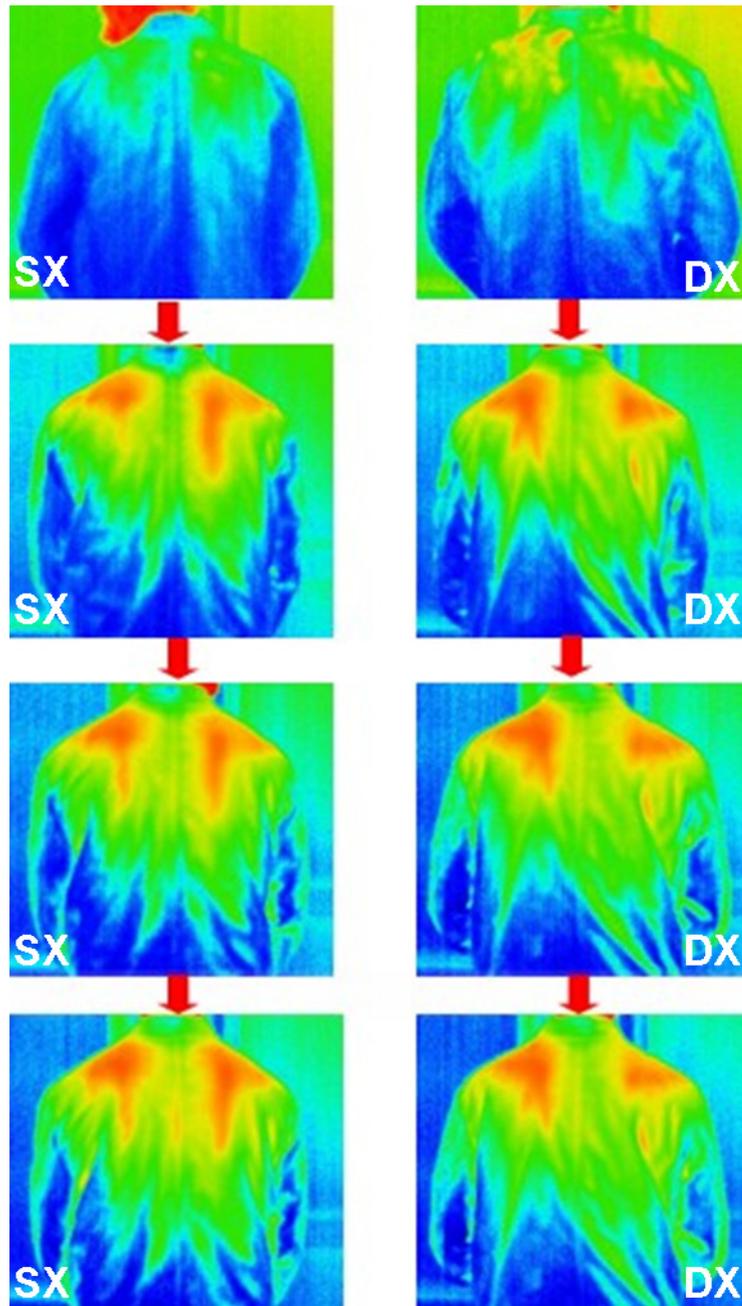


Figura 14.9: Immagine ottenuta mediante termografia nell'infrarosso del prototipo di giacca con le MICROPcM (SX) e del prototipo senza le MICROPcM (DX).

La capacità termica del campione contenente 4% in peso di microPCMs Ty65 è 0,449 J/g, il peso del campione è di circa 0,0117 g, quindi è possibile normalizzare il peso dell'energia assorbita ($5,25 \cdot 10^{-3}$ J). Poiché il cambiamento di fase solido-liquido avviene in 226 s, l'energia assorbita per secondo è $2,32 \cdot 10^{-5}$ W. L'area del campione analizzato al DSC è 0,196 cm²; la superficie del prototipo di giacca è di circa 9600 cm², quindi l'energia immagazzinata dalle microcapsule durante il processo di fusione è 1,14 W.

Per analizzare le proprietà termoregolanti del prototipo di scarpa, invece, si è scelto di effettuare un'analisi termografica inserendo due blocchi di alluminio, preventivamente raffreddati a $T=-18^{\circ}\text{C}$ all'interno delle calzature e di mantenere la temperatura dell'ambiente esterno a $T=30^{\circ}\text{C}$. La grande differenza di temperatura tra l'interno delle scarpe e l'ambiente esterno ha permesso di studiare la cinetica di raffreddamento e di riscaldamento del prototipo di scarpa.

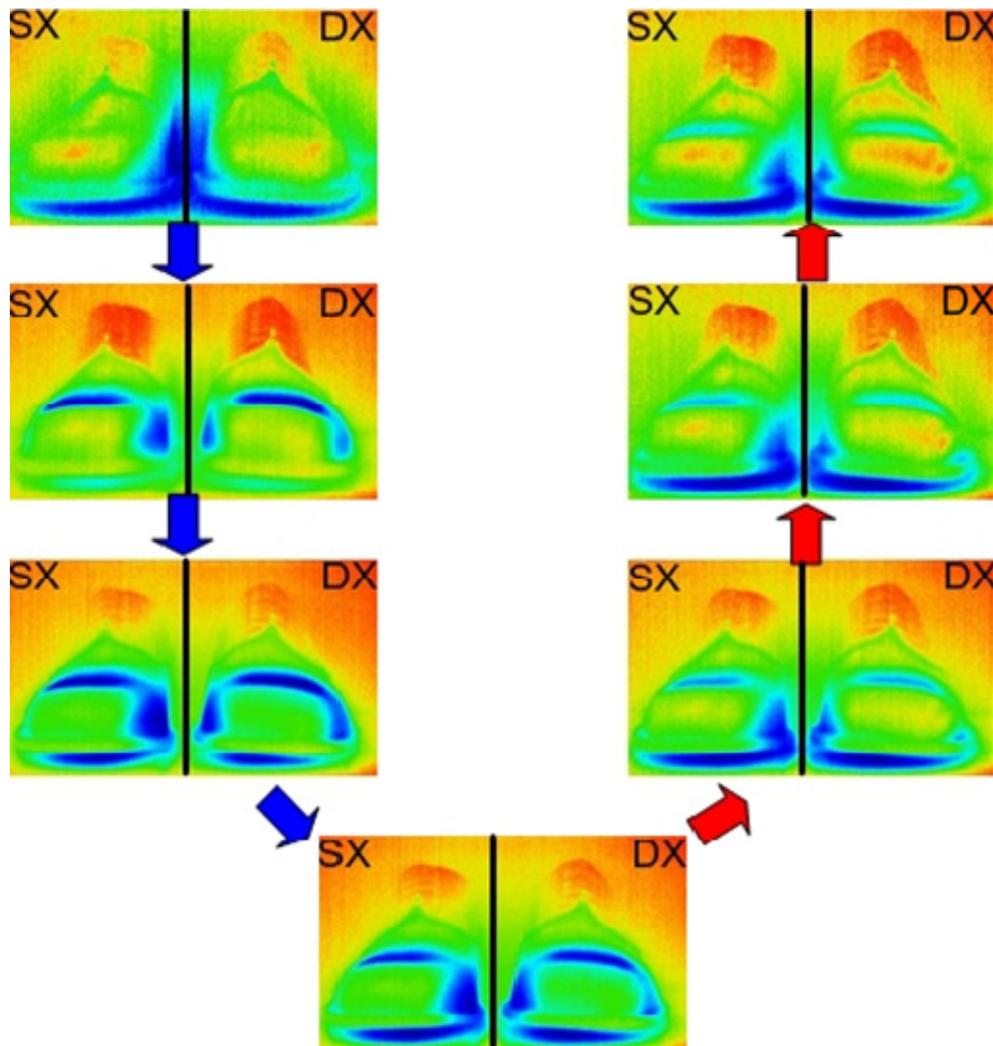


Figura 14.10: Immagini acquisite con la termocamera ad infrarossi: risposta del prototipo di scarpa additivato con MICROPCM (SX) e del prototipo di scarpa tal quale (DX). La prova è stata effettuata introducendo nelle scarpe due blocchi d'alluminio preventivamente portati a -18°C

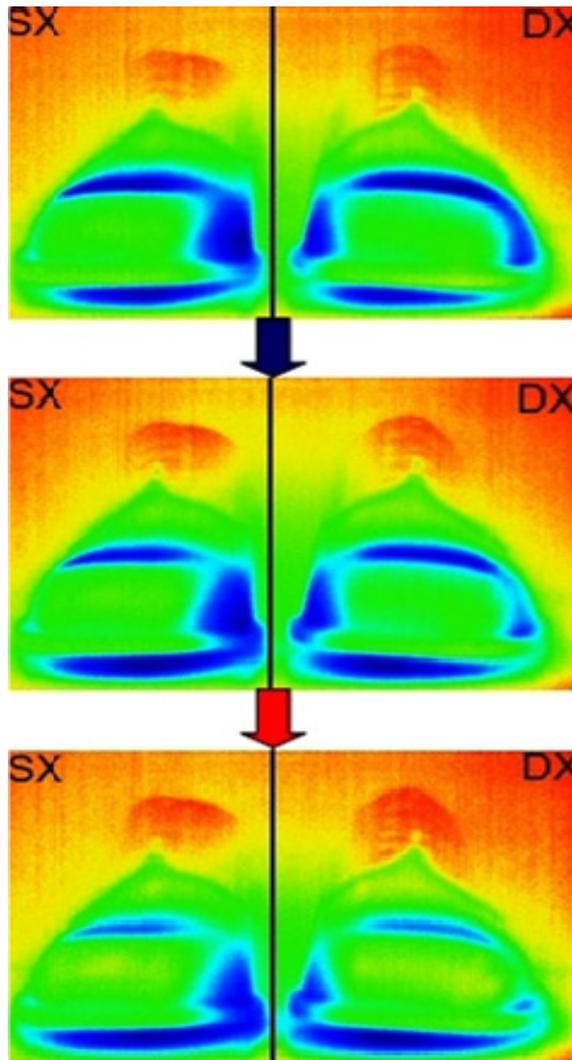


Figura 14.11: Particolare delle immagini acquisite con la termocamera ad infrarossi.

Come è possibile osservare dalle immagini (Figura 14.10 e 14.11) il prototipo di scarpa “cold protective” (SX) con le microcapsule raffredda più lentamente rispetto alla scarpa tradizionale (DX). Quando il prototipo di scarpa “cold protective” è in contatto con il blocco di alluminio, il calore necessario per riscaldare l’alluminio non è totalmente sottratto alla scarpa, ma parte del calore viene sottratto dalle microPCMs presenti nel prototipo che sono indotte a solidificare rilasciando calore latente. Questo effetto può essere qualitativamente visualizzato dalle differenze di colore delle immagini ottenute mediante Termografia IR. Tale differenza conferma che una parte del calore in questione è utilizzato per promuovere il cambiamento di fase delle microcapsule. L'estensione della zona verde, presente sulla punta del prototipo di scarpa, non è grande quanto quella presente sulla scarpa trattata con le PCM. Il processo di fusione delle microcapsule dura circa 5 minuti nei quali il calore rilasciato dalle microPCMs svolge un effetto “barriera” verso il freddo esterno.

Anche in questo caso, se immaginiamo che l'ambiente freddo sia quello esterno e che l'ambiente caldo da proteggere sia interno alla scarpa, si ha come conseguenza che l'utilizzatore del prototipo di scarpa "cold protective" è tenuto più a lungo nella zona di comfort per tutta la durata del cambiamento di fase delle paraffine. Successivamente è stata valutata anche la capacità termica del prototipo "cold protective". Nella fattispecie è possibile risalire all'energia termica scambiata dal prototipo di scarpa, facendo considerazioni analoghe a quelle fatte per il prototipo di giacca "cold protective", con l'unica differenza che, in questo caso, nella realizzazione della scarpa sono state utilizzate pelli additivate con microPCMs sia per la tomaia che per la fodera interna, raddoppiandone l'effetto termoregolante. L'energia rilasciata dalle microcapsule durante il processo di solidificazione della paraffina è, quindi, di 1,17 W.

In generale, l'efficienza degli effetti termici ottenuti dai tessuti dipende dall'accumulo di calore latente; dalla capacità di rilascio delle microPCMs in essi contenuti, dalla struttura del substrato tessile, (ad esempio dalla densità e dalle proprietà di resistenza al vapore acqueo), e dalla corrispondenza tra la temperatura di transizione e il range di temperature di applicazione. Di conseguenza, gli effetti termici possono essere migliorati in base alla applicazione finale utilizzando una apposita combinazione di tutti questi parametri.

Per quanto riguarda la durabilità dei prototipi "cold protective", è stato riscontrato che un lavaggio in acqua causa la dissoluzione del polimero d'ancoraggio delle microPCMs, però generalmente il lavaggio in acqua dei prodotti in pelle è sconsigliato. Evitare il lavaggio permette di prolungare la funzionalità delle microcapsule per un periodo di tempo significativo a seconda della cura che si ha della giacca e delle scarpe.

14.4 Proprietà meccaniche

Prove di trazione

La sensazione al tatto è una classificazione estremamente soggettiva, e in molti casi non accordo al tra i diversi selezionatori. Il modulo di Young è di norma utilizzato per la misurazione della morbidezza, ed esprime la resistenza della pelle sottoposta a una trazione. La morbidezza può essere determinata registrando il modulo di Young: più il modulo è elevato, più il materiale è rigido [38].

Uno svantaggio della procedura di additivazione delle microcapsule mediante rivestimento è l'incremento della rigidità della pelle causata dal legante.

Il comportamento a trazione dei campioni trattati mediante rivestimento contenenti il 4% in peso di PCM è stato misurato e riportato nella tabella 14.2. I risultati sperimentali mostrano un abbassamento del modulo di Young, suggerendo che gli additivi promuovono la sensazione di morbidezza della pelle. Inoltre, la resistenza alla trazione e l'allungamento a rottura dei campioni trattati non sono significativamente diversi da valori ottenuti per la pelle non trattata.

Campione	Modulo Elastico [MPa]	Massima resistenza a trazione [MPa]	Allungamento a rottura (%)
Pelle Tal Quale	46±10	26±8	91±13
Pelle rivestita con soluzione senza microPCMs	22±4	15±3	74±7
Pelle rivestita con 4wt% MCPMC28	25±7	19±7	106±5
Pelle rivestita con 4wt% Ty65	18±10	12±6	93±18
Pelle Calzatura rivestita con soluzione senza PCM	18,7±4	26,8±4	109±15
Pelle Calzatura 4wt% Ty65	48,9±2	32,6±3	97±5

Tabella 14.2: Proprietà meccaniche: modulo elastico, resistenza a trazione ed allungamento a rottura dei campioni trattati confrontati con le proprietà meccaniche della pelle Tal Quale.

Prove di lacerazione

Una proprietà importante richiesta per i prodotti in pelle è la capacità di resistere a strappi. Il comportamento alla lacerazione della pelle non trattata e dei campioni contenenti il 4% in peso di PCM sono elencati nella Tabella 14.3

Campione	Resistenza alla lacerazione [N]
Pelle Tal Quale	16±3
Pelle rivestita con soluzione senza microPCMs	11±2
Pelle rivestita con 4wt% MCPMC28	19±2
Pelle rivestita con 4wt% Ty65	12±1
Pelle Calzatura Tal Quale	39±1
Pelle Calzatura 4wt% Ty65	32±2

Tabella 14.3: Resistenza alla lacerazione dei campioni rispetto alla pelle Tal Quale

In generale, quanto più flessibile è la pelle, maggiore è la resistenza allo strappo. La flessibilità è un'indicazione della facilità di movimento delle fibre che previene la concentrazione degli stress [38]. I dati registrati indicano che il processo di rivestimento non causa nessun peggioramento sulle proprietà di resistenza allo strappo della pelle trattata. In valori di resistenza infatti sono simili per tutti i campioni.

Resistenza all'abrasione

La resistenza all'abrasione è la capacità di un materiale di resistere ad azione meccaniche come lo strofinare, il raschiare, o l'erosione, che tende progressivamente a rimuovere il materiale dal suo superficie. Tale capacità permette di mantenere l' originale aspetto del materiale e la sua struttura [39]. Nel nostro esperimento, il campione viene posto in rotazione alla velocità di 60 giri / min e dalla interazione con le smerigliatrici si ottiene l'azione abrasiva e il relativo tasso di abrasione. Al fine di aumentare l'azione abrasiva è stato applicato su ciascuna smerigliatrice un peso da 1000g. L'area danneggiata è costituita da una corona circolare. La valutazione dei risultati delle prove è realizzata tenendo conto della perdita di massa del campione ($\Delta w = mg$), dopo una prova di 1000 cicli.

La resistenza all'abrasione è stata studiata sui campioni additivati mediante il processo di rivestimento. Come si può desumere dai dati in tabella 4, il trattamento di additivazione mediante

rivestimento non provoca un peggioramento della resistenza all'abrasione rispetto a quella della pelle non trattata.

Campione	Resistenza all'abrasione $\Delta w/w$ [%]
Pelle Tal Quale	0,11±0,02
Pelle rivestita con soluzione senza microPCMs	0,121±0,002
Pelle rivestita con 4wt% MCPMC28	0,106±0,004
Pelle rivestita con 4wt% Ty65	0,11±0,01
Pelle Calzatura Tal Quale	0,004±0,001
Pelle Calzatura 4wt% Ty65	0,015±0,004

Tabella 14.4 Resistenza all'abrasione dei campioni e della pelle Tal Quale

14.5 Permeabilità al vapore acqueo

In Tabella 14.5 sono riportati i risultati di permeabilità al vapore dei campioni trattati con percentuali crescenti di microcapsule. Diversi fattori possono influenzare la permeabilità al vapore acqueo, come la struttura del substrato, lo spessore e le proprietà di superficie. Come dimostrato con l'osservazione SEM nella Figura 3, le microcapsule e il legante riempiono gli spazi tra le fibre di collagene ed influenzano la morfologia della superficie, aumentando lo spessore del materiale. Tali modifiche portano ad una leggera diminuzione della permeabilità al vapore acqueo del cuoio [40].

Samples	Permeabilità [g/cm²*h]
Pelle Tal Quale	7*10⁻⁴ ± 1*10⁻⁴
Pelle rivestita con soluzione senza microPCMs	3,1*10⁻⁴ ± 3*10⁻⁵
Pelle rivestita con 4wt% MPMC28	6*10⁻⁴ ± 2*10⁻⁴
Pelle rivestita con 4wt% Ty65	5*10⁻⁴ ± 2*10⁻⁴
Pelle rivestita con 20wt% MCPMC28	3,3*10⁻⁴ ± 6*10⁻⁵
Pelle rivestita con 20wt% Ty65	4*10⁻⁴ ± 2*10⁻⁴
Pelle rivestita con 40wt% MCPMC28	1,6*10⁻⁴ ± 3*10⁻⁵
Pelle rivestita con 40wt% Ty65	1,9*10⁻⁴ ± 7*10⁻⁵
Pelle Calzatura Tal Quale	7,1*10⁻⁴ ± 4*10⁻⁵
Pelle Calzatura 4wt% Ty65	7,1*10⁻⁴ ± 8*10⁻⁵

Tabella 14.5: Permeabilità al vapore acqueo dei campioni e della pelle Tal Quale

15 CONCLUSIONI

In questo lavoro è stata sviluppata una metodologia per l'additivazione mediante rivestimento di pelli naturali con microcapsule contenenti materiali a cambiamento di fase, al fine di conferire proprietà termoregolanti. Si è effettuata la caratterizzazione termica e meccanica dei campioni additivati. La risposta termica dei campioni e l'effetto di ritardo termico sono stati valutati utilizzando una attrezzatura sperimentale composta da una cella di Peltier collegata ad un generatore onda elettrica e una termocamera infrarossi per la registrazione delle immagini termiche.

Si è determinato il rapporto medio di riscaldamento (HTR), associato con la capacità termica del sistema di prolungare il tempo necessario per raggiungere una temperatura stabilita. La struttura fibrosa della pelle sembra limitare l'effetto termico di microcapsule a causa dell'aria intrappolata all'interno del cuoio.

Le proprietà di termoregolazione sono state valutate anche con un prototipo di giacca e un prototipo di scarpa realizzati con pelle contenente 4% in peso di microPCMs al fine di stimare la loro utilità. Il prototipo di giacca è in grado di rilasciare una quantità di energia pari a 1,4W, mentre il prototipo di scarpa è in grado di rilasciare una quantità di energia pari a 1,17W, quindi l'utilizzatore che si trovi ad indossare i prototipi "cold protective", nel momento del passaggio da un ambiente ad una

temperatura confortevole ad un ambiente freddo, avrà circa 3min nel caso del prototipo di giacca e circa 5min nel caso del prototipo di scarpa per potersi adattare in modo graduale alle nuove condizioni climatiche evitando, anche se per un periodo limitato di tempo e con un minimo effetto barriera, di provare quella sensazione di mancanza di comfort dovuta alla brusca variazione di temperatura di quando ci si sposta in ambienti a temperature molto differenti.

Tuttavia, gli effetti termici possono essere migliorati in base alle richieste finali di applicazioni utilizzando una combinazione appropriata di capacità di stoccaggio/rilascio di calore latente contenuto nelle microPCMs. I risultati della caratterizzazione meccanica indicano che la presenza di PCM incrementa la rigidità della pelle trattata col metodo per rivestimento. D'altra parte, la resistenza alla trazione e l'allungamento a rottura non sono influenzati dal trattamento. I dati registrati indicano che il processo di rivestimento delle microcapsule non riduce la resistenza alla lacerazione della pelle, così come la resistenza all'abrasione. L'analisi di microscopia elettronica a scansione rivela che le PCM e il legante riempiono gli spazi tra le fibre di collagene, modificando la morfologia della superficie del lato carne delle pelli. Il risultato è una piccola riduzione della permeabilità al vapore acqueo.

La caratterizzazione globale indica che i materiali proposti e il metodo di additivazione per il rivestimento possono rappresentare uno strumento interessante per la funzionalizzazione della pelle e per migliorare le loro prestazioni termiche senza rinunciare al comfort e alla morbidezza del capo. Le applicazioni possono essere trovate nel campo dell'abbigliamento tecnico, nonché di vestiti per i quali è necessaria una risposta attiva alle improvvise variazioni di temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- [1] B. Zalba, J.M. Marin, L.F. Cabeza; Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications; Applied Thermal Engineering 23 (2003) 251 – 283
- [2] Materiale dal sito: <http://www.deltathermal.com/technology.htm>
- [3] Y.H. Teseng, M.H. Fang, P.S. Tsai, Y.M. Yang ;Preparation of microencapsulated phase-change materials (MICROPCMs) by means of interfacial polycondensation; 22 (1) (2005) 37 – 46
- [4] G. Havenith, The Interaction of Clothing and Thermoregulation, Exog. Dermatol. 1(5) (2002) 221 – 230
- [5] W. Bendkowska; Intelligent textiles with PCMs, in: Intelligent textiles and clothing, edited by H. R. Mattila, CRC Press (2006).
- [6] Materiale dal sito: <http://www.larapida.com/ilcuoio.htm>
- [7] L. Bacci, S. Baronti, A. Crisci, M. Morabito, A. Raschi, G. Siciliano, M. Viti; Il Settore Tessile In Italia: Fibre Naturali e Comfort, Analisi conoscitiva e prospettive; LaMMA-TEST: Tecnologie Per il Sistema Tessile, Firenze 2005
- [8] M.R. Clark, D.M. McCann, M.C. Forde; Application of infrared thermography to the non-destructive testing of concrete and masonry bridges; NDT&E International 36 (2003) 265–275
- [9] X. P. Maldague; Theory and practice of infrared technology for nondestructive testing; Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- [10] Materiale dal sito internet: <http://www.nde.net>
- [11] C. Hsieh, C. Yu Wu, F. Jih, and T. Sun, “Focal-Plane-Arrays and CMOS Readout Techniques of Infrared Imaging Systems,” IEEE Transactions on Circuits and Systems for Video Tech., no. 4, vol. 7, Aug. 1997.
- [12] Materiale dal sito internet: <http://www.hamamatsu.it>
- [13] Materiale dal sito internet:
http://www.xenics.com/en/infrared_technology/infrared_detector_formats.asp
- [14] Rogalski and K. Chrzanowski, “Infrared devices and techniques,” Opto-Electronics Review, no.10, vol. 2 (2002) 111-136.
- [15] Materiale dal sito internet: <http://www.flir.it> [numerose immagini di applicazioni]

- [16] W. Bendkowska, Intelligent textiles with PCMs, in: Intelligent textiles and clothing, edited by H. R. Mattila, CRC Press (2006).
- [17] G. Erkan, Enhancing The Thermal Properties of Textiles with Phase Change Materials, Research Journal of Textile and Apparel, 8 (2004) 57-64.
- [18] S. Mondal, Phase change materials for smart textiles – An overview, Applied Thermal Engineering, 28 (2008) 1536–1550.
- [19] X. Z. Lan, Z. C. Tan, G. L. Zou, L. X. Sun, T. Zhang, Microencapsulation of n-Eicosane as Energy Storage Material, Chinese Journal of Chemistry, 22 (2004) 411-414.
- [20] R. C Brown., J. D. Rasberry, S.P. Overmann, Microencapsulated phase-change materials as heat transfer media in as-fluidized beds, Powder Technology, 98 (1998) 217-222.
- [21] J. Cho, A. Kwon, Ch. Cho, Microencapsulation of octadecane as a phasechange material by interfacial polymerization in an emulsion system, Colloid and Polym. Sci., 280 (2002) 260-266.
- [22] X.X. Zhang, X.M. Tao, K.L. Yick, X.C. Wang, Structure and thermal stability of microencapsulated phase-change materials, Colloid and Polymer Science, 282 (7) (2004) 330-336.
- [23] J.H. Kim, Cho G.S., Thermostatic Properties of Thermostatic Fabrics Using Microcapsules, Textile Research Journal., 72 (12) (2002) 1093-1098.
- [24] K. Choi, G. Cho, P. Kim, Ch. Cho, Thermal Storage/Release and Mechanical Properties of Phase Change Materials on Polyester Fabrics, Textile Research Journal, 74 (7) (2004) 292-296.
- [25] H. Chung, G. Cho, Thermal Properties and Physiological Responses of Vapor-Permeable Water-Repellent Fabrics Treated with Microcapsule-Containing PCMs, Textile Research Journal, 74 (7) (2004) 571-575.
- [26] J. F. Su, L. X. Wang, L. Ren, Z. Huang, Mechanical Properties and Thermal Stability of Double-Shell Thermal-Energy-Storage Microcapsules, Journal of Applied Polymer Science, 103 (2007) 1295–1302.
- [27] Y. Rao, G. Lin, Y. Luo, S. Chen, L. Wang, Preparation and Thermal Properties of Microencapsulated Phase Change Material for Enhancing Fluid Flow Heat Transfer, Heat Transfer—Asian Research, 36 (1) (2007) 28-37.

- [28] K. Koo, Y. Park, J. Choe, E. Kim, The Application of Microencapsulated Phase-Change Materials to Nylon Fabric Using Direct Dual Coating Method, *Journal of Applied Polymer Science*, 108 (2008) 2337–2344.
- [29] B. Pause, Development of heat and cold insulating membrane structures with phase change material, *Journal of Coated Fabric* 25 (July) (1995) 59-68.
- [30] D. C. Hittle, T. L. Andre, A new test instrument and procedure for evaluation of fabrics containing phase-change material, *ASHRAE Transaction* 108 (1) (2002) 175.
- [31] B. Ying, Y. Kwok, Y. Li, Q. Zhu, C. Young, Assessing the performance of textiles incorporating phase change materials, *Polymer Testing* 23 (2004) 541-549.
- [32] S.X. Wang, Y. Li, J.Y. Hu, Hiromi Tokura, Q.W. Song, Effect of phase-change material on energy consumption of intelligent thermal-protective clothing, *Polymer Testing* 25 (2006) 580–587.
- [33] N. P. Avdelidis, D. P. Almond, Z. P. Marioli-Riga, A. Dobbinson, B. C. Hawtin, Pulsed thermography: philosophy, qualitative & quantitative analysis on aircraft materials & applications; Proc. Vth International Workshop, Advances in Signal Processing for Non destructive Evaluation of Materials; ISBN 2-9809199-0-X.
- [34] C. Meola, G. M. Carlomagno, L. Giorleo, The use of infrared thermography for materials characterization, *Journal of Materials Processing Technology* 155/156 (2004) 1132–1137.
- [35] C. Carfagna, P. Persico, Functional Textiles Based on Polymer Composites, *Macromolecular. Symposia*. 245/246 (2006) 355–362.
- [36] A. Virgilio, M. Oliveira, A. R. Gaspar, D. A. Quintela, Measurements of clothing insulation with a thermal manikin operating under the thermal comfort regulation mode: comparative analysis of the calculation methods, *European Journal of Applied Physiology* 104 (2008) 679–688.
- [37] E.A. McCullough, H. Shim, The use of phase change materials in outdoor clothing, in: *Intelligent textiles and clothing*, edited by H. R. Mattila, CRC Press (2006)
- [38] C.K. Liu, N.P. Latona, G.L. Di Maio, Physical Property Studies for Leather Lubricated with Various types Fatliquors, *JALCA* 97 (2002) 431–440.
- [39] S. Rossi, F. Deflorian, A. Cambuzzi, L. Fontanari, L. Fedrizzi, P.L. Bonora, The abrasion resistance of a protective organic system, *European Coatings* 4 (2004) 7–20.
- [40] Y. Shin, D. I. Yoo, K. Son, Development of Thermoregulating Textile Materials with Microencapsulated Phase Change Materials (PCM). IV. Performance Properties and Hand

of Fabrics Treated with PCM Microcapsules, *Journal of Applied Polymer Science* 97 (2005) 910–915.