UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DELLA
Tuscia

DAFNE

DOTTORATO IN ECOSISTEMI E SISTEMI PRODUTTIVI
CURRICULUM IN INGEGNERIA DEI BIOSISTEMI

"OTTIMIZZAZIONE DI UN PROCESSO PRODUTTIVO INDUSTRIALE DI DEPIGMENTAZIONE DEI CAPELLI NATURALI: ANALISI E PROPOSTE INNOVATIVE"

COORDINATORE
Prof. Alessandro Sorrentino

RELATORE
Prof. Maurizio Carlini

DOTTORANDO
Paolo Aleandri

ING/IND-09
CICLO XXIX 2014-2016

Indice

1.	**Introduzione**	**9**
1.1	Obiettivi della ricerca……	9
1.1.1	Attività svolta……	10
1.1.2	Descrizione a blocchi del ciclo produttivo……	11
1.1.3	Audit totale della strumentazione……	13
1.2	Struttura del capello……	14
1.2.1	Il follicolo pilo-sebaceo……	14
1.2.2	Il follicolo pilifero……	15
1.2.2.1	Il bulbo……	15
1.2.2.2	La regione media del follicolo……	16
1.2.3	Il fusto del capello……	16
1.2.3.1	La struttura del fusto del capello……	16
1.3	Composizione chimica del capello……	17
1.3.1	La cheratina……	19
1.3.2	Lipidi……	20
1.3.3	Minerali (oligoelementi)……	20
1.3.4	Acqua……	21
1.3.5	Pigmenti……	22
1.4	Colore dei capelli……	22
1.4.1	Il colore naturale dei capelli……	23
1.5	Tinture per capelli……	24
1.5.1	Tinture naturali……	24
1.5.2	Tinture sintetiche……	25
1.5.2.1	Tinture ad ossidazione……	25
1.5.2.2	Tinture dirette……	27
1.5.2.3	Tinture a base di sali metallici……	27
1.5.2.4	Prodotti di colorazione temporanea o fugace……	28
1.6	Principio e funzionamento meccanismo decolorazione……	28
1.6.1	Capelli per Extesions……	29
1.7	Scambio termico……	32
1.7.1	Introduzione alla trasmissione di calore……	32
1.7.2	Modalità di scambio termico……	32
1.7.2.1	La conduzione……	33
1.7.2.2	La convezione……	34
1.7.2.3	L'irraggiamento……	35
1.7.3	Resistenza termica……	37
1.7.4	Il I principio della termodinamica……	37
1.7.5	Il postulato di Fourier……	38
1.7.6	L'equazione generale della conduzione……	40
1.7.6.1	Condizioni di contorno……	43
1.7.6.2	Scambio termico semplice……	44
1.7.6.3……	Scambio termico parete composta……	46

2. Materiali e metodi 48
2.1 Materiali……48
2.2 PLC, Sonda ti temperatura, Sonda di ph……48
2.2.1 Modalità di montaggio della strumentazione……50
2.2.2 Correzione valore visualizzato su plc (mediante offset)……..51
2.2.3 Caratteristiche delle vasche di depigmentazione ……..51
2.3 Impianto filtraggio acqua di processo……52
2.4 Cromatografia liquida ad alta prestazione – spettrometria di massa (hplc-ms)….53
2.4.1 Sistemi di introduzione del campione……55
2.4.2 Colonne……..55
2.4.3 Rivelatori……55
2.4.4 Rivelatori a spettrometro di massa……56
2.5 Microscopia a scansione elettronica (SEM)……...57
2.5.1 Cenni sulla struttura dello strumento……..57
2.5.2 Interazione fascio/campione……...57
2.5.3 Generazione dei segnali……..58
2.5.4 Formazione dell'immagine al SEM……58
2.5.5 Rivelatori di elettroni retrodiffusi……...59
2.5.6 Contrasto Topografico……59
2.5.7 Contrasto composito……...60
2.6 Dinamometro……..60
2.7 Gascromatografia……62

3. Risultati e discussione 65
3.1 Analisi dei parametri di processo……....65
3.1.1 Scelte tecniche e progettuali per il dimensionamento…….....65
3.1.2 Scenari di simulazione nella vasca di depigmentazione attualmente in uso……..65
3.1.3 Studio simulativo della vasca in 2d…….....69
3.1.4 Profili temperatura/tempo per ogni dec presi nella capitale del bangladesh……...74
3.2 Analisi dei consumi di h_20……...75
3.2.1 Calcolo dell'umidità reale…….…...…....75
3.2.1.1 Procedura utilizzata per la determinazione dell'umidità reale……....76
3.2.2 Risultati delle prove……..…..…....77
3.2.3 Commento ai risultati……..78
3.3 Impianto demi sui bagni di lavaggio…….…..80
3.4 Test sul processo di decolorazione……..…85
3.4.1 Attività sperimentali…….……...85
3.4.1.1 Processo di depigmentazione…….……85
3.4.2 Caratterizzazione alla gascromatografia di alcuni campioni di capelli…….……..86
3.4.3 Test tramite kit ossidativo su campioni di capelli…….……..91
3.4.4 Caratterizzazione all'HPLC-MS…….……92
3.5 Considerazioni effettuate a valle di un'innovazione di processo....…….…..99

3.5.1 Caratterizzazione al dinamometro……..……..99
3.5.2 Caratterizzazione al SEM……..…106

4. Conclusioni 110

Bibliografia……..…..112

Nomenclatura utilizzata

Elenco delle grandezze e della simbologia utilizzate nel corso della trattazione. Ci sono alcune grandezze che possono assumere diverse unità di misura, vengono quindi indicate con (...).

Simbolo	Descrizione	Unità di misura
A	Area normale alla direzione di scambio	m^2
B	Matrice delle derivate della shape function	(…)
c	Calore specifico	J/(kg*K)
C_i	Costante di integrazione (i = 1, 2, …)	(…)
C_p	Capacità termica a pressione costante	J/(kg*K)
c_p	Calore specifico a pressione costante	J/(kg*K)
c_v	Calore specifico a volume costante	J/(kg*K)
E	Energia	J
E_b	Massima energia emessa da un corpo	J
E_g	Energia generata	J
E_{in}	Energia in ingresso	J
E_{out}	Energia in uscita	J
E_{st}	Energia immagazzinata	J
h	Coefficiente convettivo di scambio termico	$W/(m^2*K)$
$h_{h,o}$	Coef. radiativo di scambio termico (corpo nero)	$W/(m^2*K)$
h_r	Coefficiente radiativo di scambio termico	$W/(m^2*K)$
$\hat{\imath}, \hat{\jmath}, \hat{k}$	Versori degli assi x, y e z	(...)
i, j, k	Nodi per l'analisi FEM	adimensionale
i_{in}	Entalpia in ingresso	J/kg

i_{out}	Entalpia in uscita	J/kg
k	Coeff. Conduttivo di scambio termico	W / (m*K)
L	Lunghezza	m
N	Shape function per l'analisi FEM	(…)
p	Pressione	Pa
Q	Calore	J
q	Flusso di calore per conduzione	W
q_{conv}	Flusso termico per convezione	W
q_{rad}	Flusso termico per irraggiamento	W
q_x	Flusso termico totale	W
q''	Flusso termico per unità di area	W/m^2
Q''	Flusso termico costante o fisso	W
R_e	Resistenza elettrica	Ω
R_t	Resistenza termica	K/W
S	Tensore medio degli sforzi	Pa
t	Tempo	S
T_i	Temperatura i-esima	K
T_{in}	Temperatura in ingresso	K
T_∞	Temperatura limite	K
T_{out}	Temperatura in uscita	K
T_s	Temperatura assoluta	K
$T_{s,i}$	Temperatura superficie i-esima	K
T_{sur}	Temperatura superficiale	K

U	Trasmittanza termica	W/m
u	Velocità	m/s
u_t	Energia termica per unità di massa	J/kg
V	Velocità	m/s
v	Volume	m^3
W	Lavoro	J
x	Coordinata lungo l'asse x	m
y	Coordinata lungo l'asse y	m
z	Coordinata lungo l'asse z	m
α	Coef. di assorbimento della rad. Incidente	adimensionale
ε	Emissività	adimensionale
ϱ	Densità	kg/m^3
σ	Costante di Stefan-Boltzmann	$W / (m^2*K)$
τ	Tensore degli sforzi viscosi	Pa

1. Introduzione

La diagnosi energetica è l'indagine preliminare necessaria e fondamentale per migliorare le prestazioni energetiche di un processo industriale, per ottenere le riduzioni dei consumi energetici e dei costi e delle emissioni di CO_2 correlate.
A differenza del passato, a fronte del continuo aumento dei prezzi dei combustibili e dell'energia elettrica, i costi energetici hanno un'incidenza sempre più importante e vengono a costituire una posta in bilancio strategica da governare e gestire. Il costo energetico rappresenta un aspetto importante della competitività aziendale.
D'altra parte, l'UE ha adottato una strategia mirata a indirizzare la società europea verso un modello di sviluppo sostenibile per un'economia a basse emissioni di CO_2 per contrastare l'effetto serra, con l'obiettivo, da raggiungere entro il 2020, di ridurre i consumi energetici del 20% attraverso un aumento dell'efficienza energetica.

L'azienda oggetto di studio è una realtà "nuova" nel suo carattere, ma in continua evoluzione. Si tratta di un'azienda che è inquadrata nel settore tessile poiché replica per molti aspetti il sistema di lavorazione di questo settore, ma che per altri aspetti differisce poiché processa capelli umani.
L'intero ciclo di lavorazione è a carattere prettamente artigianale. Ne consegue che se da un lato ci si trova di fronte a prodotti dal ridotto margine di miglioramento, dall'altro lato si ha un procedimento gravato da innumerevoli problematiche tecnico/produttive. Tali limiti toccano differenti aspetti, i principali dei quali sono senza dubbio: la ridotta capacità produttiva, tale da non permettere all'azienda di rispondere al continuo incremento della domanda; le elevate percentuali di scarto, necessarie per mantenere un elevato target qualitativo a fronte di procedure non sempre ripetibili; eccessivi sprechi soprattutto in termini di consumi di acqua, con relativa energia per riscaldarla, e prodotti chimici.

1.1 Obiettivi della ricerca

La ricerca proposta ha come scopo la diagnosi energetica dell'Azienda, ossia l'analisi della situazione energetica attuale e la proposta di interventi atti a migliorarne la gestione energetica e ridurne i consumi. Vista la particolare complessità dell'azienda presa in esame, questo progetto vuole rappresentare un esempio concreto di applicazione di metodologie e criteri scientifici, estendibili ad altre realtà aziendali del contesto regionale e nazionale.
Il lavoro di ricerca che si intende svolgere può essere sommariamente suddiviso in tre parti: 1) audit energetico; 2) analisi termo-energetica tramite modellazione statica e dinamica del processo produttivo e/o parte di esso. Contestualmente all'analisi va fatto un approfondimento sul processo produttivo e sui materiali coinvolti per capire le criticità dello stesso; 3) proposte d'intervento le quali possono anche essere volte ad ottimizzare il ciclo di produzione. Le prime due parti possono essere portate avanti parallelamente, mentre l'ultima parte, essendo fortemente dipendente dai risultati delle due fasi precedenti, sarà affrontata al termine del progetto di ricerca. Particolare attenzione sarà dedicata allo sviluppo della modellazione dinamica, strumento che funge da chiave di volta tra le altre due fasi del lavoro, ma non meno rilevante sarà lo studio sulle maggiori criticità

dell'intero processo produttivo. Infine lo studio di proposte d'intervento ad hoc per il caso sotto esame.

1.1.1 Attività svolta

La prima fase di lavoro svolta si è caratterizzata dallo studio dell'intero ciclo produttivo in modo da poter estrapolare l'audit energetico; attraverso l'audit si vuole poi pervenire ad una descrizione realistica, dal punto di vista energetico, dello stato attuale dei luoghi.

A partire dai dati dei consumi energetici effettuati nei 3 anni precedenti (tab. 1.1), rispetto all'energia elettrica ed al gas (GPL), si è entrati nel vivo del processo produttivo fase per fase. Qui sono stati acquisiti tutti quei fattori che presumibilmente fossero riconducibili alla causa dei consumi elettrici e di gas.

Anno	E.E. (GWh)	GAS (lt)
2011	734	145.000
2012	1.010	139.000
2013	1.032	140.000

Tabella 1.1: Consumi energetici annuali di energia elettrica e gas

Dopo questo primo approccio, considerando tutte le tempistiche di lavorazione in ogni reparto, è sembrato evidente che la maggior criticità, in termini di consumi energetici, osservata nel processo produttivo è quella legata al consumo di gas per riscaldare l'acqua di processo e alla dispersione del calore all'interno delle vasche in polipropilene.

Da qui si è intrapreso lo studio dell'efficientamento energetico nel reparto che presenta maggiori criticità ovvero il reparto della "decolorazione". Verrà fatto uno studio sperimentale sulle vasche in polipropilene osservando, con la strumentazione idonea, tutte le variazioni della temperatura in fase di produzione. Naturalmente dovrà esser tenuto conto delle diverse reazioni chimiche che avvengono nel processo di decolorazione e quindi serve un approccio conoscitivo della materia trattata, **il capello.**

Lo studente ha ripetuto lo studio sulle vasche di depigmentazione in polipropilene nello stabilimento di Dhaka in Bangladesh.

Inoltre è stato fatto un lavoro di studio e caratterizzazione, sia chimico che fisico, dei capelli in fase di processo in modo da poter ottimizzare **la decolorazione** e quindi ridurre gli scarti, ridurre i consumi idrici, migliorare la qualità del prodotto finito.

1.1.2 Descrizione a blocchi del ciclo produttivo

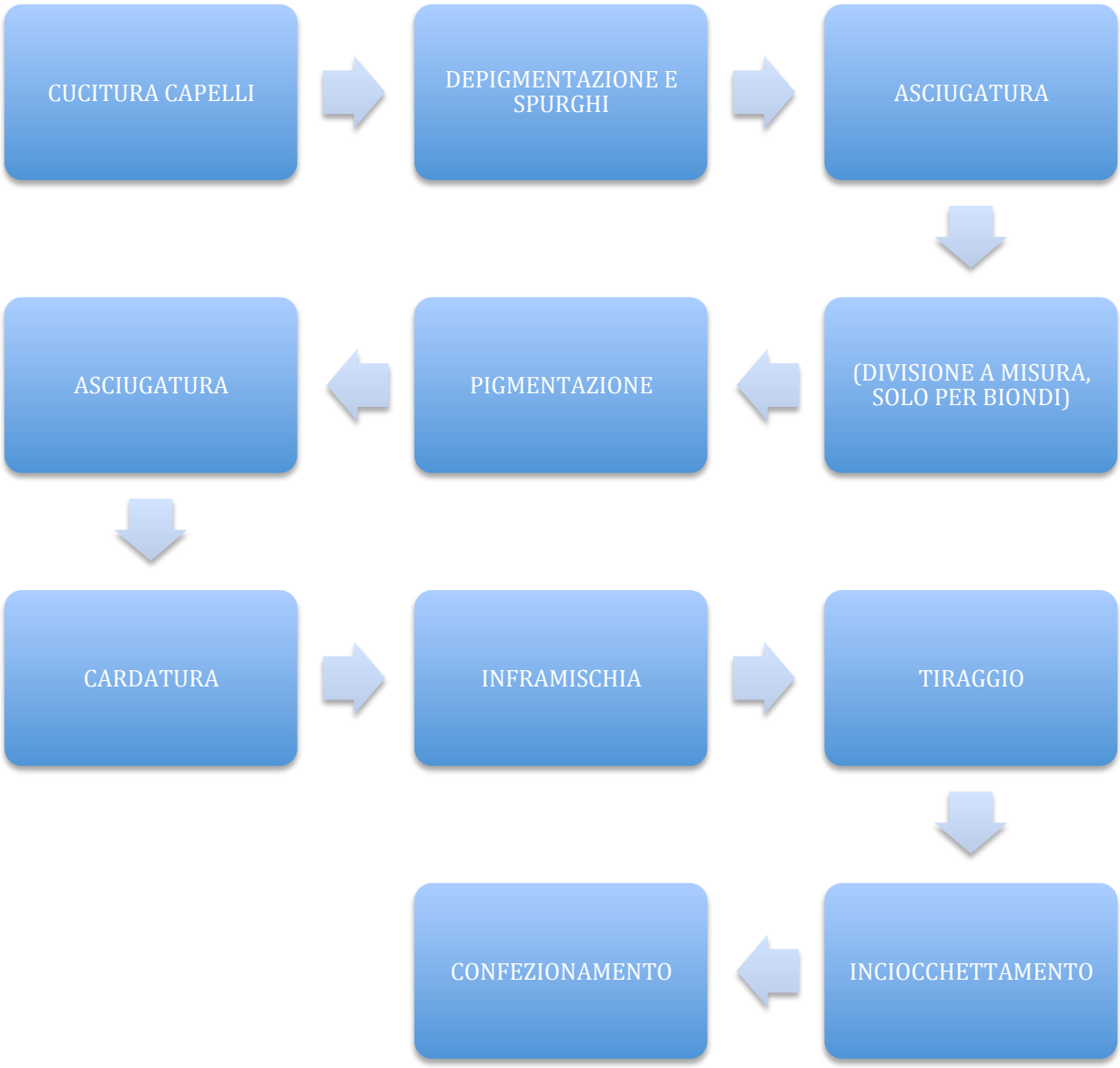


Tabella 1.2: Schema a blocchi del processo produttivo

I capelli arrivano in azienda suddivisi in “mazzi” opportunatamente legati con spago o elastici, ogni mazzo può pesare circa 200 g. A questo punto, per evitare che durante tutta la lavorazione cadano a terra le singole fibre di capelli con conseguente perdita dell’orientamento della cuticola, i capelli vengono cuciti, tutti dalla stessa estremità, su di una stoffa in cotone. Una volta cuciti sono pronti per la fase di depigmentazione (o decolorazione). Quello che propriamente viene chiamato “spurgo” non è altro che un bagno di lavaggio a temperatura per eliminare tutti i residui della decolorazione ancora contenuti all’interno della fibra. Dopo la decolorazione, se il processo è in continuo con la pigmentazione (o tintura) può esser evitato di asciugare le fibre, ma qualora ci fosse necessità di attendere è necessario asciugarle per evitare cattivi odori. In questa fase, se i capelli processati sono quelli per ottenere colori scuri (e quindi già acquistati come suddivisi nelle opportune misure) si passa alla colorazione, altrimenti se i capelli processati sono quelli per ottenere i colori molto chiari (e quindi acquistati in mazzi single drawn: sono testa testa e non sono divisi per lunghezze) è necessario, tramite una tecnica manuale, separarli per ogni lunghezza contenuta nel mazzo.
Una volta tinte tutte le fibre di capelli è opportuno asciugarle per poi pettinarle su dei cardi chiodati (i cardi chiodati sono dei pettini a chiodi molto utilizzati nella lavorazione della lana). Fatta la colorazione chimica, essendo il capello un prodotto naturale che può reagire in forma non omogenea sia alla decolorazione che alla successiva pigmentazione, è necessario miscelare tutte le fibre per creare una base omogenea del prodotto; viene quindi tolta la stoffa in cotone e tutti i capelli vengono nuovamente raccolti in mazzi. Questa omogeneizzazione, tramite miscelazione delle fibre, viene chiamata convenzionalmente “inframischia”. A questo punto, pur lavorando capelli già divisi a misura, essendoci un margine di errore ritenuto accettabile di + o – 1 inch in lunghezza, tutti i mazzi vengono messi in pari (si può anche dire “tirati” o “intestati”) da un’estremità. I capelli “tirati” vengono predisposti in modo da posizionare la colla a caldo (chiamata anche cheratina) o altre forme di fissaggio delle extensions, è la fase dell’ “inciocchettamento”. Infine si passa al confezionamento.

1.1.3 Audit totale della strumentazione

Elenco della strumentazione:

- numero 1 centrale termica a GPL costituita da 2 bruciatori (700 kW ognuno);
- numero 1 gruppo frigo per condizionamento periodo invernale;
- numero 1 pompa di calore (caldo freddo) costituita da 3 macchine (32 kW ognuna);
- numero 1 cabina interna per energia elettrica costituita da 2 macchine (400 kW ognuna), potenza disponibile in prelievo 450 kW;
- numero 30 asciuga capelli (1500 W ognuno) tutti posizionati nel reparto "inframischia";
- numero 5 macchine da cucire (550 W ognuna) posizionate nel reparto cucitura;
- numero 5 centrifughe (6000 W ognuna) suddivise fra reparto depigmentazione e reparto pigmentazione;
- numero 1 forno a radio frequenza (7 kW) posizionato nel reparto asciugatura;
- numero 150 vasche in polipropilene dove viene messa acqua calda a circa 70 °C (direttamente dal bruciatore), le vasche sono situate nel reparto depigmentazione;
- numero 22 vasche in acciaio inox comprensive di resistenza interna per scaldare l'acqua (W per ogni resistenza), ogni vasca viene riempita con acqua calda (circa 70°C) che viene dal bruciatore e viene portata a 85 °C con la resistenza (sono posizionate nel reparto pigmentazione);
- numero 1 compressore, potenza motore 40,6 kW;
- IMPIANTO TRATTAMENTO ACQUE IN INGRESSO
- nel reparto "inciocchettamento ci sono:
  - n° 24 caroselli (+ 2 caroselli in magazzino come riserva);
  - n° 24 presse elettromagnetiche (+ 2 presse in magazzino come riserva);
  - n° 9 taglierine standard ciocche (di cui n° 8 standard e n°1 fina) - MACCHINE PNEUMATICHE
  - n° 4 scontornatrici (di cui n° 1 multisonic, n° 2 glapp, n° 1 ciocca standard) - MACCHINE OLEODINAMICHE
  - n° 4 taglierine glapp - MACCHINE PNEUMATICHE
  - n° 1 passo multisonic - MACCHINE OLEODINAMICHE
  - n° 1 taglierina multisonic - MACCHINE OLEODINAMICHE
  - n° 1 bugnature per nastro multisonic - MACCHINE OLEODINAMICHE
  - n° 1 taglierina coloring - MACCHINE OLEODINAMICHE

(PER OGNI MACCHINA VA CONSIDERATO: MACCHINA OLEODINAMICA: 500 W; MACCHINA PENUMATICA: 1300 W; CAROSELLO: 2500 W; PRESSA ELETTROMAGNETICA: 2200 W.)

Inoltre è stato fatto un lavoro dettagliato sull'acquisizione dei progetti degli impianti elettrici ed idrici, sulle caratteristiche tecniche dei materiali da costruzione e sulla tipologia degli infissi ed è stato tenuto conto che ci lavorano 130 persone di cui il 70 % sono donne (il metabolismo è differente e va ridotto del 75% nel caso delle donne).

1.2 Struttura del capello

I capelli, croce e delizia da sempre (come vedremo più avanti) degli esseri umani, ma soprattutto elemento di bellezza e fascino nelle donne, elemento, quindi, da non sottovalutare in quanto, spessissimo, fonte di attrazione, basti infatti pensare a quante cure e a quanti prodotti per capelli e non solo, possono essere trovati oggi in commercio.

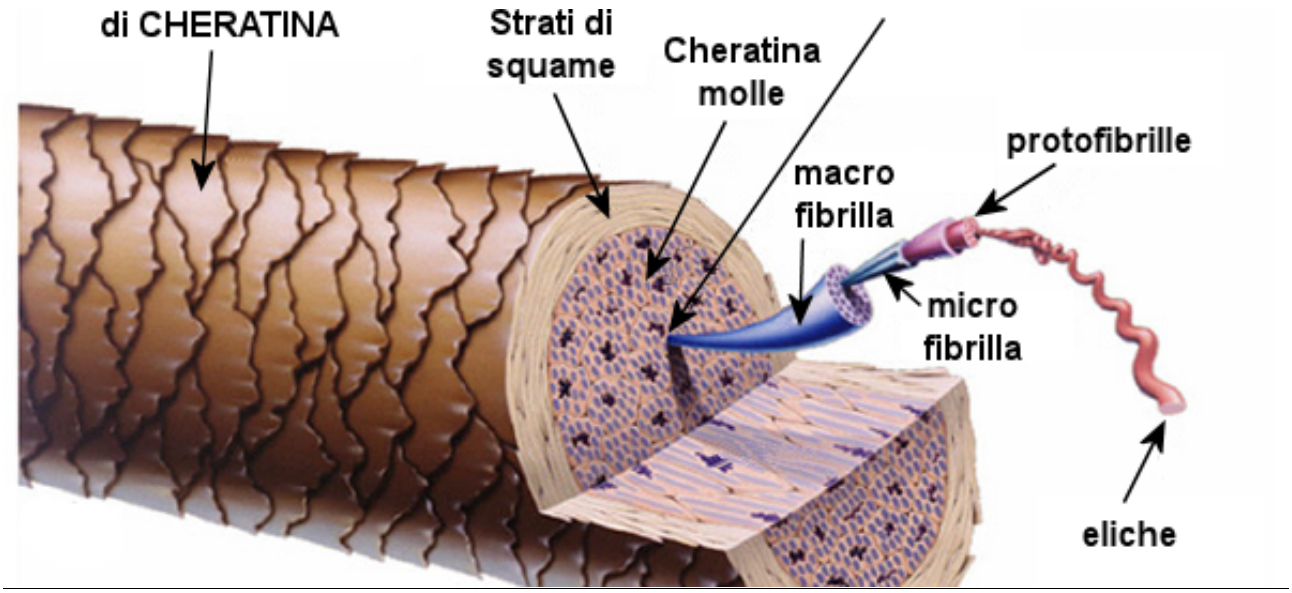


Figura 1.1: Struttura schematica del capello

Vediamone ora, in maniera più approfondita la struttura anatomica e fisiologica.
L'appeal dei capelli è dato dalla cuticola[1][2] , le cellule che compongono quest'ultima, soprattutto se siamo in presenza di una cuticola sana appaiono lucide e lisce, garantendo, in questo modo, la perfetta riflessione della luce. Inoltre, insieme alla cuticola, il pigmento all'interno della corteccia, conferisce ai capelli il loro caratteristico aspetto. Non vanno poi dimenticate le strutture che all'interno del capello, essendo in grado di mantenere l'acqua e di riorganizzarsi in modo continuo forniscono l'aspetto esteriore ma soprattutto la funzionalità del capello esposto in gran parte della sua vita a stress fisici ed atmosferici.
Altra caratteristica che salta subito "all'occhio" di un capello è il riflesso: i capelli neri riflettono, ovviamente, meno luce dei capelli biondi[1], inoltre la lucentezza dei capelli "scuri", è data dalla banda luminosa di luce riflessa che contrasta nettamente, ed è quindi più visibile, con la parte "scura" del resto della capigliatura.

1.2.1 Il follicolo pilo-sebaceo

Il capello nasce dal follicolo pilifero del tessuto adiposo sottocutaneo, che, irrigato da piccoli vasi sanguigni, offre il nutrimento alla radice; le unità pilo-sebacee si formano sulla cute prestissimo (nel grembo materno): una parte microscopica della superficie cutanea si "piega" in modo da formare una specie di tasca, sulle pareti della quale le cellule si riproducono e si sovrappongono dando origine ad una specie di piccola gemma, il follicolo, che è "addetto" alla costruzione del capello, ne circonda e ne contiene la radice, inoltre come "attività" è indipendente da tutte quelle dei follicoli

vicini. La sua temperatura è quella corporea e non viene influenzato dalla temperatura fredda o calda[1] o dai fenomeni atmosferici; ma una piccola riflessione deve essere fatta riguardo alla crescita del capello, che è influenzata dalla quantità di luce naturale, si è infatti studiato che come per gli animali (crescita del pelo) anche per gli esseri umani, la crescita del capello "sfrutti" la luce delle giornate brevi, con il risultato che i capelli tendono a "crescere" più velocemente in inverno che in estate.

1.2.2 Il follicolo pilifero può essere diviso in due regioni:

1.2.2.1 Il bulbo

Il bulbo è presente all'interno del follicolo pilifero, è costituito da una struttura di cellule in continua crescita e che "costruiscono" il cilindro del capello [1].

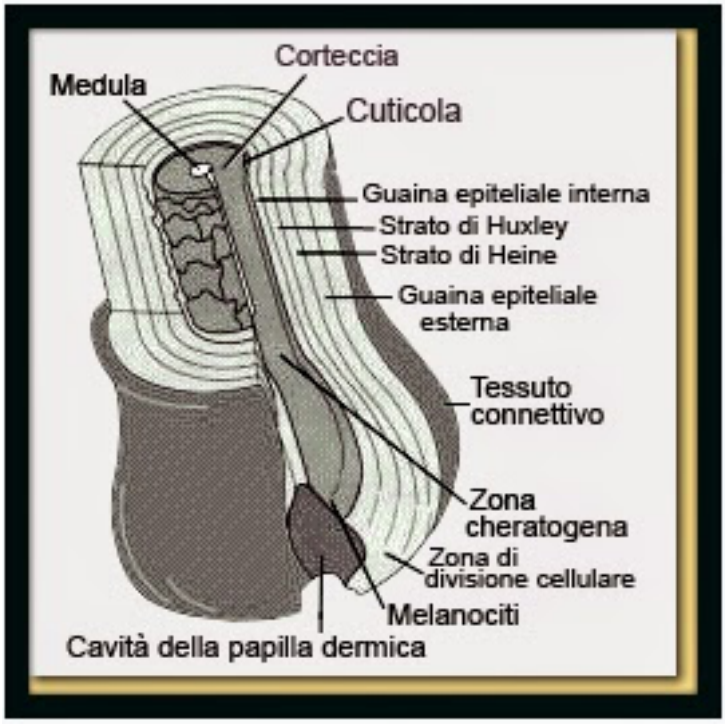


Figura 1.2: Struttura schematica del bulbo

Le cellule vengono prodotte nella parte più bassa del bulbo, si sviluppano continuamente e "spingono" in maniera verticale. Appena le cellule raggiungono la parte più alta del bulbo iniziano un processo di differenziazione in 6 strati cilindrici concentrici, l'interno a 3 strati diventa la vera e propria struttura del capello, mentre l'esterno, costituito dagli altri tre strati forma il rivestimento del follicolo pilifero e la guaina interna della radice.
Nel bulbo pilifero sono presenti altre cellule che producono il pigmento formato da melanina (da qui il nome cellule melanociti), che conferisce il "colore" vero e proprio del capello. Anche la melanina, all'interno del bulbo[1], si sposta dal basso verso l'alto, come i cheratinociti (le cellule che compongono la pelle, i peli e le unghie).

1.2.2.2 La regione media del follicolo

In questa regione, durante la loro fase di crescita, alcune cellule finiscono il loro ciclo vitale, indurendosi e formando il capello, quest'ultimo, inoltre è formato dalla cheratina, in una miscela di diverse sue forme. Molte cheratine contengono un quantitativo di zolfo piuttosto elevato, elemento che svolge un ruolo importante nel "comportamento" dei capelli soprattutto se in fase di stress cosmetici[1][3].

1.2.3 Il fusto del capello

Il fusto del capello, ovvero la parte che si erge dal cuoio capelluto, è costituito da cellule ormai morte (cheratine), materiale informe e piccole quantità di acqua. La lubrificazione del capello, spetta al sebo, il prodotto delle ghiandole sebacee presenti nei follicoli, una precisazione va fatta, inoltre, sulla formazione del sebo che viene regolata prima di tutto da motivazioni di tipo genetico[1], ma non solo, in effetti contribuiscono alla sua formazione altri fattori variabili, come ad esempio lo stress ormonale, ed è proprio nella fase puberale che si vedono nascere spesso patologie come la dermatite seborroica (una patologia infiammatoria che vede la sua causa nell'alterazione della composizione della struttura del sebo stesso e da altri prodotti irritanti, oltre a fenomeni di colonizzazioni batterico-micotiche) o l'iperseborrea.

1.2.3.1 La struttura del fusto del capello

Paragoniamo la struttura del capello ad un tronco di un albero: all'interno troviamo la presenza di acqua, mentre all'esterno la percentuale di acqua scende notevolmente ma questa parte è però più esposta ad agenti atmosferici e ai trattamenti cosmetici[1]. Partendo da questo presupposto è importante sottolineare come una buona cuticola (possiamo paragonarla ad un rivestimento composto da squame disposte una sull'altra simili alle tegole di un tetto, composta da cellule di tipo corneo) protegga tutto il capello, mentre una cuticola alterata, porterà necessariamente al deterioramento del capello stesso, anche se spesso le malattie tricologiche importanti si sviluppano all'interno del follicolo pilo-sebaceo.
La **corticale** (cortex) , è la parte centrale che costituisce la maggior parte del fusto del capello stesso e che dona le caratteristiche di elasticità e robustezza, è la parte centrale del capello ed avvolge interamente la midollare, è ricca in tutta la sua lunghezza e nella parte del bulbo, di filamenti di cheratina. Lo zolfo in questa parte è in misura minore, inoltre queste fibre sono compresse in grandi fasci, che sono a loro volta tenuti insieme dalla **matrice**, ovvero da una massa di cheratine ricche di zolfo, la struttura combinata di fibra-matrice fa sì che quest'ultima sia resistente allo stress e allo stretching, condizioni che si possono trovare ad esempio in una torsione[1][3].
Nella **corteccia**, come abbiamo già anticipato, sono presenti anche i pigmenti (granuli di pigmento melanico) che vengono prodotti nella fase di crescita follicolare. Questi granuli possono essere divisi in due tipi: l' Eumelanina: che rende i capelli scuri e la Feomelanina, tipica delle colorazioni bionde o rosse.
Per quanto riguarda i capelli grigi o bianchi, la midollare, soprattutto in età avanzata, può essere minima o completamente assente (siamo in presenza di una sorta di corticale con una camera d'aria al centro, condizione questa, che potrebbe essere spiegata come una sorta di "scorta" di colore in

più dato dalla camera d'aria). La **cuticola**, di cui abbiamo già parlato precedentemente, è lo strato più esterno del capello, è composta da 6 ai 10 strati sovrapposti di cellule per tutta la lunghezza del fusto; ogni strato misura circa 0,3 micron di spessore e circa 100 micrometri di lunghezza, con un diametro di circa 10 micrometri (1 micrometro, scritto 1 micron, è parte di un milionesimo di metro = una parte millesimo di millimetro) [1].

1.3 Composizione chimica del capello

La fibra di natura proteica di peli e capelli, consta di cisteina e cistina (aminoacidi solforati); il capello si compone di sostanze come acqua, lipidi, tracce di oligoelementi e pigmento malanico [1], mentre la natura proteica è presente con una percentuale dal 65% al 95%.

L'analisi elementare del capello fornisce le seguenti percentuali [1]:

Carbonio : 45,2%
Ossigeno : 27,9%
Azoto : 15,1%
Idrogeno : 6,6%
Zolfo : 5,2%

Nel residuo delle ceneri, dallo 0,3% allo 0,9%, nel capello è possibile trovare gli oligoelementi fra cui silicio, piombo, mercurio, rame, cromo, cadmio, calcio, zinco e arsenico. La costituzione del capello si deve prevalentemente alle cheratine, proteine fibrose (presenti anche negli zoccoli, corna, unghie, scaglie, pinne e penne degli animali) . Le cheratine, come le proteine, sono polimeri con un alto peso molecolare e si formano "a partire" dagli aminoacidi attraverso le catene polipetidiche [1], vedi fig. 1.3.

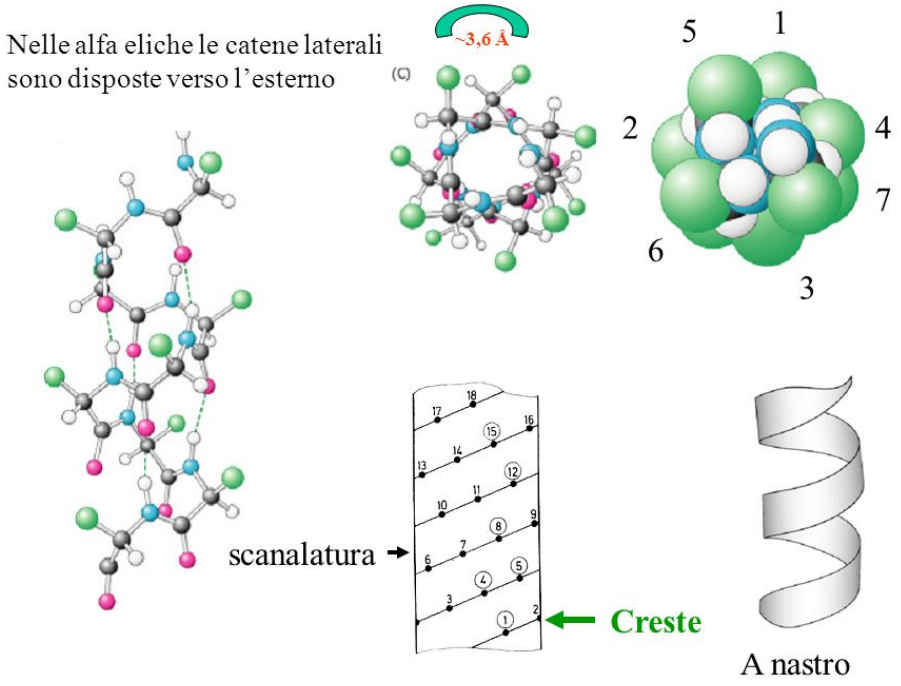


Figura 1.3: Struttura chimica del capello

Gli aminoacidi essenziali nelle cheratine sono 18 e la sequenza è geneticamente programmata.

L'analisi degli aminoacidi presenti (tab. 1.3) fornisce i valori medi seguenti, non da tutti accettati (vedi ad es. Rook).

Aminoacidi	**Sigla**	**Valori medi**	**Secondo Rook**
Acido glutamico	GLU	14,3 – 15,5	11,1
Cistina/cisteina	CYS	14,0 – 16,5	17,5
Serina	SER	9,6 – 10,8	11,7
Arginina	ARG	8,8 – 9,6	5,6
Prolina	PRO	7,0 – 7,8	3,6
Treonina	TRE	6,5 – 7,5	6,9
Leucina	LEU	6,4 – 6,9	6,1
Acido aspartico	ASP	5,6 – 6,5	5,0
Valina	VAL	5,0 – 5,8	5,9
Alanina	ALA	2,8 – 3,5	4,8
Lisina	LYS	2,6 – 3,1	2,8
Isoleucina	ILE	2,3 – 2,5	2,7
Fenilalanina	PHE	2,2 – 2,8	1,4
Tirosina	TYR	2,1 – 2,7	1,9
Istidina	HYS	0,8 – 1,1	0,8
Triptofano	TRY	0,8 – 1,2	non citato

Metionina	MET	0,5 – 0,9	0,5
Glicina	GLY	_____	6,5

Tabella 1.3: Amminoacidi da cui è costituito il capello

La reazione dei vari aminoacidi forma le catene peptidiche che a loro volta si legano tra loro e formano la fibra proteica [1]. Le cheratine che hanno pesi molecolari diversi, come diversi rapporti fra aminoacidi, sono molteplici all'interno del capello e questo influisce nel comportamento chimico globale, un esempio può essere quello della cheratina della cuticola che a causa del suo alto contenuto di zolfo e grandi legami crociati resiste biochimicamente alle pepsina anche se la sua struttura fibrosa non sia organizzata, mentre la stessa pepsina "mangia" la corteccia anche se le sue reti proteiche appaiono complesse. Le supereliche di α-cheratina a basso tenore in S si associano a 3 per formare una corda attorcigliata (coiled coil) dette protofibrille (Ø 2 nm). Più grande è la microfibrilla, composta da 9 protofibrille immerse in matrice cheratinica amorfa, ricca in S (40% della corteccia). Le microfibrille (Ø 8 nm) sono a loro volta assemblate in unità strutturale più grande, la macro fibrilla (Ø 0,1-0,4 μm), in cui sono legate con ponti S-S [1].

1.3.1 La cheratina

Si tratta di una proteina filamentosa molto stabile e resistente, ricca di zolfo [1][4], il quale è presente nei residui aminoacidi di cisteina. Analizzandola ci si trova davanti ad una struttura quaternaria che prende vita da più strutture terziarie messe in fila, una accanto all'altra. E' un prodotto dei cheranoticiti, si presenta come filamenti intermedi ed è immersa nel loro citosol. Inoltre garantisce l'impermeabilità degli amnioti ed è il costituente principale dello strato corneo della pelle, dei tetrapodi e degli amioti stessi [5].

La cheratina ha una struttura ad elica lunga circa 450 Å che va a formare una catena polipeptidica. Le singole eliche, nelle strutture complesse, si avvolgono in forma singola su se stesse e in forma aggregata, legandosi, tramite interazioni idrofobiche, in dimeri. I dimeri a sua volta creano ponti disolfuro fra i residui di cisteina formando così i cosiddetti profilamenti [1]. Due profilamenti affiancati costituiscono le protofibrille, quattro protofibrille costituiscono le microfibrille ed infine più microfibrille costituiscono le macrofibrille.

In base alla struttura secondaria

- **α-cheratina**: si trova nei mammiferi come corna, peli, unghie. È debolmente basica e costituita da α eliche intrecciate fra loro;
- **β-cheratina**: la troviamo nei rettili e negli uccelli sotto forma di piume, penne, squame e artigli. È leggermente acida e costituita da foglietti β;

In base alla consistenza

- **Dura:** assume un colore ocra, è molto resistente sia al calore che all'acqua e non si degrada in scaglie;

- **Molle**: assume una colorazione traslucida, con il calore si ritrae ed in acqua tende ad idratarsi gonfiandosi. Ha una consistenza plastica facilmente degradabile in scaglie;

1.3.2 Lipidi

Sono di difficile documentazione poiché derivano in gran parte dal sebo che assorbe il capello a contatto con il cuoio capelluto. Generalmente la quantità di lipidi estratta dal capello si aggira dall'1% al 9% del capello stesso con composizione che a causa della contaminazione sebacea si avvicina molto a quella del sebo stesso. Procedendo all'utilizzo di una miscela di solventi usati ad alta temperatura o praticando l'idrolisi del capello si arriva ad una percentuale dall'1% al 3% della massa della fibra. Come struttura chimica i lipidi del capelli sono formati da: cere, colesterolo, trigliceridi, acidi grassi liberi, squalene e fosfolipidi [1].

1.3.3 Minerali (oligoelementi)

Nei capelli possiamo ritrovare anche alcuni elementi chimici come: carbonio 45%, ossigeno 28%, azoto 15%, idrogeno 6,7% e zolfo 5,3%, mentre i minerali contenuti nelle fibre del capello sono in genere molto bassi (meno dell'1%).
Non va dimenticato poi, che a volte questi elementi possono essere derivati da fonti esterne (molto spesso) anche se è difficile stabilirlo, o se risultino presenti durante la sintesi delle fibre come i legami salini o complessi di coordinazione con le catene laterali dei pigmenti o delle proteine, anche se spesso si è in presenza si depositi minerali, depositi di composti come ad esempio il sapone.
Elenchiamo alcuni degli elementi in traccia riportati nel capello umano: Ca, Mg, Sr, B, Al, Na, K, Zn, Cu, Mn, Fe, Ag, Au, Hg, As, Pb, Sb, Ti, W, V, Mo, I, P e Se [1].
La maggior parte degli elementi, fatta un'analisi quantitativa di ben 13 elementi nel capello, viene originata da depositi di sudore. Quando si parla di metalli nel capello, grazie ad una fornitura di acqua, vengono forniti calcio e magnesio. Se vengono usate sui capelli tinture ad ossidazione e poi lo stesso capello viene lavato più volte con acqua di rubinetto, accumula all'interno dell'esocuticola, ricca di solfato, alte concentrazioni di metalli. Le fonti di metallo nei capelli sono molteplici e vanno dalla dieta, all'inquinamento atmosferico fino all'irregolarità metabolica. Inoltre metalli come ferro, rame e manganese si depositano sul capello con un lavaggio o con l'acqua della piscina. Non vanno poi dimenticati i prodotti per capelli che contengono zinco o selenio (prodotti antiforfora), potassio, sodio o magnesio (saponi o shampoo) e anche da tinture per capelli contenenti acetato di piombo [1].
Tutti questi elementi nei capelli si trovano in una percentuale che caratterizza ogni individuo, come fossero vere e proprie impronte digitali.
a) Magnesio (media 30-45 mg/g): si trova in maggior quantità nei capelli di colore nero (fino a 170 mg/g).
b) Rame (media 16-50 mg/g): è importantissimo in due processi metabolici, quello di cheratinizzazione (formazione dei ponti disolfuro attraverso l'ossidazione della cisteina in cistina) e nel processo dove viene sintetizzata la melanina (catalizza la conversione della tirosina a DOPA); quindi il rame è endogeno alle fibre del capello.

c) Piombo (media 10-30 mg/g): si trova in maggiori quantità nei capelli di colore castano. È interessante sapere che per valutare la presenza di piombo nell'inquinamento ambientale viene analizzato il capello (a livello della parte distale del fusto), questo perché la quasi totalità di questo metallo presente nell'organismo deriva da quello esogeno ed il capello ne rappresenta la sede principale di accumulo.
d) Zinco (media 150-180 mg/g): indispensabile per la corretta funzione dei fattori di crescita e quindi per la corretta attività delle cellule germinative della matrice. In sua carenza il capello si indebolisce e rallenta il ritmo di crescita. L'eccesso di zinco invece determina carenza di rame a causa dell'induzione dell'enzima tioneurina che, a livello intestinale, lega il rame in modo preferenziale rallentandone o impedendone l'assorbimento.
e) Ferro (media 4-12 mg/g): più abbondante nei capelli rossi rispetto a quelli biondi e neri

Sia il rame che lo zinco sono legati ai melanosomi sia dei capelli neri che a quelli dei capelli rossi. I pigmenti del capello umano contengono un più alto contenuto di metalli rispetto alle altre regioni delle fibre [1].

1.3.4 Acqua

L'acqua ha un ruolo fondamentale nel capello umano e da essa dipendono molte delle proprietà chimiche e fisiche del capello e quindi anche cosmetiche. Il capello è fortemente igroscopico e la sua porosità, seppur estremamente variabile fra testa e punta (fra un'estremità e l'altra), si aggira intorno al 20%. La sua porosità determina un rapido assorbimento, circa il 75% di acqua ammissibile in 4 minuti, con rispettivo aumento di peso che può considerarsi del 12-18% [1]. A basse umidità l'acqua si lega con legami idrogeno alla fibra (ai gruppi guanidinici e amminici) ed a umidità relativa maggiore, intorno all'80%, aumenta l'assorbimento d'acqua in modo consistente riducendo persino la forza di legame delle molecole d'acqua già legate alla fibra (vedi tabella 1.4).

RH[a]	Approximate moisture content[b] (%)
29.2	6.0
40.3	7.6
50.0	9.8
65.0	12.8
70.3	13.6

[a]Temperature = 74°F
[b]Each value is an average of five determinations on dark brown Italian hair from DeMeo Bros. reported to be undamaged chemically. The hair was not extracted with solvent

Tabella 1.4: Contenuto d'acqua del capello a differenti umidità relative

Come si vede in tabella 1.5 si osservano dei cambiamenti nel diametro e nella lunghezza delle fibre del capello umano a diverse umidità relative (RH) e volendo si possono calcolare le relative variazioni di volume e area.

% RH	Moisture absorption			
	% increase in diameter	% increase in length	% increase cross-sectional area	% increase in volume
0	0	0	0	0
10	2.3	0.56	4.7	5.7
40	5.1	1.29	10.5	12.2
60	6.9	1.53	14.3	16.3
90	10.6	1.72	22.3	24.6
100	13.9	1.86	29.7	32.1

Tabella 1.5: Cambiamenti nella dimensione del capello umano vs. umidità

I dati in tabella evidenziano che all'aumento dell'RH è associato a un importante aumento del diametro, o rigonfiamento (swelling), del capello ed è correlato direttamente alla sua struttura fondamentale. Ci sono evidenti prove in letteratura che mostrano che anche le parti non cheratiniche del capello contribuiscono allo swelling e quindi vanno aggiunte all'attività svolta dai suoi filamenti intermedi-matrice [1].

1.3.5 Pigmenti

I pigmenti vengono rappresentati dalle melanine (sostanze naturali che presentano una colorazione), che si trovano nella corteccia dei capelli in forma granulare o diffusa. Possono solubilizzarsi in acidi e si decolorano con acqua ossigenata, ma sono insolubili in acqua. La tirosina è un precursore utilizzato dai melanociti per sintetizzare due principali tipi di melanina: la feomelanina presente nei capelli biondi, dorati, rossi, e l'eumelanina più scura e presente nei capelli neri [1].

1.4 Colore dei capelli

Le melanine sono le responsabili del colore dei capelli, quindi risulta elementare considerare che:

Le melanine esprimono cromaticamente tutti e tre i colori primari, infatti, in concreto esistono tre tipi di melanina [1]:

LA EUMELANINA con tonalità di colore bluastro (tipica delle popolazioni africane);

LA TRICOSIDERINA con tonalità di colore rosso (specifica delle popolazioni britanniche);

LA FEOMELANINA con tonalità di colore giallognolo (riscontrabile nelle popolazioni nordiche);

Queste tre melanine, a seconda dei quantitativi combinati tra loro, formano delle tonalità naturali dei capelli .
La preponderanza di un tipo di melanina rispetto alle altre "stabilisce" la tonalità del capello; mentre la concentrazione delle melanine conferisce l'intensità.

Se parliamo di colore naturale dei capelli, il seguente schema ci indica la concentrazione delle tre melanine in funzione dell'intensità del colore, che viene indicato in scala da 1 a 10 (vedi tabella1.6), dove il numero 1 corrisponde al colore più scuro , fino ad arrivare, in progressione decrescente al numero 10 , il livello più chiaro.
La resistenza della melanina allo "smantellamento" messo in atto dagli agenti ossidanti è diversa a secondo del tipo di pigmento, come si può vedere, l'EUMELANINA (blù) degrada con facilità, mentre TRICOSIDERINA e FEOMELANINA offrono molta più resistenza all'ossidazione.
Va da sé che in fase di schiaritura di un capello naturale, a secondo del livello di partenza (intensità) e del livello di arrivo, si avrà prevalenza della tonalità rosso-arancio o giallo (tab. 1.6).

		DENSITÀ DELLE MELANINE			
	Colori Naturali	Eumelanina	Tricosiderina	Feomelanina	Neutro
1	Nero	58%	35%	4%	3%
2	Bruno	52%	32%	9%	7%
3	Castano scuro	46%	30%	14%	10%
4	Castano medio	40%	27%	19%	14%
5	Castano chiaro	34%	24%	24%	18%
6	Biondo scuro	26%	24%	28%	22%
7	Biondo medio	20%	21%	33%	26%
8	Biondo chiaro	15%	16%	40%	29%
9	Biondo chiarissimo	9%	14%	43%	34%
10	Platino	3%	9%	51%	37%

Tabella 1.6: Le possibili combinazioni delle 3 diverse melanine

1.4.1 Il colore naturale dei capelli

La scala di toni o colori si ha con la variazione della concentrazione di melanine [2]:
1 Nero
2 Bruno
3 Castano scuro
4 Castano medio
5 Castano chiaro
6 Biondo scuro
7 Biondo medio
8 Biondo chiaro
9 Biondo chiarissimo
10 Platino

(la mancanza totale di melanina nella pelle e nei capelli è presente negli albini).

La quantità e il tipo di melanina determinano il riflesso o gradazione, inoltre, più i capelli sono scuri, meno sono visibili i riflessi.
Le varie concentrazioni di melanina permettono di avere una grande varietà di riflessi, tra i più comuni troviamo: Cenere, Dorato, Rame, Rosso

Un colore è dato quindi da un ben precisa combinazione di :

ALTEZZA DI TONO +TENDENZA DI RIFLESSO

1.5 Tinture per capelli [1]

Alzi la mano, soprattutto se si parla di donne e moda, chi non ha mai pensato di ricorrere, in varie fasi della vita, a cambiare il proprio colore dei capelli, scurendoli o decolorandoli grazie alla tintura per capelli. Fin dalla notte di tempi l'uomo si è sempre servito della natura (bacche, foglie, cortecce), e dei suoi colori per la salute e la bellezza del proprio aspetto, soprattutto se si parla di cosmetici o sostanze coloranti che potevano cambiare o meglio ancora migliorare sé stesso e gli altri [6]. Non è raro trovare tra gli scavi archeologici "fonti" di ciò di cui abbiamo ora parlato, coloranti per capelli e veri e propri preparati per il trucco a base vegetale si sono ritrovati nelle tombe degli antichi Egizi (dove era in uso l'Hennè), passando per i Greci ed arrivando ai Romani che usavano i tuorli d'uovo e le pratoline per schiarire le loro chiome.
Si arriva ai giorni nostri dove, "scavalcata" la moda delle tinture dal parrucchiere tanto in voga negli anni 60, si è passati tranquillamente al fai da te, grazie alle tinture sintetiche (chimiche) acquistabili in molti negozi e soprattutto di facile applicazione.
Esistono varie tinture per capelli: tinture naturali, tinture dirette (temporanee o semi-permanenti) e tinture permanenti e demi-permanenti e la loro classificazione si basa sulla tipologia di applicazione e di pigmento utilizzato [7][8].

1.5.1 Tinture naturali

Re di questa classifica è l'Hennè, se ne possono trovare tre "specie" [1]: Lawsonia inermis (fig 1.4), che dona un colore rosso naturale, se invece si vuole virare su di un rosso scuro fin quasi al nero corvino, raccomandata è l'Indigofera tinctoria [9]. La pianta che non dona colore, ma dona salute è la Cassia oboovata o "hennè" neutro, che spesso si trova "miscelato" ad altre colorazioni vegetali, come la camomilla, mentre mischiato al mallo di noce conferisce al capello un bel castano cioccolato. Va detto che, come molti dei prodotti che ci dona la natura, la Lawsonia inermis è un vero toccasana per i capelli poiché protegge il fusto dagli agenti esterni, riequilibra lo stato naturale della cute, previene i pidocchi e si mescola benissimo con il colore naturale del capello anche se precedentemente trattato [6].

Fra tutte queste citate sopra quella che troviamo con più facilità è l'henné, dal nome latino convenzionale Lawsonia inermis, e ha la seguente formula chimica [1][10]:

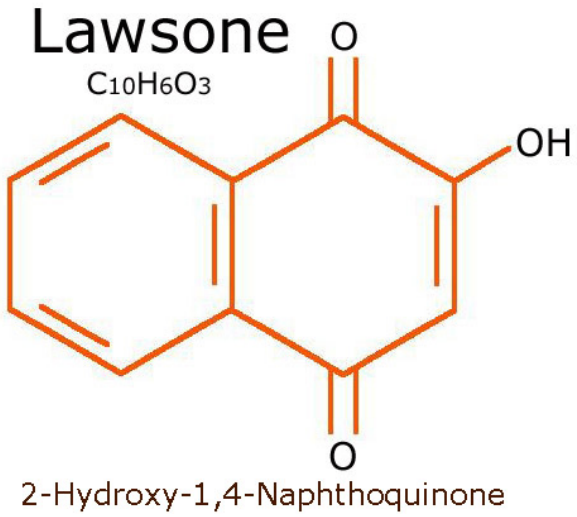


Figura 1.4: Struttura chimica del principio attivo dell'henné: il Lawsone

Ma va fatta molta attenzione!

Le società che commercializzano molte tinture definite henné, in realtà sono semplicemente a base di henné e che grazie all'aggiunta di pigmenti sintetici, sali metallici tossici e pigmenti derivanti da altre piante dichiarano che l'henné sia di diversi colori [6]. I sali metallici alterano e fissano il colore, al contrario dell'henné di ottima qualità. La sostanza utilizzata più spesso è l'acetato di piombo, ma vengono utilizzati molto anche il nitrato di argento, il rame, il nichel, il cobalto, il bismuto e il ferro. I pigmenti con acetato di piombo depositano gradualmente una miscela di solfuro di piombo e ossidi di piombo sul fusto del capello. I prodotti contenenti sali metallici possono reagire disastrosamente con le tinture chimiche danneggiando seriamente i capelli [8].

1.5.2 Tinture sintetiche

Questo tipo di prodotti per tintura vengono così classificati:

- prodotti di colorazione permanente, detti anche tinture di ossidazione
- prodotti di colorazione semipermanente, detti anche tinture dirette
- prodotti per tintura a base di sali metallici (quelle sopra citate, spesso a base di piante naturali!)
- prodotti di colorazione temporanea

1.5.2.1 Tinture ad ossidazione

Questi prodotti, che garantiscono un risultato duraturo e persistente permettono di schiarire o scurire il proprio colore naturale [11] o intensificare o modificare i riflessi. La loro composizione è in crema, spesso sono incolori ma grazie all'ossidazione si trasformano in colori permanenti [12].
Ciò che troviamo nelle confezioni commerciali sono dei precursori del colore che formano sostanze coloranti a seguito di reazioni chimiche di condensazione e di ossidazione.

In pratica, i precursori, essendo sostanze di piccole dimensioni, penetrano all'interno della fibra capillare, attraversando la cuticola fino ad arrivare alla corteccia, coadiuvati dal rigonfiamento del capello provocato dall'ambiente basico (non è un caso se molte composizioni per tintura facciano largo uso di ammoniaca).
L'ossidante utilizzato è il perossido di idrogeno, H_2O_2, più noto con il nome di acqua ossigenata.
Generalmente i precursori del colore sono composti organici appartenenti alla serie benzenica in cui sono presenti gruppi amminici – NH_2 o alcolici – OH [13].
Il para-diaminobenzene, il meta-diidrossibenzene e il para-aminofenolo sono i precursori maggiormente utilizzati [14].
I precursori, dopo esser penetrati all'interno della cuticola, iniziano a reagire con l'ossigeno che pian piano si decompone dal perossido d'idrogeno addizionato alla tintura al momento dell'uso, formando così pigmenti di maggiori dimensioni che rimangono incorporati nella fibra del capello.
Questi pigmenti colorati risultano particolarmente stabili all'azione di agenti atmosferici ed agli agenti chimici come shampoo, balsamo, lacca ed hanno un alto potere coprente.
L'acqua ossigenata consente un'azione colorante e decolorante del capello, dal un lato distrugge la melanina (colorante naturale) dall'altro permette la formazione dei pigmenti chimici che danno il nuovo colore al capello. Più precisamente il capello risulta schiarito, e diventa perciò passibile di essere colorato, se si vuole, in una tinta più chiara (o più scura) di quella sua naturale.
In base al colore che si vuole ottenere si sceglie la concentrazione di acqua ossigenata. Quella più comunemente utilizzata è a bassa concentrazione (10-20 % v/v) mentre quella a maggiore concentrazione (30-40 % v/v) viene usata quando si vuole schiarire di molto il colore [15].
Tutti i passaggi che portano alla formazione della tintura ad ossidazione (fig 1.5) [16]:

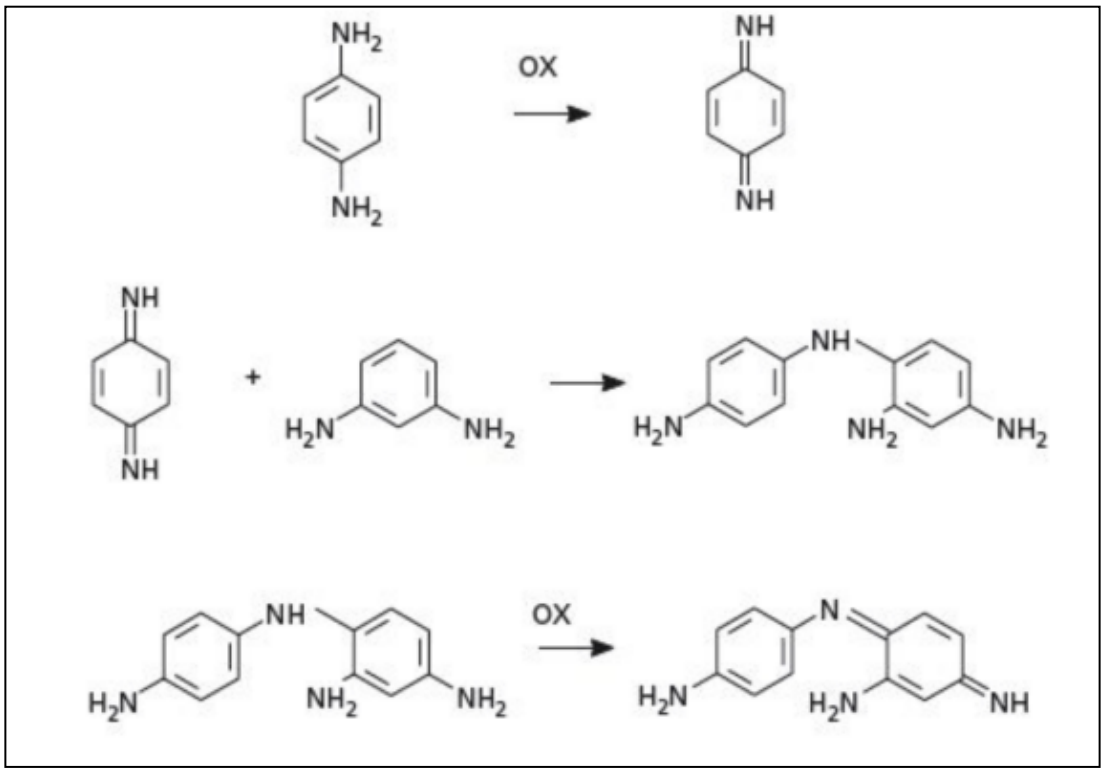


Figura 1.5: Principali passaggi della reazione chimica di una tintura ad ossidazione [16]

Al fine di uniformare, a livello di comunità europea, i vari colori è stata introdotta una classificazione secondo la seguente scala :

1 Nero
2 Bruno
3 Castano scuro
4 Castano
5 Castano chiaro
6 Biondo scuro
7 Biondo
8 Biondo chiaro
9 Biondo molto chiaro
10 Biondo chiarissimo

Questi codici utilizzati convenzionalmente sono una base per avere una chiave di lettura, ma oggi molti produttori di coloranti per capelli tendono a personalizzare i codici, ad esempio alcuni hanno una scala di colori che va da 1 a 12.

Alcuni parrucchieri, in base alla loro esperienza, sono soliti miscelare in opportune quantità tali colori al fine di ottenere quello desiderato.

1.5.2.2 Tinture dirette

Dette anche tinture semipermanenti, si chiamano dirette poiché contengono al loro interno sostanze coloranti pronte all'uso [1].
Colorano i capelli in maniera diretta, senza meccanismi di ossidazione né decolorazione, poiché privi di acqua ossigenata, spesso sono all'interno di un supporto cosmetico che ne garantisce la solubilizzazione.
Generalmente sono complessi come oranometallici, nitro-ammino benzeni, ammino-antrachinoni a carattere basico, di piccole dimensioni e per questo con elevata affinità alla fibra del capello.
Queste tinture si fermano sulla cuticola e non penetrano nella corteccia, ecco perché sono poco resistenti allo shampoo (durano infatti 5-6 lavaggi) e si applicano sui capelli appena asciugati e si lasciano in posa dai 15 ai 30 minuti.

1.5.2.3 Tinture a base di sali metallici

L'unica ancora presente in commercio è la tintura conosciuta come "colorazione progressiva" che viene applicata quotidianamente sui capelli bianchi e può essere usata a casa.
I coloranti metallici contengono sali di piombo come l'acetato di piombo $Pb(CH_3COO)_2$ e di argento come il nitrato di argento $AgNO_3$ e si usano in combinazione con riducenti come il solfito acido di sodio $NaHSO_3$ o l' 1,2,3 triidrossibenzene $C_6H_3(OH)_3$ noto con il nome di pirogallolo che accelerano la formazione del colore [1].
Queste tinture conferiscono un colore plumbeo opaco e metallico.

1.5.2.4 Prodotti di colorazione temporanea o fugace

Rapidi e semplici da usare cambiano temporaneamente il colore naturale o artificiale dei capelli, vengono usati spesso per [1]:

1) Se si è effettuata una colorazione permanente ma non si è soddisfatti;
2) Cancellare le classiche ed antiestetiche sfumature gialle dei capelli bianchi (si usa il colore grigio);
3) Restituire ad un capello opaco i riflessi.

Questi prodotti sono privi di ammoniaca e acqua ossigenata, non si risciacquano e sono pronti all'uso; rendono il capello corposo e brillante, si tolgono con uno shampoo ma nello stesso tempo non macchiano.

1.6 Principio e funzionamento meccanismo decolorazione

Nell'antichità i capelli venivano decolorati con l'infuso di camomilla, come accennato precedentemente. Per parlare di uno dei "decoloranti" più famosi, arrivato fino ai giorni nostri, si dovrà aspettare la seconda metà dell''800, quando grazie ad un profumiere e un parrucchiere francesi, verrà presentata a Parigi una soluzione al 3% di perossido di Idrogeno, la comune acqua ossigenata, che divenne da allora il componente principale per garantire l'ossigenazione dei capelli. Il perossido alla base del decolorante, penetra nel fusto del capello e grazie ad un processo di ossidazione "decolora" i pigmenti [1][17]. Questo processo consta di varie fasi e il capello, in ogni fase, cambia colore in maniera graduale (rosso e giallo di varie gradazioni fino ad arrivare al biondo definitivo). Ci sono però degli aspetti negativi, il perossido di idrogeno "fiacca" il capello che spesso si ritrova privo di lucentezza, elasticità e resistenza, inoltre rende più porosa la superficie del capello rendendo più scura la successiva colorazione (una maggiore porosità implica un maggior assorbimento di pigmento in fase di tintura) [1][17]. Va ricordato che le decolorazioni non dovranno mai essere energiche poiché i capelli arriverebbero a spezzarsi, senza contare le gravi ustioni della pelle, inoltre mai effettuare permanente e decolorazione insieme, prima la permanente e almeno dopo 15 giorni si può procedere alla decolorazione; si ricorda che il biondo medio o scuro si può schiarire fino a 4 gradi di tonalità, mentre i capelli neri non andrebbero mai decolorati al fine di raggiungere un colore molto chiaro poiché subirebbero gravi danni.

Vediamo ora cosa contengono i prodotti atti a schiarire i capelli [18][19]:

a) **Alcalinizzanti (il più usato è l'ammoniaca).** Queste sostanze aumentano la forza ossidante del perossido di idrogeno, rigonfiano il capello ed aprono meglio la cuticola. Gli alcalinizzanti sono presenti in moltissimi prodotti decoloranti, mentre non li troviamo nelle lozioni schiarenti dove è presente acqua ossigenata in soluzione debolmente acida (4-4.5).
b) **Agenti protettivi**. Sono dei protettivi nel vero senso della parola, riducono i danni della cheratina durante la decolorazione (ad es. derivati di cera, stearina, lecitina e lanolina).
c) **Rafforzatori di ossigenazione (persolfati)**. Servono a dare forza all'azione schiarente del perossido di idrogeno, presi singolarmente non schiariscono.

d) **Perossido di idrogeno** è uno sbiancante stabilizzato con acetanilide ed acido fosforico. È importante che la sua concentrazione, in prodotti commerciali pronti, non superi mai il 9% poiché potrebbe rovinare il capello e la cute.
e) **Sbiancanti ottici**. Minimizzano le sfumature tendenti all'arancio e al giallo e mettono in risalto la lucentezza del capello con un doppio effetto di schiaritura e luminosità.
f) **Tensioattivi**. Modificano la tensione superficiale del capello garantendo una maggiore uniformità dei prodotti che operano in fase di decolorazione.
g) **Tamponi**. Generalmente li troviamo sotto forma di sali di ammonio utilizzati con un alcalinizzante come l'ammoniaca, in questo modo si crea una soluzione tampone che aiuta ad evitare forti variazioni di pH che altrimenti si avrebbero aggiungendo basi o acidi forti.
h) **Addensant**i. Migliorano le caratteristiche di uso del prodotto (ad es. silice colloidale, derivato della cellulosa).
i) **Additivi colorati** (coloranti diretti). Servono a nascondere alcuni effetti di colore poco gradevoli e spesso vengono utilizzati per creare particolari sfumature.
Da non sottovalutare sono i prodotti da utilizzare dopo un processo destrutturante come la decolorazione e successiva colorazione. I prodotti post trattamento maggiormente utilizzati sono a base di acidi deboli (es. ac. citrico e ac. tartarico). C'è però anche la necessità di neutralizzare i residui degli alcali, diminuire la porosità, minimizzare il rigonfiamento del capello e rendere quanto più possibile liscia la cuticola, tutto ciò potrebbe esser fatto da un utilizzo combinato di agenti condizionatori (come sali di ammonio quaternari) e l'acido ascorbico [15].

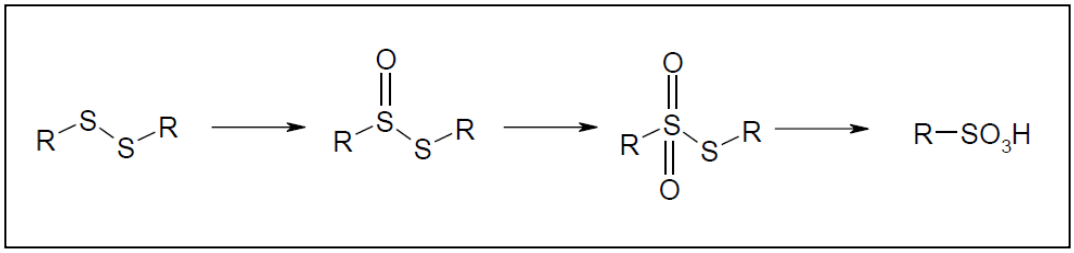


Figura 1.6: Decolorazione: meccanismo di scissione del legame S-S [17]

1.6.1 Capelli per Extensions

Le tipologie di capelli per la fabbricazione di extensions sono diverse ed in linea di massima il capello utilizzato dipende dall'etnia del fruitore finale. Ad ogni modo, in base alle diverse etnie presenti nel mondo ed alla conformazione della struttura del capello (ad esempio il capello cinese ed il capello di alcune popolazioni del sud America sono simili) si possono distinguere 4 tipologie: capelli Africani, capelli Europei, capelli Cinesi e capelli Indiani.
Il capello africano non è adatto per questo genere di applicazioni, principalmente per via dell'eccessivo arricciamento dello stesso, seppur è noto a tutti l'enorme utilizzo di extensions che

fanno le donne africane. A causa della difficoltà di lavorazione del capello afro, le donne africane utilizzano spesso il capello artificiale.
Il capello europeo invece non ha molto mercato poiché non è semplice da reperire e soprattutto ha un diametro molto piccolo. Questo, dopo un'ulteriore lavorazione prima dell'applicazione, si assottiglia ulteriormente al punto tale da essere molto diverso dal capello di chi intende fare l'applicazione con l'extensions.
Infine rimangono i capelli cinesi ed i capelli indiani. I primi sono molto più spessi ed hanno una sezione tonda, mentre i secondi hanno uno spessore intermedio ed una sezione di tipo ovale molto più compatibile con il capello europeo, vedi fig 1.7.

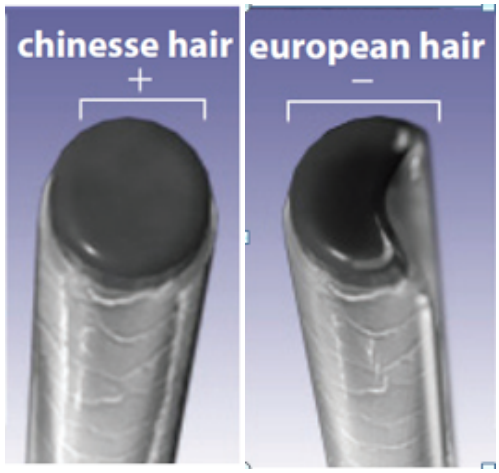


Figura 1.7: sezione del capello cinese ed europeo a confronto

Le donne indiane prendono molta cura dei loro capelli e spesso li trattano con olii che riducono di molto lo stress dovuto agli agenti atmosferici.
Inoltre, essendo la popolazione indiana in prevalenza di religione induista, accade che per una questione religiosa, donne, uomini e bambini, si recano al tempio induista e donano i propri capelli. Il tempio riceve queste donazioni ed organizza delle aste per la vendita dei capelli. Il maggior offerente si aggiudica l'asta, pagando in ogni caso moltissimi dollari per kg.
C'è un altro mercato per reperire la materia prima, i capelli "da caduta", ma questo prodotto ha un costo minore ed una qualità decisamente inferiore.
Il capello "da caduta", collezionato dalle donne dopo essersi pettinate i capelli e poi venduto ai raccoglitori di capelli, perde completamente la direzione della cuticola e quindi viene meno la qualità del prodotto. Questo capello viene chiamato "non remy" (fig. 1.8).
Il capello "tempio", acquistato alle aste, viene rigorosamente intrecciato e poi legato prima del taglio, in questo modo si ha la certezza che la cuticola mantiene la stessa direzione, avendo la garanzia di avere un prodotto esclusivo ed in grandi quantità, tanto da mettere una base d'asta molto elevata. Questo capello viene chiamato "remy" (fig. 1.8).

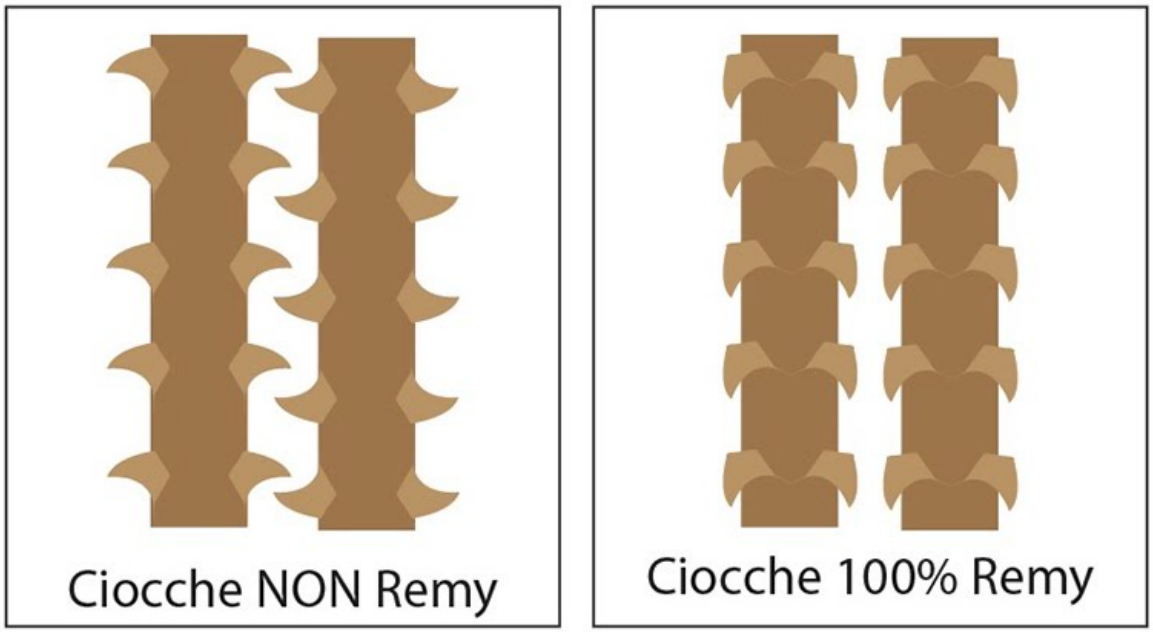


Figura 1.8: capelli remy e capelli non remy

Va poi considerato, in merito al costo dei capelli, che oltre alla direzione della cuticola conta tantissimo la lunghezza delle singole fibre e questo aspetto incide negativamente nei capelli "tempio". Il capello "tempio" si acquista in peso a costi elevatissimi e va tenuto conto che è suddiviso in lunghezze diverse, alcune delle quali vengono scartate. Va da se che chi si occupa, in azienda, dell'acquisizione della materia prima deve saper selezionare ogni lotto di prodotto che acquista.

1.7 Scambio termico

1.7.1 Introduzione alla trasmissione di calore

Al fine di ottenere un trasferimento di energia sotto forma di calore è indispensabile un salto termico.
Ma come si "sposta" questa energia? E quali meccanismi fisici stanno alla base del problema? Come si può quantizzare questa energia?

Nel campo industriale si riscontrano diversi esempi [20]:

- Il riscaldamento, il condizionamento e la ventilazione degli edifici.
- Le apparecchiature per la conversione dell'energia termica: motori alternativi, turbine, scambiatori di calore, generatori di vapore.
- La produzione e la conversione di energia termica tramite combustibili fossili o nucleari, la geotermia, l'energia solare.
- I processi produttivi.

Inoltre esempi degni di nota di scambio termico si trovano anche in altri settori quali il campo ambientale e quello biologico.

In campo ambientale, i fenomeni di scambio termico sono molto importanti in settori quali [20]:

- L'inquinamento dell'aria e dell'acqua.
- L'inquinamento termico da scarichi industriali.
- Le variazioni climatiche sia su scala globale, che locale.

A livello biologico, questi fenomeni sono importanti per [20]:

- La regolazione della temperatura corporea e quindi sono legati a quelle che sono definite le condizioni del benessere termo igrometrico e per i dati di progetto per gli impianti di condizionamento.
- Le ottimali condizioni per la riproduzione delle specie animali e vegetali.

1.7.2 Modalità di scambio termico

Attraverso la superficie del volume di controllo avremo uno scambio termico ogni qualvolta vi sia una differenza di temperatura tra l'ambiente e la superficie.
Questo trasferimento di energia avviene con modalità fisiche differenti. Si trovano, generalmente, tre modalità di scambio termico: conduzione, convezione ed irraggiamento. I primi due meccanismi si basano su stessi identici principi e sono legati alla presenza di massa in movimento nel sistema. L'unica diversità sta nel fatto che la conduzione è associata a moti atomici o molecolari, a differenza della convezione che è legata a moti macroscopici di massa.
L'irraggiamento, invece, è legato a fenomeni di propagazione di onde elettromagnetiche. Ecco spiegato perché lo scambio termico radiativo può avvenire anche nel vuoto [21].

1.7.2.1 La conduzione

Macroscopicamente, la conduzione termica si evidenzia come scambio di energia termica all'interno di corpi o tra corpi solidi, liquidi o gassosi, in contatto tra di loro, senza movimento evidente di materia. Lo scambio termico si ha quando c'è una cessione di energia cinetica molecolare (rotazionale e vibrazionale) da zone ad alta temperatura verso zone vicine a più bassa temperatura. Se parliamo di solidi metallici, oltre al meccanismo appena spiegato, si deve considerare anche la componente di energia trasportata grazie al movimento degli elettroni. La quantità d'energia termica, che si scambia o che si propaga nel corpo considerato, dipende dalla geometria e dalle caratteristiche dello stesso oltre che dalla differenza di temperatura tra le due porzioni del corpo interessate allo scambio termico. Un esempio, se si riveste un serbatoio di acqua bollente con lana di vetro (materiale isolante termico), si abbassa progressivamente l'entità della dispersione termica con l'aumentare dello spessore dell'isolante. Questa dispersione dipenderà anche dalla differenza di temperatura tra l'acqua ed ambiente circostante e dalla dimensione dell'area disperdente [21].

Nello studio dello scambio termico il fenomeno della conduzione può essere descritto e quantificato mediante la legge di Fourier.
Nel caso monodimensionale, andando a considerare una parete piana di cui è ipotizzata la distribuzione di temperatura T (x), si potrà scrivere:

$$q''_x = -k\, dT/dx \tag{1.8}$$

Il segno negativo nell'equazione (1.8) tiene conto del fatto che il flusso termico è nella direzione in cui vi è una diminuzione della temperatura. In condizioni stazionarie (per cui si ha una distribuzione T(x) lineare), il gradiente di temperatura è esprimibile come:

$$dT/dx = (T_2 - T_1)/L \tag{1.9}$$

da cui si ottiene

$$q''_x = -k\,(T_2 - T_1)/L = k\,(T_1 - T_2)/L = k\,(\Delta T/L) \tag{1.10}$$

L'equazione (1.10) fornisce il flusso termico per unità di area in caso di conduzione. Nel momento in cui si vuole determinare il flusso termico totale, non più per unità di area, dovrà considerarsi la seguente relazione:

$$q_x = q''_x \cdot A \tag{1.11}$$

Si noti come la relazione (1.11) descriva il flusso termico per conduzione (heat rate).

1.7.2.2 La convezione

Nella convezione, ovvero il modo di propagazione tipico dei fluidi (fig. 1.9), la propagazione del calore si ha con il trasporto macroscopico di materia. Mentre nei fluidi si può verificare anche trasporto di calore per convezione, il contrario non avviene mai nei solidi, in questi ultimi la convezione non può aver luogo. La convezione, che rappresenta il modo di trasporto di calore più sfruttato nelle applicazioni (pensiamo alle caldaie o agli impianti di riscaldamento centralizzati) può essere naturale o forzata. Nella naturale le parti di fluido più vicine alla fonte di calore si dilatano diventando più leggere e meno dense di quelle sovrastanti. Le parti di fluido più calde prendono il posto di quelle più fredde e viceversa dando luogo ad una corrente fluida con trasporto di calore. Nel convezione forzata, le correnti fluide vengono provocate artificialmente e per effettuare il trasporto di calore è indispensabile compiere un lavoro esterno per mantenere le correnti nel fluido; in generale alla convezione forzata si sovrappone la convezione naturale [21].

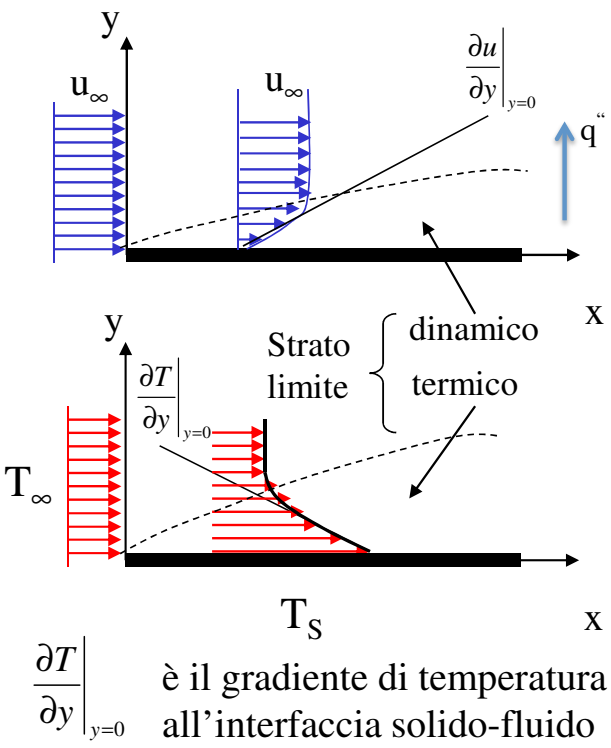


Figura 1.9: Convezione

La T (y) è la distribuzione di temperatura (andamento in funzione della coordinata y in questo caso), mentre la u_∞ rappresenta la velocità del fluido raggiunta in condizioni idrodinamiche [22]. La temperatura T varia da $T_S = T(\infty)$ fino a raggiungere T_∞. Nel caso in esame si consideri $T_S > T_\infty$.

Generalmente si hanno due tipologie di convezione:

1. naturale: il flusso è causato dalla variazione di densità, dovuta ai gradienti di temperatura nel fluido stesso;
2. forzata: il flusso `e causato da mezzi esterni.

Entrambi i tipi di convezione possono poi essere misti (detti anche combinati) o puri. In certi casi si può avere il calore latente (associa- to tipicamente a cambiamenti di fase) che va ad incidere sullo scambio termico.

Analogamente al caso della conduzione monodimensionale, si può giungere a q" come:

$$q" = h\,(T_s - T_\infty) \qquad (1.12)$$

espresso ovviamente in W/m^2, essendo q" il flusso termico convettivo per unità di area. L'equazione (1.12) è detta anche legge di Newton per il raffreddamento. Andrà inoltre analizzato il segno di q", per definirne il verso.

1.7.2.3 L'irraggiamento

L'irraggiamento è un sistema di trasmissione del calore che non prevede un mezzo (vedi fig. 1.10). Sia la Conduzione che la convezione, per tale motivo, accadono in forma macroscopica all'interno di un corpo a causa di interazioni microscopiche fra le varie particelle che lo costituiscono. Quando siamo in assenza di materia, conduzione e convezione non avvengono. Cosa diversa è per l'irraggiamento poiché è possibile anche attraverso il vuoto (naturalmente è necessaria la presenza di due corpi, al fine dello scambio di calore) [21].

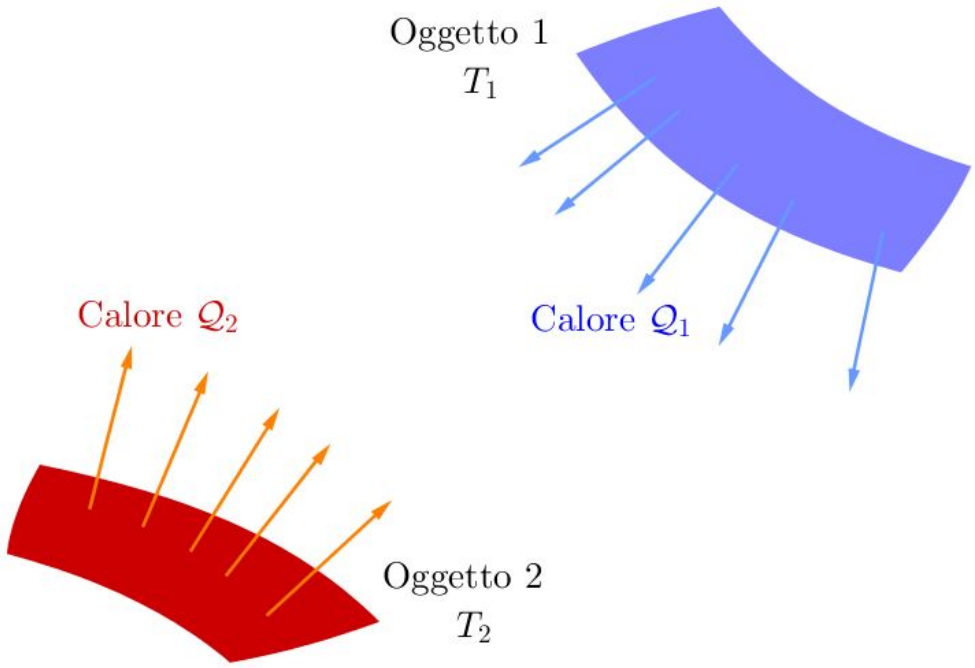


Figura 1.10: L'irraggiamento [22]

Anche per una sola temperatura la frequenza di questa radiazione non è unica (risultato che segue dalla legge di Planck per la radiazione elettromagnetica e dalla distribuzione di Boltzmann); però, secondo la legge di Wien, si trova sperimentalmente che la frequenza più alta è direttamente proporzionale alla temperatura d'emissione. Questa radiazione emessa, a temperature sufficientemente alte, diventa visibile: inizialmente il corpo appare rosso (il cosiddetto *calor rosso* si aggira attorno ai $700 \circ C$), poi diventa bianco (*calor bianco*, circa $1200 \circ$ C), e man mano che la

temperatura aumenta sempre più azzurro, fino a raggiungere il violetto (colori che si riscontrano solo nelle stelle, alle temperature di migliaia di gradi kelvin).
La radiazione di cui sopra, appena colpisce un altro corpo, inizia ad essere assorbita, altrimenti si propaga semplicemente attraverso la materia e nel vuoto. Nel corpo assorbente, a causa della radiazione termica, si incrementa l'agitazione molecolare, e quindi, macroscopicamente, registriamo un incremento della temperatura.
Risulta evidente che la quantità di calore trasmesso dall'irraggiamento è contenuta se la si confronta con quella trasmessa tramite conduzione o convezione. Secondo una legge che va sotto il nome di Legge di Stefan-Boltzmann, essa è proporzionale a T^4, e quindi cresce molto rapidamente al crescere della temperatura, mentre a basse temperature è infinitesima.
Si ha infatti che

$$Eb=\sigma T_s^4, \tag{1.13}$$

dove T_s è la temperatura assoluta (espressa in K) σ è appunto la costante di Stefan-Boltzmann, e vale circa $5.67 \cdot 10^{-8}\ W\ m^{-2} K^{-1}$. L'energia che si ottiene dall'applicazione dell'equazione (1.13) equivale all'energia che può essere emessa esclusivamente dal corpo nero (caso ideale). Nel caso reale dunque sarà necessario considerare il rendimento ε, definito emissività, per cui l'energia irradiata da un corpo sarà pari a

$$E = \varepsilon \sigma T_s^4 \tag{1.14}$$

con $0 \le \varepsilon \le 1$. La radiazione può però essere incidente su una superficie: si definisce la grandezza G, detto appunto irraggiamento, indipendentemente dalle fonti di radiazione. Si dovrà considerare il coefficiente α, per tenere anche qui conto dell'energia assorbita per unità di area nel caso reale (per cui α è un rendimento di assorbimento della radiazione incidente):

$$G_{abs} = G \cdot \alpha \tag{1.15}$$

dove $0 \le \alpha \le 1$. Nel momento in cui $\alpha < 1$, parte della radiazione incidente totale è riflessa (caso di superficie opaca). Nel momento in cui la superficie è in parte semitrasparente, parte della radiazione totale incidente può anche essere trasmessa.
Nella maggior parte dei casi, le regioni interne ad un ambiente sono caratterizzate da T diverse dalla temperatura riscontrata sulle pareti che racchiudono lo stesso ambiente, per cui si definiscono:
• T_{sur}, temperatura delle superfici che racchiudono l'ambiente;
• T_s, temperatura della superficie racchiusa.

Nel caso generico, si ha $T_{sur} \neq T_s$. Nel caso in cui si abbia invece $\alpha = \varepsilon$, si parlerà di corpo grigio.
La porzione di energia dovuta all'irraggiamento della superficie è pari a

$$q'' = q/A = \varepsilon E_b T_s - \alpha G = \varepsilon \sigma (T_s^4 - T_{sur}^4) \tag{1.16}$$

È spesso conveniente esprimere la relazione (1.16) come segue:

$$q_{rad} = h_r A(T_s - T_{sur}) \tag{1.17}$$

dove h_r è il coefficiente di scambio termico dovuto all'irraggiamento, definito come

$$h_r = \varepsilon \sigma (T_s - T_{sur}) (T_s^2 - T_{sur}^2) \tag{1.18}$$

Nel momento in cui si hanno entrambi gli effetti di convezione ed irraggiamento, il flusso termico totale si può calcolare mediante il principio di sovrapposizione degli effetti, per cui:

$$q = q_{conv} + q_{rad} = h\ A\ (T_s - T_{sur}) + \varepsilon\ A\ \sigma\ (T_s^2 - T_{sur}^2) \tag{1.19}$$

1.7.3 Resistenza termica

Da ciò che abbiamo visto in precedenza, è evidente come lo scambio termico si può esprimere genericamente come segue:

$$q = q''\ A = \Delta T / R_t \tag{1.19}$$

1.7.4 Il I principio della termodinamica

Ovvero, un'ulteriore forma per indicare la conservazione dell'energia in un sistema. Nel caso di sistema chiuso, l'unico modo che permette di scambiare energia è quello che prevede uno scambio di calore o che si subisca/compia lavoro da/verso l'esterno.
Se si utilizza il volume di controllo il riferimento è ad un sistema aperto, di cui va considerata anche la superficie di controllo attraverso cui "passa" la massa. Il tutto è riassunto nel seguente enunciato: tutto ciò che entra all'interno di un sistema deve essere pari a ciò che da questi esce. L'incremento di energia di un sistema deve essere pari all'energia che entra meno l'energia che esce, considerato un certo volume di controllo [23][24].
Ci troviamo ora nel caso sistema aperto, l'energia totale di cui si parla nel I Principio della Termodinamica si riferisce all'energia cinetica e all'energia potenziale, oltre che all'energia interna [22].

Dunque:

$$E_{meccanica} = E_{cinetica} + E_{potenziale} \tag{1.20}$$

Si potrà esprimere la conservazione dell'energia come segue:

$$\Delta E_{st} = E_{in} - E_{out} + E_g \tag{1.21}$$

mentre, derivando rispetto al tempo, si avrà:

$$\dot{E}_{st} = dE_{st} / dt = \dot{E}_{in} - \dot{E}_{out} + \dot{E}_{g} \tag{1.22}$$

Più nello specifico si consideri:

$$\dot{m} (u_t + pv + \tfrac{1}{2} V^2 + gz)_{in} - \dot{m} (u_t + pv + \tfrac{1}{2} V^2 + gz)_{out} + q - \dot{W} = 0 \tag{1.23}$$

Si può sostituire $u_t + pv$ con l'entalpia del sistema

$$i = u_t + pv \tag{1.24}$$

La differenza tra l'entalpia di un flusso in ingresso e quello in uscita è

$$i_{in} - i_{out} = c_p (T_{in} - T_{out}) \tag{1.25}$$

Nel caso di un fluido incomprimibile si ricordi che $c_p = c_V \equiv c$. Il termine legato al lavoro del flusso per un liquido è trascurabile per i nostri scopi, ecco dunque che ci si potrà ridurre alla relazione:

$$q = \dot{m}\ c_p (T_{out} - T_{in}) \tag{1.26}$$

Inoltre, sempre nel caso di un fluido incomprimibile, è giusto specificare, andrà trascurato il contributo cinetico e quello potenziale. Si specifica che la portata $\dot{m}$ è data da:

$$\dot{m} = \varrho V A_c \tag{1.27}$$

1.7.5 Il postulato di Fourier

Quando parliamo di conduzione e al fine di fissare alcuni concetti fondamentali è utile ripercorrere le esperienze di uno scienziato francese del XIX secolo, Jean Fourier (1768 – 1830), considerando un sistema molto semplice, costituito da una barretta cilindrica di materiale omogeneo (struttura del materiale uniforme in ogni punto) ed isotropo(proprietà termofisiche indipendenti dalla direzione) [24][25].

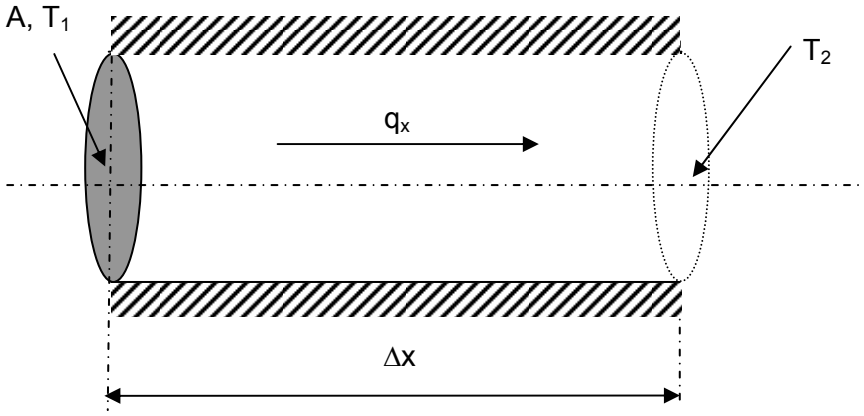


Figura 1.11: Flusso termico attraverso una barretta cilindrica [25]

Le estremità della barretta sono costituite da due superfici piane parallele a distanza Δx, mantenute a temperature diverse ed uniformi T_1 e T_2 (vedi fig. 1.11), con:

$$T_1 > T_2 , \qquad T_1 - T_2 = \Delta T$$

Δx e le singole aree in esame A (uguali tra loro); naturalmente andrà tenuto conto del comportamento del materiale introducendo la costante k (definita conduttività termica anche in precedenza), per cui

$$q_X = kA\ (\Delta T / \Delta x) \tag{1.28}$$

Considerando $\Delta x \rightarrow 0$ si ottiene

$$q_X = -\ kA\ (\Delta T / \Delta x) \tag{1.29}$$

Per quanto riguarda il flusso termico si avrà

$$q_X'' = q_X / A = -\ kA\ (\Delta T / \Delta x) \tag{1.30}$$

Si ricordi che il segno negativo all'interno dell'equazione (1.30) sta ad indicare, già specificato in precedenza, come il flusso termico proceda nella direzione in cui la T diminuisce [22]. Fourier ha dunque visto il flusso termico come una quantità direzionale (un vettore). Compresa perciò la natura vettoriale del flusso termico si può riscrivere l'equazione di Fourier nella sua forma più generale:

$$\overline{q}'' = -k\nabla T = -k\left(\frac{\partial T}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial T}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial T}{\partial z}\hat{k}\right) \tag{1.31}$$

dove il gradiente ∇T è in riferimento alla tridimensionalità di un tipico problema reale. Si specifica che la temperatura `e uno scalare, per cui T (x, y, z). Un ulteriore modo per riportare tale equazione potrebbe essere il seguente:

$$\overline{q}'' = q_n''\overline{n} = -k\frac{\partial T}{\partial n}\overline{n} \tag{1.32}$$

dove n `e il versore normale ad una superficie isoterma. In termini di singole coordinate si avrà:

$$\begin{cases} q_x'' = -k\frac{\partial T}{\partial x} \\ q_y'' = -k\frac{\partial T}{\partial y} \\ q_z'' = -k\frac{\partial T}{\partial z} \end{cases} \tag{1.33}$$

da cui

$$\overline{q}'' = \hat{i}q_x'' + \hat{j}q_y'' + \hat{k}q_z'' \tag{1.34}$$

Naturalmente, nel momento in cui si considera q" = –k∇T, si deve tenere conto dell'isotropia del mezzo considerato. In conclusione, l'equa- zione di Fourier è un'espressione vettoriale che indica come il flusso termico sia normale ad una superficie isoterma, nella direzione in cui diminuisce T. Tale formulazione può applicarsi a qualsiasi materiale (solido, liquido o gas che sia).

1.7.6 L'equazione generale della conduzione

Come detto sopra, l'interazione diretta tra le molecole del mezzo portano ad uno scambio di energia per conduzione e laddove esista un gradiente di temperatura, secondo le ipotesi della teoria cinetica molecolare, scambiano tra loro l'energia cinetica rotazionale e vibrazionale.

Avvenuti tali scambi essendosi modificata la quota di energia posseduta da ogni volumetto elementare del corpo, si modifica di conseguenza anche il campo delle temperature. È perciò descritto il fenomeno conduttivo al momento che è noto il campo di temperatura all'interno del corpo; questo campo che generalmente funzione delle coordinate spaziali x, y, z e del tempo t [25].

Va a questo punto precisata la funzione scalare [23]:

$$T = f(x,y,z,t) \tag{1.35}$$

Il luogo geometrico dei punti del corpo che in un certo istante del tempo t hanno la stessa temperatura è una superficie isoterma. Le superfici isoterme tra di loro non si intersecano mai in quanto un punto, in un certo istante, avrà un solo valore di temperatura. Ne consegue, quindi che in regime stazionario, cioè indipendente dal tempo, le superfici isoterme sono fisse: quindi, se si immagina di "fotografare" in istanti successivi la loro configurazione all'interno del corpo, le immagini che si otterrebbero risulterebbero assolutamente identiche fra loro [25].

In regime variabile, al contrario, le superfici isoterme sono mobili e si deformano: ciò significa che, se immaginiamo di fotografare in istanti successivi la loro configurazione all'interno del corpo, le immagini che si ottengono risulterebbero, ovviamente, diverse istante per istante. L'intersezione di un piano con le superfici isoterme determina su quel piano delle curve o linee isoterme che, come le superfici, sono continue e non si intersecano tra loro: il maggior gradiente di temperatura si riscontra attraversando le linee isoterme in una direzione n normale ad esse [25].

Per chiarire la (1.35), una possibile tecnica è quella di compiere un bilancio di energia su un elemento infinitesimo di volume di un generico corpo. Si osservi un mezzo omogeneo sul quale si vada a considerare un elemento infinitesimo di volume dV (Figura 1.12). La forma generale dell'equazione di conservazione dell'energia, limitatamente ai soli flussi termici, fornisce:

$$\dot{E}_{in} + \dot{E}_{g} - \dot{E}_{out} = \dot{E}_{st} \tag{1.36}$$

in cui:

$\dot{E}_{in}$ = potenza termica in ingresso [W];

$\dot{E}_{out}$ = potenza termica in uscita [W];

$\dot{E}_{g}$ = potenza termica generata [W];

$\dot{E}_{st}$ = potenza termica immagazzinata [W];

Considerando come superficie di controllo quella che delimita il volumetto dV = dx ▪ dy ▪ dz, si può procedere a esplicitare la relazione (1.36):

$$(q_X + q_Y + q_Z) + \dot{E}_g - (q_{X+dX} + q_{Y+dY} + q_{Z+dZ}) = \dot{E}_{st}$$

Dove i primi tre termini q_X, q_Y, q_Z indicano i flussi termici in entrata secondo la direzione di ciascun asse, ognuno perpendicolare ad una faccia del volumetto, ed termini q_{X+dX}, q_{Y+dY} q_{Z+dZ} sono relativi ai flussi termici in uscita secondo ogni direzione attraverso la faccia opposta. Questi ultimi sono enunciabili espandendo in serie di Taylor il flusso entrante secondo una stessa direzione e limitandosi approssimativamente ai primi due termini:

$$q_{x+dx} = q_x + \frac{\partial q_x}{\partial x} dx \;\; ; \;\; q_{y+dy} = q_y + \frac{\partial q_y}{\partial y} dy \;\; ; \;\; q_{z+dz} = q_z + \frac{\partial q_z}{\partial z} dz$$

In pratica queste espressioni ci dicono che i flussi uscenti sono pari al flusso in entrata più la sua variazione lungo la direzione considerata, espressa dalla sua derivata prima.

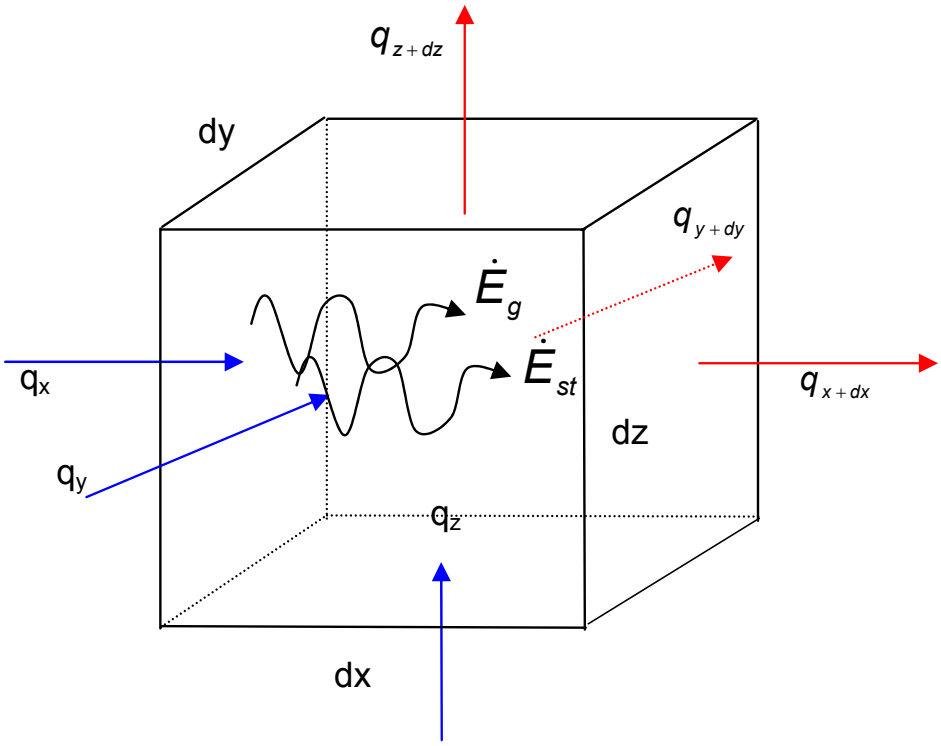


Figura 1.12: Bilancio sull'elemento infinitesimo dV [22]

Tutti questi termini sono flussi termici puramente conduttivi e perciò devono essere valutati con la legge di Fourier, secondo la quale:

$$q_x = -kdy \cdot dz \frac{\partial T}{\partial x} \quad q_y = -kdx \cdot dz \frac{\partial T}{\partial y} \quad q_z = -kdx \cdot dy \frac{\partial T}{\partial z}$$

Facendo una serie di sostituzioni si ottiene l'equazione per la diffusione del calore in forma generica:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(k\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(k\frac{\partial T}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(k\frac{\partial T}{\partial z}\right) + \dot{q} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t}$$

Se la conduttività termica è costante si arriva a quella che è definita diffusività termica o equazione di Fourier:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\dot{q}}{k} = \frac{1}{\alpha}\frac{\partial T}{\partial t}$$

dove $\alpha = k / \rho c_p$

In caso di stato stazionario avremo:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(k\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(k\frac{\partial T}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(k\frac{\partial T}{\partial z}\right) + \dot{q} = 0$$

per un eventuale scambio termico monodimensionale sarà:

$$\frac{d}{dx}\left(k\frac{dT}{dx}\right) = 0$$

mentre in caso di stazionarietà e monodimensionalità:

$$\frac{dq_x''}{dx} = 0$$

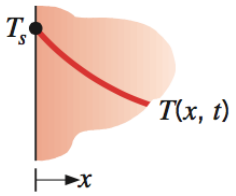
1.7.6.1 Condizioni di contorno

Le relazioni ottenute nel paragrafo precedente hanno un significato fisico solo quando vengono specificate le caratteristiche geometriche del sistema e le condizioni termiche lungo i suoi confini che si considerano: 'condizioni al contorno' (fig. 1.13). Inoltre, se il sistema non è in regime stazionario sarà necessario che venga indicato il suo stato termico all'istante iniziale del fenomeno che si va ad osservare (condizioni Iniziali) [25].

Casi notevoli di condizioni a contorno su una superficie (per x = 0) sono riportati nella figura sottostante [22]:

1. Constant surface temperature

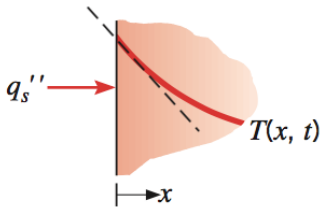
$$T(0, t) = T_s$$



2. Constant surface heat flux

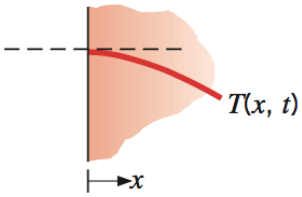
(a) Finite heat flux

$$-k\frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=0} = q_s''$$



(b) Adiabatic or insulated surface

$$\frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=0} = 0$$



3. Convection surface condition

$$-k\frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=0} = h[T_\infty - T(0, t)]$$

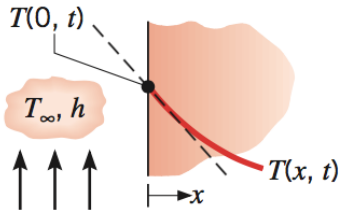


Figura 1.13: Condizioni a contorno notevole.

1.7.6.2 Scambio termico semplice

Consideriamo uno strato piano semplice in regime stazionario e senza alcuna generazione interna di calore (vedi fig. 1.14). La parete piana (The Plane Wall) Di seguito si analizza il caso della parete piana. Considerando la monodimensionalità del problema in esame, la T è funzione della sola direzione x (fig. 1.14) [24]:

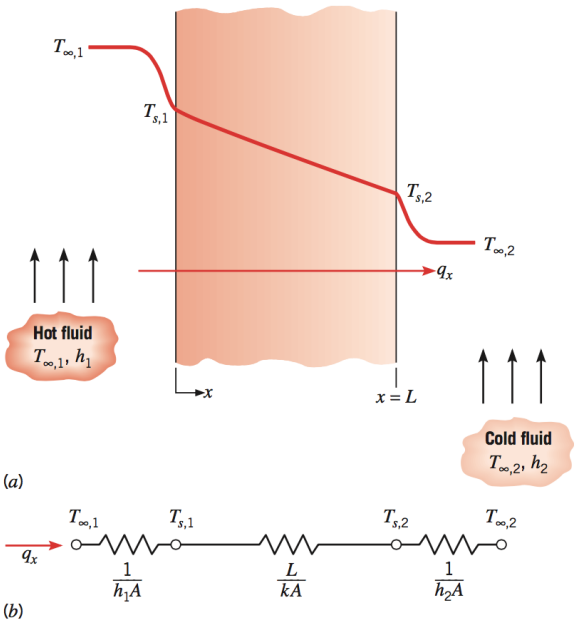


Figura 1.14: Resistenze in serie [22].

L'equazione utile per la determinazione della distribuzione di temperatura sarà quella espressa dalla relazione:

$$\frac{d}{dx}\left(k\frac{dT}{dx}\right) = 0$$

da cui, dopo una serie di passaggi, si ottiene l'equazione per il calcolo del flusso termico per unità di area:

$$q_x'' = \frac{q_x}{A} = \frac{k}{L}\left(T_{s,1} - T_{s,2}\right)$$

1.7.6.3 Scambio termico parete composta

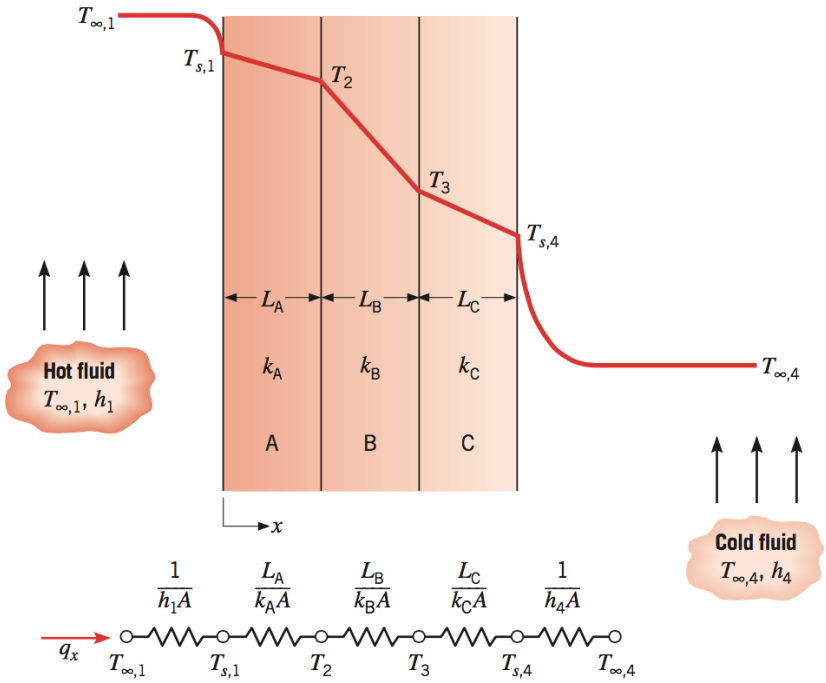


Figura 1.15: Parete composta: resistenze termiche disposte in serie [22]

A partire da una resistenza termica data da:

$$R_{t,cond} = \frac{T_{s,1} - T_{s,2}}{q_x} = \frac{L}{kA}$$

Nel caso di convezione

$$R_{t,conv} = \frac{T_s - T_\infty}{q} = \frac{1}{hA}$$

nel caso di irraggiamento

$$R_{t,rad} = \frac{T_s - T_{sur}}{q_{rad}} = \frac{1}{h_r A}$$

e nel caso di parete composta

$$q_x = \frac{T_{\infty,1} - T_{\infty,4}}{\Sigma R_t}$$

e quindi

$$R_{tot} = \Sigma R_t = \frac{\Delta T}{q} = \frac{1}{UA}$$

dove U è il coefficiente di trasmittanza termica

$$U = \frac{1}{R_{tot} \cdot A} \quad \Rightarrow \quad q_x = UA\Delta T$$

2. Materiali e metodi

2.1 Materiali

I materiali adoperati sono: Capelli indiani di provenienza dal tempio; vasca in polipropilene (PP) di colore bianco; prodotti chimici come perossido di idrogeno (H_2O_2), percarbonato di sodio, carbonato di sodio, bicarbonato di sodio, tensioattivi, (consultare cap. 1.6).

2.2 PLC, Sonda di temperatura, Sonda di pH

Per ciò che riguarda la strumentazione utilizzata, si tenga conto del seguente elenco (comprensivo del modello univoco del singolo strumento):

- quadro di registrazione dati programmabile, fornito di display per visualizzare l'andamento nel tempo dei vari parametri oggetto di analisi (fig. 2.1);
- sonde per il controllo della temperatura (fig. 2.2);
- sensore di pH completo con trasduttore per il controllo del pH all'interno del bagno di depigmentazione effettuato nella vasca (fig. 2.3);

Si riporta, in tabella 2.1, a titolo illustrativo l'elenco della strumentazione necessaria alla misurazione:

CODICE	DESCRIZIONE	U.M.	Q.TA'
	QUADRO REGISTRAZIONE CARRELLATO COMPLETO DI:	NR	1,00
ENDRRSG351W530	REGISTRATORE VIDEOGRAFICO A COLORI IN SOSTITUZIONE AL MOD. RSG30 FUORI PRODUZIONE, 6 INGRESSI DIGITALI 6 RELE' GRIGIO CHIARO NELLA PARTE ANERIORE,VERNICIATO A POLVERE. PANNELLO 144X144mm,IP65,NEMA4X. NORMALE OPERAZIONE DI DIALOGO TESTO+NAVIGATORE. DISPLAY DA 5,7 POLLICI. INGRESSO SEGNALE:8X UNIVERSALE. ALIMENTAZIONE 24V (-10%+15%) AC/DC COMUNICAZIONE RS232/485+ETHERNET RJ45+USB LINGUA DISPLAY ITALIANO	NR	1,00
ZATR100	TR PT100 CLASSE B IN CASSETTA AIS 3 FILI	NR	2,00
PX200050015	SENS.UMID.+TEMP.2X0..10V SERIE EE21FT3B5 PER MONTAGGIO IN CANALA	NR	2,00
	COLLAUDO E MONTAGGIO VS. SEDE DA NS. TECNICO		
	TARIFFA GIORNALIERA	NR	1,00

Tabella 2.1: Elenco strumentazione



Figura 2.1: PLC utilizzato per l'acquisizione dei dati (in alto a destra interfaccia utente - in basso a destra interno della cassa - a sinistra PLC).



Figura 2.2: Sonda per il controllo della temperatura TR PT100



Figura 2.3: Sensore di pH completo di trasduttore per il controllo del pH nel bagno di depigmentazione

2.2.1 Modalità di montaggio della strumentazione

Il tecnico che ha l'incarico della gestione della strumentazione provvede al posizionamento delle sonde e al collegamento con il PLC per l'acquisizione dei dati (di cui si discuterà nell'apposita sezione "Sistemi di controllo"). In modo particolare, di seguito viene riportato uno schema generale delle varie sonde utilizzate e del posizionamento della strumentazione rispetto alla struttura della vasca rettangolare (ad esempio fig. 2.4):

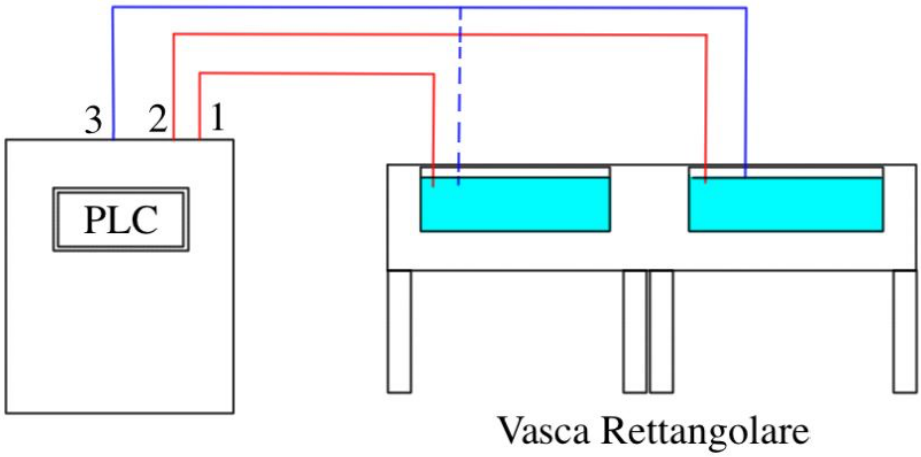


Figura 2.4: Posizionamento della strumentazione nella vasca rettangolare (sonde di temperatura in rosso, misuratore di pH in blu).

Si consideri l'assegnazione dei seguenti parametri relativamente alla centralina del PLC stesso:

- CH 1: sonda di temperatura;
- CH 2: sonda di temperatura;
- CH 3: misuratore di pH.

2.2.2 Correzione valore visualizzato su plc (mediante offset)

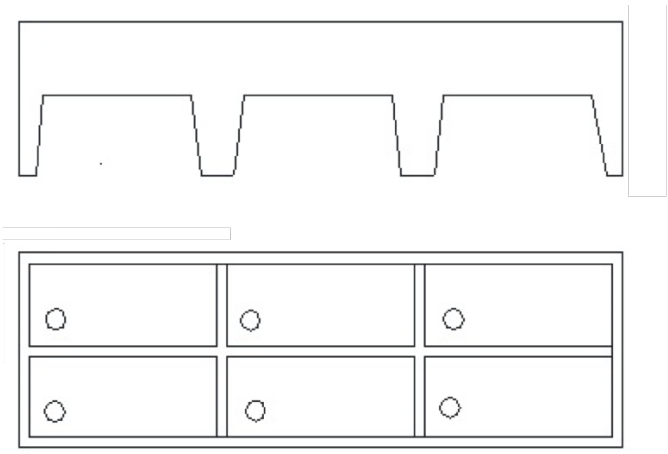
Viene specificato come sia stato necessario effettuare una modifica nelle impostazioni del PLC al fine di permettere una corretta visualizzazione del valore misurato dalle sonde, poiché tale valore risultava affetto da errore sistematico (nel caso delle sonde di temperatura, la T_{mis} risultava superiore di circa 3°C rispetto alla T_{amb}). Proprio per questo si è scelto di procedere all'impostazione di un offset che permettesse di visualizzare la temperatura reale. Come strumento di riferimento è stato considerato un termometro a bulbo caratterizzato da una risoluzione di 0,1°C. Per i valori di offset impostati il riferimento è ai seguenti dati:

OFFSET SONDA TEMPERATURA 1: -3.2°C
OFFSET SONDA TEMPERATURA 2: -3.3°C
OFFSET SONDA pH: *nessun offset impostato*

2.2.3 Caratteristiche delle vasche di depigmentazione

Tutta la sperimentazione riguarderà le misurazioni effettuate sulla vasca rettangolare, attualmente in uso presso l'azienda nel reparto di produzione. Di seguito vengono riportate delle brevi descrizioni riguardo la vasca:

vasca di depigmentazione rettangolare (fig. 2.5): le attuali vasche utilizzate in fase di depigmentazione della materia prima, sono realizzate in moduli da 6 vasche ciascuno. La disposizione delle vasche è in sequenza. Ogni vasca all'interno del modulo è dotata di coperchio anch'esso in polipropilene



Schema della vecchia vasca per la depigmentazione



Vasche di depigmentazione in uso

Figura 2.5: immagine vasca rettangolare

2.3 Impianto filtraggio acqua di processo



Figura 2.6: impianto di filtrazione acqua

L'impianto di cui parliamo è formato da tre filtri (fig. 2.6) costituita da una miscela di resine scavenger e carboni attivi ed una pompa per il ricircolo dell'acqua.

I Carboni Attivi lavorano secondo il processo di adsorbimento. L'adsorbimento è un processo dove si utilizza il carbone attivo, come fase solida, usato per la rimozione ed il trattenimento di una sostanza disciolta in acqua. La superficie di scambio della struttura solida è opportuno che sia piuttosto grande (500 – 1500 m2/g) in modo da rendere il cardone attivo molto funzionale per l'adsorbimento di diversi tipi di inquinanti disciolti nelle Acque Reflue. Va inoltre considerato che il carbone attivo presenta due varianti: Carbone Attivo in Polvere (utilizzato in campi di applicazione dove sono previste piccole quantità di acque reflue o specificatamente per particelle molto piccole come quelle contenute nei fumi e/o nell'aria) e Carbone Attivo Granulare (utilizzato in campi di applicazioni dove sono previste quantità di acqua elevata da trattare) [26].

Il Carbone Attivo Granulare, applicato principalmente nel trattamento delle acque, può adsorbire le seguenti sostanze solubili:

- Tensioattivi
- Oli minerali
- Lieviti

– Sostanze non solubili in acqua
– Idrocarburi
– Odori
– Sapori

Descrizione del processo
Il Carbone Attivo si trova all'interno di una colonna di metallo o in plastica istallata generalmente fuori terra, l'acqua viene pompata al suo interno e passa attraverso il materiale adsorbente per poi fuoriuscire tramite un sistema di scarico. Naturalmente l'attività data dal sistema "colonna + carbone" è fortemente legata alla temperatura e alla natura delle sostanze. Va spesso fatta manutenzione al filtro poiché l'acqua, passando nella colonna, accumula dei detriti che potrebbero ostruire la porosità dei Carboni. Per manutenzione si intende la sostituzione del filtro, ma anche la sua rigenerazione che si fa generalmente attraverso un'ossidazione della materia organica. Dopo una classica ossidazione il filtro a Carboni Attivi può ridurre la sua efficienza del 5-10%.

Resine Scavenger sono polimeri (resine) con gruppi funzionali legati che reagiscono con specifici sottoprodotti (impurità o reagenti in eccesso) prodotti in una reazione. I gruppi funzionali del polimero consentono l'uso di diverse tipologie scavenger, in quanto essi sono isolati all'interno di una resina o sono semplicemente legati al supporto solido di un cordone [26]. Quindi, i gruppi funzionali di uno scavenger reagiranno in maniera minima con i gruppi funzionali di un altro [27].

2.4 Cromatografia liquida ad alta prestazione – spettrometria di massa (HPLC-MS)

La sigla HPLC-MS (dall'inglese *high performance liquid chromatography-mass spectrometry*) sta ad indicare esattamente la Cromatografia Liquida ad Alta Prestazione accoppiata alla Spettrometria di Massa. Da un lato si ha l'HPLC che separa i composti presenti nel campione dall'altro l'MS funziona da rivelatore [28][29].

Fra i vari tipi di cromatografia, l'HPLC è un tipo di cromatografia liquida che rappresenta l'evoluzione strumentale della cromatografia in fase liquida su colonna classica.
Questa tecnica cromatografica consente di separare due o più composti presenti in un solvente basandosi sull'equilibrio di affinità tra due fasi: una "fase stazionaria" situata all'interno della colonna cromatografica e una "fase mobile" che fluisce attraverso essa.
Se una sostanza avesse una maggiore affinità alla fase stazionaria rispetto alla fase mobile impiegherebbe un tempo maggiore per percorrere la colonna cromatografica, e viene definito "tempo di ritenzione", rispetto ad una sostanza che avesse una bassa affinità per la fase stazionaria ed alta affinità per la fase mobile [28].
All'inizio della colonna cromatografica si inietta il campione da analizzare e viene poi spinto, a pressioni elevate (centinaia di atm), dalla fase mobile attraverso la fase stazionaria.
Per migliorare l'efficienza di separazione è importante avere delle particelle di riempimento con dimensioni piuttosto ridotte (generalmente sono contenute fra 3 e 10 μm), a tal proposito, se si vuole avere un'adeguata velocità di flusso dell'eluente (e quindi velocizzare i tempi per l'analisi), si deve applicare un'elevata pressione.

In fondo alla colonna va applicato un rivelatore che non necessariamente debba essere un MS (IR, UV-VIS, spettrofluorimetrico, spettrometro di massa) ed un computer in modo da consentire un'analisi continuativa all'uscita della colonna e quindi di poter quantificare e/o identificare le sostanze iniettate tramite apposito cromatogramma [29].
Questa tecnica ha dei vantaggi: la colonna a dimensione ridotta può evitare gli eventuali problemi di deviazioni longitudinali e di percorsi alternativi; la velocità di eluizione è costante e regolabile; la velocità di esecuzione è piuttosto ridotta; il sistema necessita di piccole quantità di composto per avviare l'analisi comportando una maggiore precisione e accuratezza [30].
C'è però uno svantaggio non da poco degli apparecchi per HPLC : il costo molto più elevato rispetto ad una cromatografia su colonna tradizionale, anche se, in verità non è possibile paragonare le due metodiche poiché presentano campi di applicazione diversi.

Poiché ci sono delle elevate pressioni di esercizio, rispetto ad altre tecniche cromatografiche, la strumentazione per HPLC è più complessa. I componenti principali dell'apparecchiatura per HPLC sono:

- Sistemi di introduzione del campione
- Colonna
- Riempimento della colonna
- Pompe
- Rivelatori
- Contenitori per la fase mobile

Lo sviluppo della tecnologia ha portato ad una diversa tipologia di contenitori integrati a degasatori, distillatori e sistemi di filtraggio, per solventi impiegati come fase mobile. In questo modo si può meglio rispettare alcune esigenze come solventi privi di impurità, facendo riferimento anche a gas disciolti e particolato, per non interferire nell'analisi [29].
Con l'utilizzo di un eluente che non vari la composizione durante l'analisi, si possono eseguire separazioni all'HPLC con *eluizione isocratica,* oppure, laddove si è in presenza di un eluente che varia la sua natura durante l'analisi in modo continuo o a step, con *eluizione a gradiente*. L'eluizione a gradiente può migliorare la risoluzione dell'analisi o diminuirne il tempo, effetti simili ai programmi di temperatura adottati in gascromatografia. Per operare in queste condizioni è però fondamentale che lo strumento sia dotato di una camera dove poter miscelare i solventi prelevati dai contenitori e successivamente inviarli alla colonna [28].

Le pompe per HPLC devono soddisfare i seguenti requisiti:

- resistenza alla corrosione
- erogare flussi di fase mobile nell'intervallo comunemente compreso tra 0,1 e 10 ml/min
- garantire la riproducibilità del flusso relativa migliore dello 0,5%

- capacità di sostenere pressioni fino a centinaia di atmosfere
- stabilità della pressione generata (importante per non creare rumore nel cromatogramma)

I principali tipi di pompe impiegate negli strumenti sono: pompe alternative a pistone, pompe a siringa e pompe pneumatiche.

2.4.1 Sistemi di introduzione del campione

È importantissimo essere riproducibile nella quantità di campione da introdurre nella colonna, poiché questo rappresenta la precisione di un'analisi all'HPLC. Ad oggi ci sono sistemi di preparazione del campione che raggiungono precisioni relative dello 0,1% e che consentono di variare la quantità di campione introdotto in un intervallo di 5-500 μL. Volendo ci sono delle valvole di iniezione, adatte a microcampioni, che permettono di lavorare con volumi di campione compresi fra 0,5 e 5 μL. Inoltre queste valvole possono alloggiare e trasferire il campione senza che venga interrotto il flusso che attraversa la colonna [29].

2.4.2 Colonne

La colonna è un mezzo dentro al quale il materiale è diviso, ed in base alla composizione di solventi, gli analiti possono raggiungere diverse velocità di eluizione. Generalmente le colonne sono in acciaio inossidabile e levigato, ma se le pressioni di operazione sono inferiori a 10 atm è sufficiente utilizzare colonne in vetro spesso. È possibile usare colonne di opportune lunghezze per esigenze specifiche, ma la lunghezza standard varia fra 10 e 30 cm e il diametro interno va da 2 a 4,6 mm. Il diametro delle particelle di riempimento invece va da 3,5 a 10 μm.
Oggi si possono trovare colonne più corte e più sottili con il vantaggio di consumare meno il solvente e velocizzare i tempi di analisi [28][30].
Per monitorare la temperatura della colonna fino al decimo di grado, le colonne sono generalmente dotate di fornetti termostatici, questo permette di ottenere cromatogrammi migliori [30].
È necessario utilizzare colonne di protezione, di norma più corte di quelle analitiche, in cui la fase mobile viene fatta passare prima di accedere alla colonna analitica, questo perché sebbene i solventi impiegati in HPLC siano purificati è comunque possibile che contengano contaminanti in grado di intaccare la perfetta funzionalità della colonna. Quindi la colonna di protezione ha la funzione di filtro, ma anche quella ridurre le perdite di fase stazionaria, all'interno della stessa, saturando la fase mobile con la fase stazionaria [28].

2.4.3 Rivelatori

Per garantire l'idoneità un rilevatore all'uso in HPLC dovrebbe soddisfare le seguenti caratteristiche [29]:

- tempo di risposta breve;
- risposta lineare per più ordini di grandezza;
- elevata facilità d'uso e affidabilità;
- uniformità di risposta nei confronti di tutti gli analiti o al contrario elevata specificità per particolari composti;

- piccolo volume interno per evitare allargamento delle bande;
- buona stabilità e riproducibilità;
- rivelazione non distruttiva;
- Sensibilità adeguata, che ovviamente dipende sia dalle particolari esigenze dell'operatore che dal tipo di campione da analizzare.

Diversi sono i tipi di rilevatori, come accennato sopra, i più impiegati sono quelli ad assorbimento UV [28]. Per le proteine però si usano i metodi a fluorescenza, poi ci sono rilevatori elettrochimici, a spettrometro di massa ed altri ancora [29].

2.4.4 Rivelatori a spettrometro di massa

Lo spettrometro di massa lavora sotto vuoto spinto e questo crea dei problemi nell'utilizzo di MS come rivelatore in HPLC, poiché non gestisce con semplicità le grandi quantità di eluito provenienti dalla colonna. A tal proposito si è cercato di sviluppare idonee interfacce in modo da ridurre o ancora meglio eliminare il solvente utilizzato come eluente [28].
La fase mobile, nella ionizzazione elettrospray, che proviene dalla colonna, viene a sua volta introdotta, con una velocità intorno a 1 μl/min, in un capillare elettrospray (qualora si volesse la velocità di flusso si può aumentare, massimo 1 ml/min, generando però un peggioramento nel rapporto segnale/rumore). Va tenuto conto che il capillare, sempre rispetto al controlettrodo, deve avere un potenziale che oscilla fra 2,5 e 4 kV. La differenza di potenziale generata confluisce alle goccioline, formatesi dall'eluito in uscita dall'ago, di assumere la stessa carica superficiale dell'ago, creando un flusso delle stesse goccioline verso il controelettrodo di carica opposta. In questo tratto di spazio fra ago e controelettrodo si osserva l'evaporazione del solvente [29]. L'evaporazione porta ad un aumento della densità di carica superficiale che a sua volta comporta una disgregazione delle goccioline in particelle ancora più piccole. Quanto descritto avviene in continuo fino alla completa evaporazione del solvente, a questo punto il solo analita rimasto attraversa il controelettrodo ed entra nello spettrometro di massa. L'intero processo è interessante per via degli spettri ottenuti molto semplificati, ma essendoci poca frammentazione delle molecole dell'analita, non si hanno molte informazioni [28].
Nell'interfaccia thermospray l'eluito passa in un capillare riscaldato e d'acciaio, qui si ha ionizzazione e vaporizzazione dell'analita. La ionizzazione viene generata da meccanismi di trasferimento di carica indotti da composti, come trietilammina o acetato di ammonio, che generalmente si aggiungono all'eluente [29]. Come anche nella tecnica sopra, la differenza di potenziale applicata al capillare porta l'analita ionizzato nella direzione dello spettrometro di massa a velocità di flusso intorno ai 2 ml/min. Questa tecnica può essere usata solo con eluenti polari, poiché sono gli unici in grado di solubilizzare gli agenti ionizzanti per trasferimento di carica, e come nel caso dell'elettrospray, si hanno spettri poveri di informazioni per via della scarsa frammentazione.
Sono state sviluppate numerose altre interfacce, si ricordano la ionizzazione chimica a pressione atmosferica (APCI) e la fotoionizzazione a pressione atmosferica [30].

2.5 Microscopia a scansione elettronica (SEM)

2.5.1 Cenni sulla struttura dello strumento

Il SEM è uno strumento nel quale una "sonda" elettronica (un fascio con un diametro fra 5 e 100 nm) esplora una data area del campione.
Nell'interazione elettroni/atomi del campione vengono generati una serie di segnali in vario modo correlati alla struttura del campione stesso, questi segnali raccolti da opportuni rivelatori sono utilizzati per costruire una "mappa" del campione.
Per realizzare le operazioni effettuate devono essere disponibili una serie di condizioni ed apparati tecnologici i più importanti dei quali si possono riassumere nei punti seguenti :

- dei rivelatori per i diversi segnali da raccogliere;
- un ambiente in cui sia realizzato un vuoto adeguato , migliore di 10^{-5} : 10^{-6} hPa;
- una sorgente di elettroni di sufficiente brillantezza (densità di corrente/angolo solido);
- un apparato elettro-ottico (lenti magnetiche) per focalizzare e controllare la sonda elettronica ;
- un sistema per la costruzione e registrazione delle "mappe".

2.5.2 Interazione fascio/campione

Processi elastici ed inelastici
Nell'interazione fra il fascio incidente ed il campione avvengono una serie di processi complessi attraverso i quali l'energia trasportata dagli elettroni incidenti viene dissipata nel campione determinando l'emissione da esso di una serie di segnali alcuni dei quali vengono utilizzati per ottenere informazioni sulla struttura del campione stesso. Si prendono, quindi, in considerazione i processi di diffusione elastica ed inelastici degli elettroni incidenti da parte degli atomi del campione esaminando i segnali prodotti da tali processi. Nella diffusione elastica gli elettroni incidenti interagiscono con il campo coulombiano (elettrostatico) del nucleo atomico. Poiché un nucleo atomico è alcune migliaia di volte più pesante di un elettrone l'energia trasferita in tale interazione è generalmente piccola (fino ad alcune decine di eV in confronto ai 20 : 30 KeV degli elettroni incidenti) mentre gli angoli di diffusione possono essere anche molto grandi (fino a 180° elettroni retrodiffusi). Un aspetto molto importante della diffusione elastica è che la sezione d'urto per tale processo cresce con Z2, perciò sarà preponderante nei campioni costituiti da elementi pesanti [31] .
Nei processi di diffusione anelastica gli elettroni incidenti interagiscono con gli orbitali atomici e perdono energia ionizzando tali orbitali. Lo spettro delle perdite di energia va da pochi eV fino ad alcuni KeV , ma in generale le perdite sono piccole rispetto all'energia totale dell'elettrone incidente, per cui il percorso dell'elettrone nel campione può essere descritto come se l'elettrone perdesse energia in maniera continua muovendosi in un mezzo "viscoso": $dE/ds = -cost. (Z\rho/AEm) \ln (1.166Em/J)$ Teoria di Bethe.
A seguito di un processo di diffusione anelastica l'elettrone incidente è diffuso sotto angoli considerevolmente più piccoli di quelli sotto cui è diffuso dopo un urto elastico.

Riassumendo: mentre i processi elastici sono sostanzialmente responsabili della diffusione degli elettroni fuori della direzione di incidenza, i processi anelastici hanno la responsabilità del trasferimento di energia al campione. Il volume di interazione degli elettroni incidenti è dipendente dalla loro energia e dal numero atomico Z del campione : in materiali con Z alto sono prevalenti i processi elastici caratterizzati da grandi angoli di diffusione e quindi il volume di diffusione tenderà ad avere un rapporto larghezza / profondità grande; al contrario con Z basso sono predominanti i processi anelastici nei quali l'elettrone incidente subisce solo piccole deviazioni dalla direzione iniziale, va da sé che il volume di interazione tenderà ad assumere una forma più allungata con un rapporto larghezza/profondità più piccolo. A parità di altre condizioni gli elettroni di energia maggiore perdono meno energia per unità di percorso dE/ds = -(1/E) ed in questo modo possono diffondere in un volume maggiore prima di fermarsi [31].

2.5.3 Generazione dei segnali

I segnali usati nella microscopia elettronica a scansione vengono dal volume di interazione del fascio tuttavia, a seconda del segnale che si utilizza, la zona da cui il segnale proviene e l'informazione trasportata possono variare in maniera notevole.
L'interazione del fascio elettronico primario con la materia produce molteplici emissioni (elettroni secondari, elettroni retrodiffusi, elettroni Auger, raggi X, catodoluminescenza) ogni singola emissione può essere utilizzata per produrre diversi tipi di immagine ed ottenere quindi diverse informazioni sul campione. Tra le emissioni possibili gli elettroni retrodiffusi (BSE) sono quelli che, dopo aver subito uno o più processi di diffusione elastica, riaffiorano dal campione con tutta o una parte notevole della loro energia iniziale Eo [31] .
Il processo di diffusione elastica viene influenzato in maniera forte dal numero atomico Z degli atomi del campione, per cui l'efficienza di produzione di BSE è dipendente dal numero atomico medio del campione nel volume di interazione e cresce in modo continuativo con Z.
Gli elettroni secondari SE sono prodotti nei processi di diffusione anelastica quando gli orbitali atomici sono ionizzati; gli elettroni che si producono hanno energie basse e possono emergere dal campione solo se arrivano da profondità non superiori ai 50nm [31] .
A differenza dei BSE l'efficienza di produzione di SE è correlata in maniera minore alla composizione del campione ma risente invece della forma e della profondità del volume di interazione crescendo evidentemente al crescere del rapporto larghezza/profondità del volume stesso.

2.5.4 Formazione dell'immagine al SEM

Rivelatori di elettroni secondari
Uno dei segnali emessi dal campione conseguente all'interazione con il fascio è costituito dagli elettroni secondari (che hanno bassa energia) "nati" in seguito a collisioni inelastiche fra gli atomi del campione. Possedendo un'energia molto bassa essi possono provenire da una profondità non superiore a 2÷50nm circa. Il rivelatore di SE universalmente utilizzato è il rivelatore di Everhart-Thornley. In maniera schematica il rivelatore funziona nel modo seguente: gli SE sono raccolti da

una griglia tenuta ad un potenziale di poche centinaia di Volt (250V), questo permette di collezionare gli elettroni secondari emessi dal campione anche in direzioni fuori dall'angolo solido corrispondente all'apertura del detector .
Quando entrano nel rivelatore gli elettroni sono accelerati da una differenza di potenziale di 10÷12KV ed inviati su uno scintillatore (CaF_2, plastiche drogate, ecc.); quest'ultimo produce fotoni che tramite una guida luce sono inviati ad un fotomoltiplicatore dal quale esce un segnale in tensione con un guadagno di $10^5 \div 10^6$. [31]

2.5.5 Rivelatori di elettroni retrodiffusi

. Gli elettroni retrodiffusi BSE fanno parte del fascio incidente e dopo aver subito un processo di scattering elastico sono riemessi dal campione con energie vicine a quelle E_0 del fascio incidente. Per i BSE vengono usati rivelatori a scintillazione convenzionali. Questi sono in genere di scarsa efficienza poiché è molto difficoltoso raccogliere elettroni che escono dal campione in direzioni non comprese nell'angolo solido del rivelatore non essendo possibile deflettere le traiettorie di elettroni energetici così come si fa con gli SE.
Più produttivi sono i rivelatori a stato solido: in questo caso il rivelatore è costituito da un semiconduttore in genere Si ; quando un elettrone energetico passa sul cristallo, elettroni della banda di valenza piena ricevono sufficiente energia per transitare nella banda di conduzione vuota ; in questo modo si formano delle coppie elettrone-lacuna (nel Si l'energia per creare una coppia è di 3.6eV un singolo elettrone di 10KeV può creare fino a 2800 coppie). Se quindi si applica una tensione esterna al semiconduttore è possibile raccogliere una corrente che, se efficacemente amplificata, può essere utilizzata per costruire la mappa del campione. Un rivelatore a stato solido può avere inoltre una geometria ed essere disposto in modo tale da raccogliere i BSE con grande efficienza [31].

2.5.6 Contrasto Topografico

Il contrasto topografico nasce dalla forte dipendenza del numero di elettroni secondari prodotti dall'angolo di incidenza del fascio (vedi fig. 2.7).
In maniera sintetica si può capire questo effetto tenendo ben presente che il volume di diffusione del fascio nel campione si avvicina alla superficie (del campione) man mano che aumenta l'angolo di incidenza di tilt θ (per incidenza normale $\theta=0$) e di conseguenza diminuisce lo spessore che gli SE devono attraversare per uscire dal campione ed aumentano gli SE prodotti.
L'angolo di incidenza è variabile a causa dell'inclinazione delle superficie del campione. In ogni punto in cui il fascio colpisce la superficie, il numero di elettroni raccolti dal rivelatore fornisce una informazione diretta sull'inclinazione della superficie del campione [31].
Con sorpresa un osservatore può interpretare facilmente un'immagine in contrasto topografico e capire la reale forma del campione perché, a causa del meccanismo appena rappresentato , vi è una grande similitudine con l'immagine ottica che verrebbe prodotta illuminando il campione con luce che proviene dalla stessa direzione del fascio elettronico.

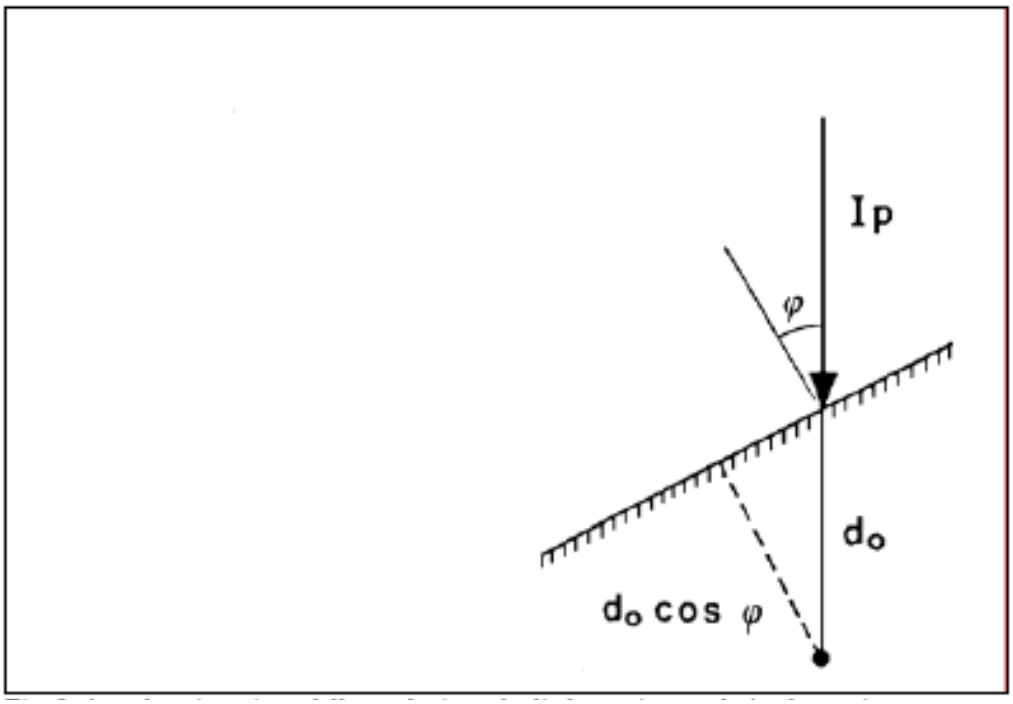


Figura 2.7: Disegno utile per la spiegazione della produzione degli elettroni secondari nel campione

2.5.7 Contrasto composito

Il coefficiente di retrodiffusione μ (cioè la frazione di elettroni incidenti che vengono retrodiffusi mediante processi di scattering elastico) dipende fortemente dal numero atomico Z del campione, di cui è una frazione monotona crescente (≈0.1 per bassi numeri atomici, ≈0.6 per alti numeri atomici).
Mettendo da parte il contributo che può venire dal contrasto topografico, una mappa del campione costruita mediante i BSE avrà all'interno un importante contributo correlato all'andamento del numero atomico nelle diverse zone del campione [31].

2.6 Dinamometro

Le misure meccaniche di capelli sono state valutate mediante prove di stress-strain. La curva stress-strain viene ricavata dalla misura di una forza normalizzata per la sezione del provino (stress) in funzione della deformazione relativa (strain).
Le prove tensili vengono in generale ricondotte alla definizione di tre parametri: il modulo di Young (o modulo iniziale), lo stress alla rottura o sforzo tensile (tensile strenght) e l'allungamento percentuale massimo (deformazione).
Il modulo di Young (E) è un parametro che illustra la rigidità di un materiale.
Un materiale rigido (elevato modulo di Young) che richiede una notevole forza (sforzo tensile) per produrre una piccola estensione (deformazione tensile), è un materiale che, ovviamente, cambia

difficilmente forma. Al contrario, un piccolo sforzo produce una grande deformazione se si è in presenza di un materiale cedevole.
Il modulo di Young è calcolato dalla pendenza della parte iniziale della curva stress-strain, caratterizzata da un andamento lineare. In questa parte il materiale segue ancora la legge di Hooke e la deformazione prodotta è reversibile [32].
Si introducono le grandezze di sforzo unitario, o *stress*, e di deformazione unitaria, o *strain* [33].

Si definisce:

$$\textbf{sforzo unitario}: \sigma = F / A_0$$

dove con F si indica la forza applicata e con A_0 si indica l'area della sezione resistente del provino indeformato;

$$\textbf{deformazione}: \gamma = (l - l_0) / l_0$$

dove con l si indica la lunghezza del provino dopo la deformazione e con l_0 si indica la lunghezza iniziale del medesimo provino.

E quindi il **Modulo Elastico** (o Modulo di Young) è:

$$E = \sigma / \gamma$$

Il comportamento meccanico delle fibre di capelli in questo studio, è stato seguito mediante l'utilizzo di un Dinamometro ZWICK ROELL Z 0.5 TN (fig. 2.8) con una cella in grado di sopportare un carico massimo di 50 N, interfacciato con un computer contenente il software TEXT EXPERT II per l'analisi dei dati.



Figura 2.8: Dinamometro ZWICK ROELL Z 0.5 TN

I due bracci del dinamometro sono costituiti da 2 morsetti, uno superiore e uno inferiore rivestiti da un polimero antiscivolo adatto al fissaggio dei capelli.
Per realizzare l'analisi, tra i due bracci del dinamometro, collocati tra loro ad una distanza di 150 mm, si posiziona un singolo capello a 2-3 cm dalla radice.
Questa procedura è stata ripetuta per 20 volte per avere un dato statistico significativo. I campioni di capelli analizzati presentavano un diametro medio di 80 μm. La velocità di deformazione impiegata per ogni analisi è stata costante e pari a 2 mm/min.

2.7 Gascromatografia

La gascromatografia, GC, è una tecnica cromatografica della chimica analitica piuttosto diffusa che opera sulla ripartizione di quei componenti, separati in funzione delle differenti affinità che ci sono in ogni sostanza miscelata fra le fasi, di una miscela da analizzare tra due fasi: una stazionaria ed una mobile gassosa.
Precisamente è costituita da un piccolo forno termostabile in cui viene messa una colonna cromatografica (tubo capillare in vetro molto sottile e lungo alcuni metri, sulle cui pareti interne è stato depositato uno strato sottile della fase fissa costituita a sua volta da una sostanza stabile). A questo punto viene immesso un campione con un flusso di gas inerte (ad es. H_2, N_2, He) da una estremità dell'iniettore e successivamente, dopo un certo tempo, i componenti separati fuoriescono col flusso di gas dalla parte opposta del sensore. Nel punto di fuoriuscita va posizionato un rilevatore in grado di segnalarli [28].

Quando si parla di *gascromatografia*, oggi, ci si riferisce a quella sopra descritta, ovvero la gascromatografia ad alta risoluzione (HRGC), questa è una *gascromatografia con colonna capillare* che viene adottata come tecnica prevalente (se non l'unica) a partire dagli anni ottanta. In passato si utilizzava la PCG, *cromatografia con colonna impaccata*, era basata su colonne più corte e di diametro maggiore, assumendo una forma geometrica dalla cui oggi deriva il termine "colonna" ed utilizzato anche per i sottilissimi capillari ancora in uso [28].

Con questa tecnica si possono analizzare campioni solidi, liquidi o gassosi ed ancora oggi, nonostante è una tecnica datata, se ne fa uso per la separazione di miscele complesse. L'unica inconvenienza è rappresentata dal fatto che il campione deve essere necessariamente volatile ed in un intervallo di temperatura compreso fra quella ambiente e i 350 °C. Ad ogni modo è possibile trovare un gascromatografo in moltissimi laboratori a causa delle molteplici applicazioni dello strumento.
I sistemi base di separazione che più si utilizzano in gascromatografia sono adsorbimento e ripartizione fra le fasi [28]:

- **adsorbimento**: qui si ha un solido come fase stazionaria e sulla superficie dello stesso sono situati dei siti attivi capaci di stabilire alcuni legami secondari (es. Van der Waals, dipolo-dipolo indotto, dipolo-dipolo, ponte idrogeno, ecc.) con le diverse molecole della miscela interessate. Si parla di cromatografia gas-solido, GSC [29].
- **ripartizione**: qui si ha un liquido come fase stazionaria ed avviene una vera e propria solubilizzazione di tutte le sostanze nella fase stazionaria ripartendosi tra le due fasi immiscibili. Si parla di cromatografia gas-liquido, GLC [29].

La fase stazionaria, nel caso del metodo su colonna impaccata, è generalmente costituita da un liquido non volatile e come supporto c'è una polvere che uniformemente riempie la colonna; mentre, nel caso di colonna capillare, si ha un film sottile qualche micron sulla parete interna della colonna che, come dicevamo sopra, deve esser lunga più di 10 m ed avere un diametro inferiore ad un millimetro. Il liquido utilizzato varia a seconda dei composta da analizzare.
Riguardo alla fase mobile si ha un gas, chiamato gas di trasporto, tipo azoto, elio o argon, in alcuni casi anche idrogeno o anidride carbonica, gas che devono essere chimicamente inerti, a bassa viscosità e soprattutto ottenibili ad elevatissima purezza (99,9%) [28].
È importante fare attenzione alla presenza di acqua poiché potrebbe danneggiare il rivelatore o comunque esser parte in causa del deterioramento della fase stazionaria, va poi tutto ricalibrato in funzione del tipo di analisi, dal tipo di colonna e dal solvente usato [29].

<u>Strumentazione</u>
Il campione, inserito nella parte alta della colonna in presenza del gas di trasporto a flusso costante, viene separato, solitamente per polarità, in funzione di quanto le sue componenti siano affini alla fase stazionaria. Va considerato che operando sulla temperatura della colonna, tenendola costante (isoterma) o fatta variare con un ciclo termico definito, si può intervenire per migliorare la separazione.

L’eluito, ovvero il campione che esce dall’estremità opposta della colonna, viene letto da un rivelatore. Il rilevatore genera poi un segnale in funzione del tempo, fissando a zero l’istante in cui il campione è stato inserito nella colonna, questo segnale viene rappresentato da un diagramma e non è altro che il cromatogramma del campione analizzato. Questo cromatogramma è costituito da una serie di picchi di varia altezza ed ampiezza distribuiti sull’asse del tempo [28].
L’identità del composto eluito si evince dal tempo di ritenzione di ogni picco, mentre dall’altezza e dall’area dei picchi si possono ricavare le concentrazioni o le quantità assolute dei vari composti presenti nel campione analizzato e questo varia a seconda del rivelatore impiegato.

3. Risultati e discussione

Sostanzialmente questa attività di ricerca si prefigge anche l'obiettivo di ottenere, per poi trasferire all'azienda, una maggiore conoscenza tecnico scientifica del processo di lavorazione e laddove necessario suggerire un ammodernamento del ciclo industriale attraverso l'ottimizzazione ed automazione di alcune fasi. Ottimizzare il processo significa migliorare la qualità del prodotto finito, ma anche ridurre gli scarti con conseguente riduzione dei costi della materia prima, riduzione degli agenti chimici, riduzione dei costi energetici ed idrici.

3.1 Analisi dei parametri di processo

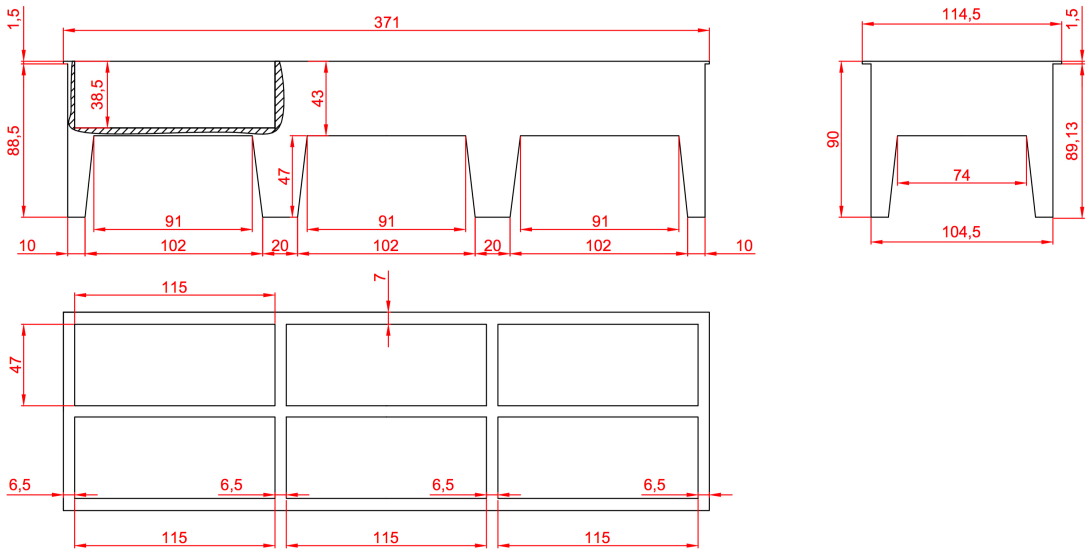
Dimensionamento energetico delle vasche di depigmentazione in cui la materia prima viene immersa nelle prime stazioni della catena produttiva.
La fase iniziale di rilevamento dati prevede delle misurazioni di grandezze fisiche, prima tra cui la temperatura, con lo scopo di poter rappresentare quanto più accuratamente la dinamica del flusso termico (l'analisi dei parametri chimici non sarà considerata in quanto parametri come il pH rientrano nel segreto industriale associato al prodotto). Le rilevazioni sono state effettuate presso la sede produttiva aziendale, con l'utilizzo di termometri a resistenza. I dati ottenuti sono stati successivamente elaborati in formato digitale, per l'elaborazione di un modello generale per il processo in esame.

3.1.1 Scelte tecniche e progettuali per il dimensionamento

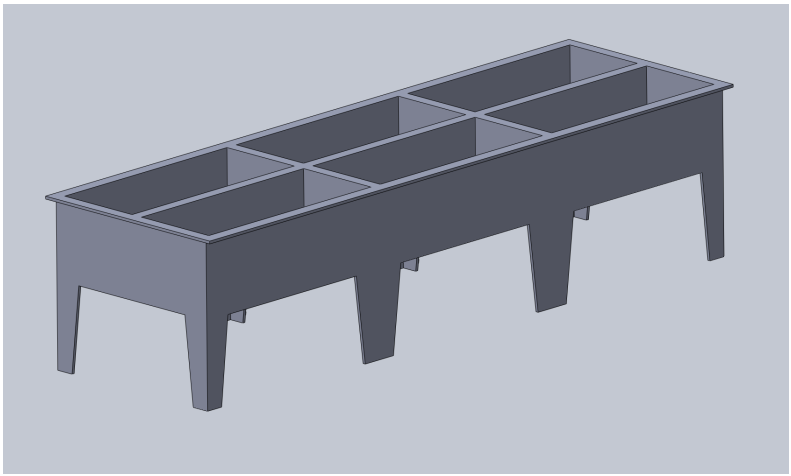
In sede di analisi, per motivazioni concernenti la trattazione (a seguire) riguardante l'andamento delle temperature e le tempistiche di processo, particolare attenzione dovrà essere attribuita alla disposizione in sequenza delle vasche per i moduli utilizzati attualmente all'interno del processo produttivo: infatti, tale disposizione è caratterizzata da maggiori dispersioni termiche, specificatamente in corrispondenza della porzione perimetrale esterna, soggetta maggiormente a scambi termici e al conseguente raffreddamento.

3.1.2 Scenari di simulazione nella vasca di depigmentazione attualmente in uso

La fase di simulazione si apre con la realizzazione delle geometrie su cui verrà condotto lo studio. Inizialmente, come primo approccio all'ambiente Comsol, si è scelto di analizzare il caso bidimensionale stazionario. Si è dunque optato per un graduale aumento della complessità dello studio da implementare, fino a giungere al caso tridimensionale per la struttura completa della vasca di depigmentazione, secondo le configurazioni geometriche alternative, ritenute più adatte alle specifiche necessità aziendali.



(a) quote indicative espresse in cm



(b) Modello 3D della vasca

Figura 3.1: Vasca reale attualmente utilizzata

Determinazione del coefficiente di scambio convettivo. Ai fini della corretta impostazione del coefficiente di scambio termico convettivo h, sarebbe stato consigliabile effettuare il calcolo mediante l'utilizzo dei parametri adimensionali, come mostrato in seguito:

$$h = Nu \cdot \frac{k}{L} \tag{3.1}$$

da cui si deduce la dipendenza dalla temperatura della superficie di cui si considera la lunghezza caratteristica L. Data la non conoscenza a priori di tale temperatura superficiale T_s si è resa necessaria la consultazione della normativa (UNI ISO 6946:2008), dalle cui tabelle è stato possibile risalire ad un coefficiente di scambio termico convettivo tipico in tali condizioni. I parametri presi come riferimento sono stati, infatti, le condizioni ambientali dell'ambiente di lavoro industriale, la cui temperatura è stata considerata come da normativa pari a 18°C.
In ambito civile, si è soliti considerare l'analisi termica di una parete tenendo conto della convezione e dell'irraggiamento. Ecco che si procederà sfruttando un'analogia con il caso di applicazione civile per il calcolo del coefficiente convettivo, chiamato più propriamente coefficiente di adduzione h_{add}. Tale parametro, dimensionalmente analogo ad h, sarà calcolato tenendo conto dell'apporto convettivo e di quello radiativo del flusso termico dovuto all'aria sulla superficie della parete. Per cui:

$$h_{add} = h + h_r \tag{3.2}$$

in cui

$$h_r = \epsilon \cdot h_{r,0} \tag{3.3}$$

In questo caso, la prova verrà eseguita su di una vasca che si trova in ambiente chiuso. Consultando la normativa di riferimento sono stati ottenuti i dati in tabella 3.1:

Parametro	**Valore**	**Note**
ϵ	0,9	Valore tipicamente usato in edilizia
h	5,00 $\frac{W}{m^2 \cdot K}$	Da normativa per flusso termico ascendente
$h_{r,0}$	5,04 $\frac{W}{m^2 \cdot K}$	Da normativa

Tabella 3.1: Parametri necessari al calcolo di h_{add} (ai sensi della UNI ISO 6946:2008)

Il flusso termico è stato considerato ascendente a seguito di simulazioni effettuate ad hoc variando h in range tipici, ottenendo andamenti analoghi a quello mostrato in Fig. 3.4.

È stata assunta una T_{rif} = 18 °C, per cui si è provveduto ad effettuare un'interpolazione di tipo lineare per ottenere $h_{r,0}$ corrispondente alla temperatura di riferimento.

Temperatura [°C]	$h_{r,0}$ [W/(m^2 · K)]
-10	4,1
0	4,6
10	5,1
20	5,1
30	6,3

Tabella 3.2: Tabella da norma UNI ISO 6946:2008 per il calcolo di $h_{r,0}$

Sarà possibile ottenere h_r = 4, 54 W/(m^2 · K) tramite la relazione (3.3) ed il coefficiente di adduzione h_{add}, che sarà pari a 9,54 W/(m^2 · K).

Temperatura ottimale di processo Ancor prima di concludere lo studio ci si potrà aspettare che il liquido presente in entrambi i setti non mantenga assolutamente una temperatura uniforme, il che porterebbe ad avere un processo chimico di depigmentazione non ottimale. Infatti esso richiede una T quanto più costante ed uniforme all'interno dei moduli. Tale temperatura `e stata perciò assunta pari a 27,5$^o$C dall'analisi degli andamenti di T(t) riportati in Fig. 3.2, relativamente ad un processo di intermedia invasività, identificato nella DEC 3: si `e dunque deciso di considerare una T_{opt} da mantenere costante nei recipienti (pari appunto a 27,5 ^{o}C).
Dato che il D.P.R. 412/93 stabilisce le temperatura per i periodi di riscaldamento invernale ed estivo, si nota che la temperatura per il caso estivo `e molto simile a quella ottimale ipotizzata: perciò non sarà richiesto alcun riscaldamento dell'acqua durante il periodo più caldo. A tal proposito si specifica che tutti gli scenari implementati in CM riguarderanno il solo caso del riscaldamento invernale, in cui T_{amb} = 18 ^{o}C.
Tipologia di mesh utilizzata Per l'applicazione della mesh sulle geometrie analizzate si `e scelta la forma triangolare, in quanto permette di avere risultati più accurati e favorisce il tempo di calcolo necessario, essendo inoltre la mesh che CM imposta di default. La dimensione dei singoli elementi della mesh (più o meno fitta) è stata scelta sulla base di varie simulazioni completate in precedenza, svolte caso per caso, e che hanno condotto a campi di temperatura più particolareggiati nel caso in cui si infittisca la reticolazione. Sarà comunque disponibile una feature built-in nel software affinché si possa selezionare e personalizzare il tipo di mesh e la densità degli elementi più indicata al caso in esame.

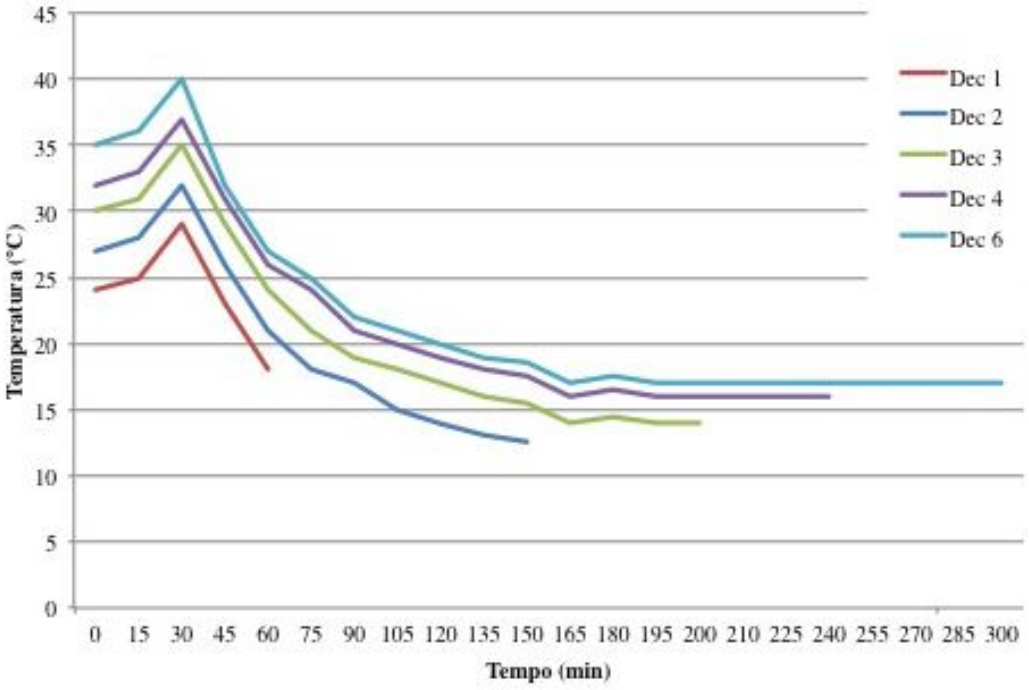


Figura 3.2: Andamento della temperatura in funzione del tempo per ciascuna DEC

Infatti, software di questo tipo che permettono la selezione automatica della mesh utilizzano principalmente la geometria triangolare e/o quadrangolare, cercando di ottimizzare le tempistiche di risoluzione secondo le direttive di calcolo implementate a livello del codice sorgente. Nel Comsol Multiphysics la mesh impostata di default è quella triangolare, che riporta sempre soluzione, a differenza della quadrangolare che non sempre permette la discretizzazione completa del volume oggetto. Inoltre Comsol infittisce automaticamente la discretizzazione in corrispondenza di punti critici quali spigoli, interfacce tra due materiali differenti, etc.

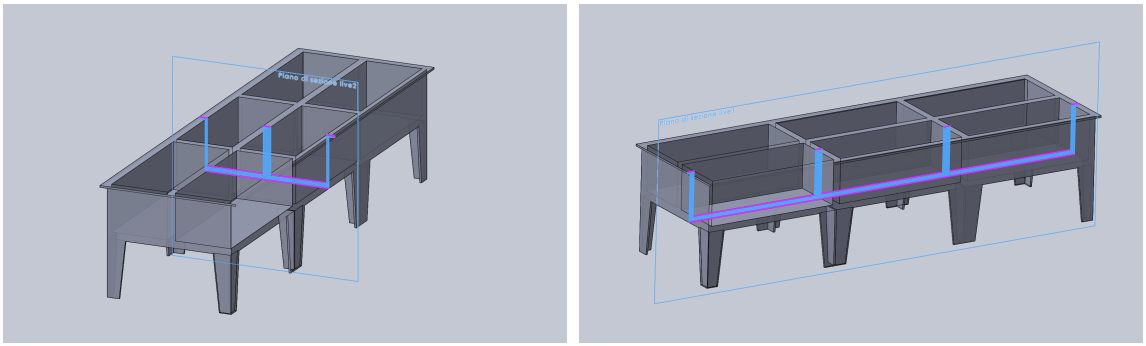
Si precisa comunque che un algoritmo piuttosto raffinato permetterebbe di utilizzare una mesh quadrangolare, anche se la soluzione potrebbe risultare alquanto dispendiosa e soprattutto non conveniente rispetto all'applicazione della discretizzazione triangolare, sempre possibile.

Resistenze utilizzate per il riscaldamento. Sul fondo della struttura attualmente in uso sono posizionate delle resistenze elettriche flessibili in silicone, che permettono il riscaldamento della zona su cui vengono applicate.

Lo spessore delle termoresistenze è pari a 10 mm, mentre la lunghezza è variabile in base alle esigenze specifiche. Nei primi casi analizzati, quelli per la vasca in uso presso l'azienda, si assumerà il solo effetto (ideale) dovuto alle resistenze, ossia quello che prevede una temperatura costante ed uniforme lungo tutta la superficie inferiore della struttura.

3.1.3 Studio simulativo della vasca in 2d

In questa sottosezione andremo ad analizzare il caso bidimensionale stazionario e solo successivamente quello transitorio, relativamente alla sezione con due (sezione laterale in Fig. 3.3(a)) e con tre (sezione frontale in Fig. 3.3(b)) moduli in vista della vasca riportata in Fig. 3.3.
La simulazione ha richiesto di ipotizzare una temperatura costante per quanto riguarda una superficie, per meglio apprezzare la dinamica del processo di scambio termico.



(a) Sezione con 2 setti (b) Sezione con 3 setti

Figura 3.3: Vasca reale attualmente utilizzata

Il coefficiente di scambio termico, come specificato in precedenza, è stato scelto sulla base dell'ambiente industriale in cui si opera. Una volta completata la fase preliminare, avendo scelto il modulo fisico cui si farà riferimento, il tipo di spazio geometrico (bidimensionale) ed il tipo di studio (inizialmente stazionario), è stato necessario impostare l'HTM per quanto riguarda le varie condizioni al contorno e i vari tipi di domini da considerare per portare a termine lo studio. Avendo distinto il flusso attraverso solido e liquido, mediante l'introduzione di una condizione al contorno relativamente al liquido presente in entrambi i setti (assunto essere acqua), impostando inoltre una temperatura superficiale (mantenuta fissa dalla presenza di resistenze sulla base dei singoli moduli di vasca) di 40 °C per il fondo della struttura (all'interno della voce Valori iniziali 1) ed una temperatura esterna di 18 °C in accordo con il D.P.R. 412/93, si è giunti ad ottenere il flusso termico visualizzato in Fig. 3.4.

Come previsto il flusso termico calcolato procede dal basso (dove la temperatura è mantenuta costante) verso l'alto, fino a raggiungere la temperatura esterna dell'ambiente in cui si opera.

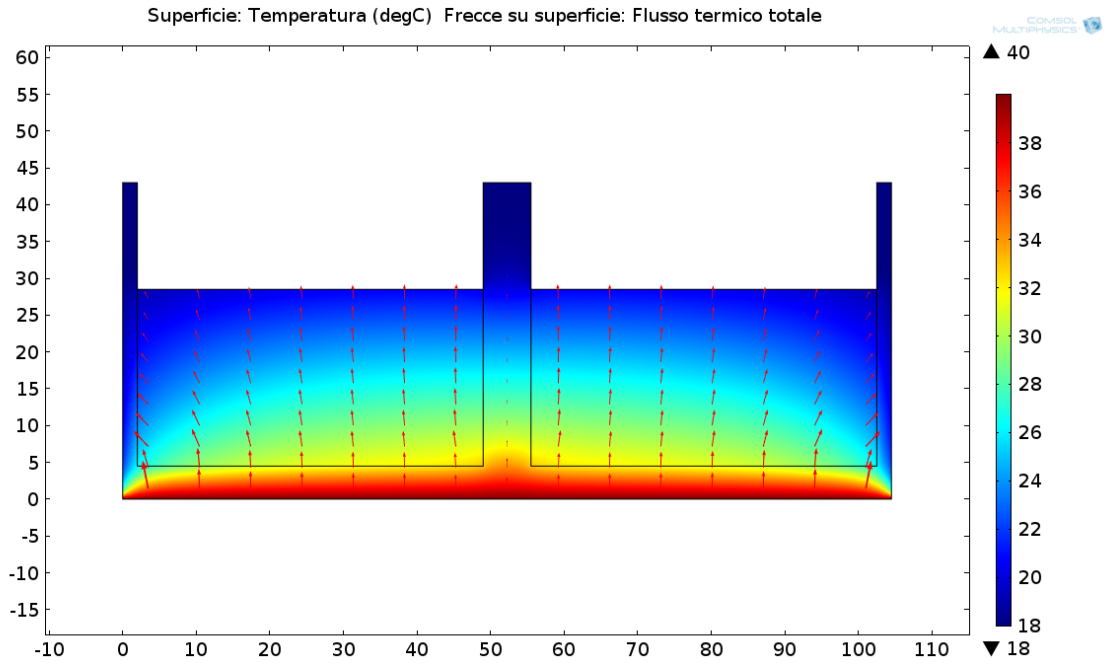
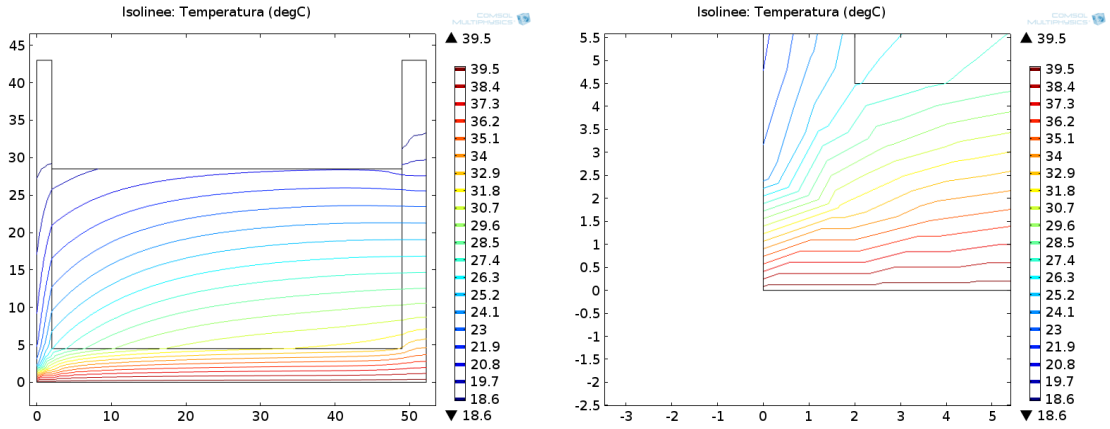


Figura 3.4: Flusso termico ottenuto e campo di temperatura per lo studio su sezione a due setti



(a) Isolinee di temperatura (isoterme) (b) Focus sullo spigolo in basso a destra

Figura 3.5: Calcolo delle isoterme mediante la simmetria della sezione: analisi della criticità dello spigolo

Si può notare dalle precedenti immagini come il flusso termico risulti essere particolarmente accentuato nello spigolo in basso a sinistra della struttura, di cui viene riportato un focus in Fig. 3.5(b).
Si nota infatti che la densità di isolinee di temperatura va ad aumentare in corrispondenza di tale zona: ciò è legato al ridotto spessore della parete sommato ad un gradiente di temperatura particolarmente elevato.

Infatti, procedendo dal basso verso l'alto, il flusso attraversa una zona a 40 °C fino a giungere ad una superficie a contatto con l'aria, la cui temperatura è di 18 °C. Avendo identificato di

conseguenza un $\Delta T = 22$ °C per uno spessore di parete pari a 2 cm, il gradiente di temperatura che caratterizzerà tale zona risulterà particolarmente rilevante per la fenomenologia di scambio termico.

Uno studio del tutto analogo è stato condotto nel caso in cui si abbiano tre setti in sezione, quindi considerando la vista frontale disponibile in Fig. 3.1(a). I risultati della simulazione hanno condotto in questo caso al grafico in Fig. 3.6, relativo al flusso termico.

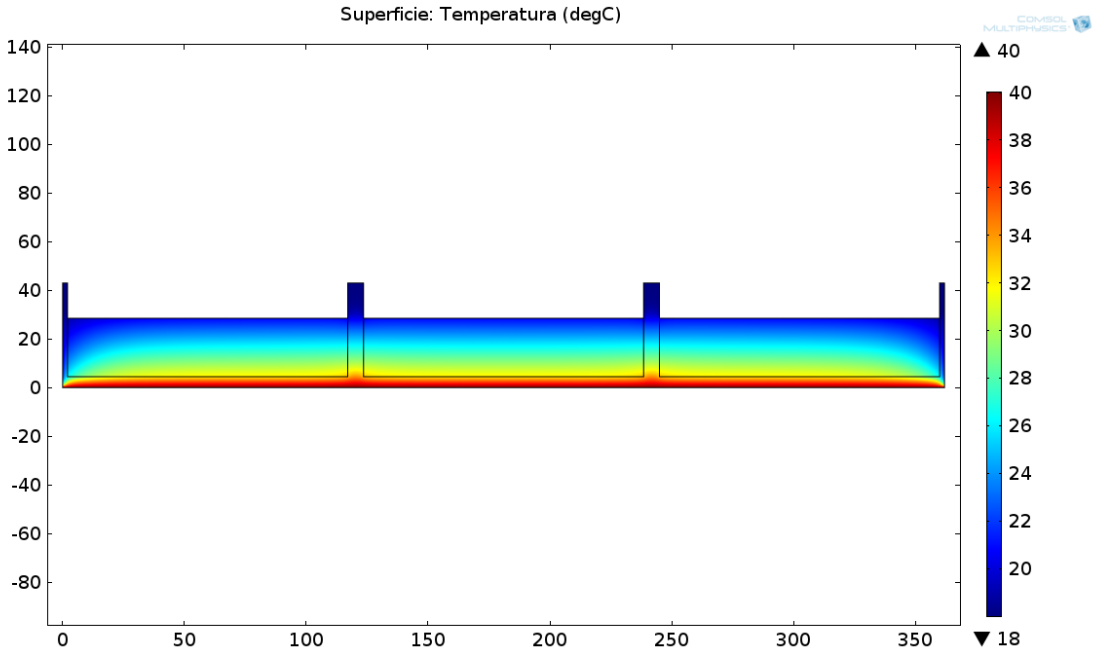
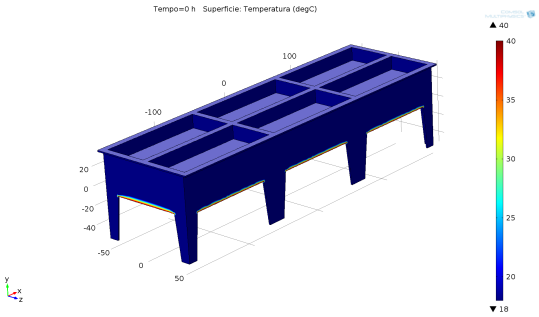
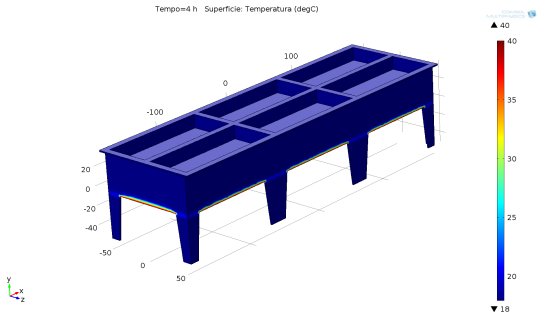


Figura 3.6: Campo di temperatura per lo studio su sezione a tre setti

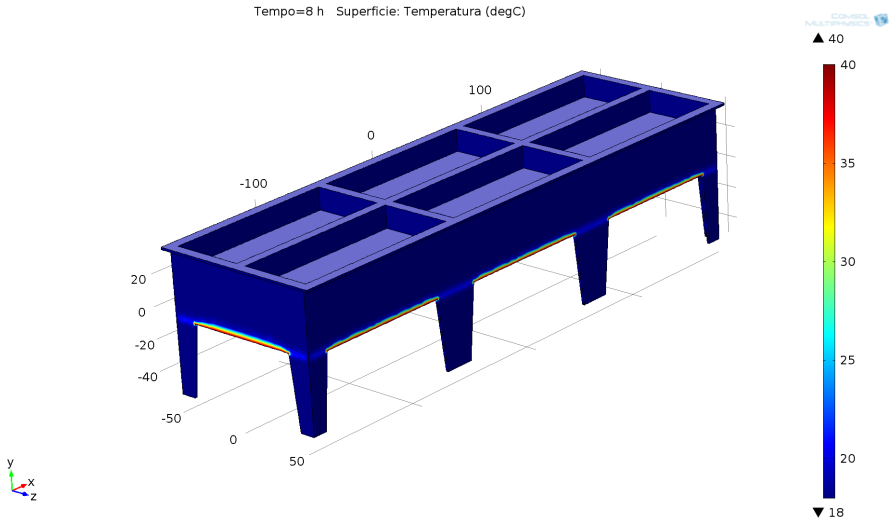
Andando ora ad analizzare ciò che avviene nel transitorio, ossia studiando l'andamento della temperatura in funzione del tempo si ha quanto riportato in Fig. 3.7.



(a) Campo di temperatura per $t = 0\,\mathrm{h}$



(b) Campo di temperatura per $t = 4\,\mathrm{h}$



(c) Campo di temperatura per $t = 8\,\mathrm{h}$

Figura 3.7: Studio transitorio sulla vasca attualmente in uso

Si può infatti notare come, data l'attuale configurazione in uso, non si ottenga assolutamente uno scambio termico del tipo auspicato, dato che la sola presenza di resistenze collocate sul fondo della struttura, esternamente, non provvede al raggiungimento della temperatura ottimale nelle vasche.

Abbiamo visto come il processo attuale, in assenza di resistenze, presenta, dopo un iniziale picco dovuto alla reazione esotermica, un'enorme perdita di calore della soluzione nel tempo.
Nell'ipotesi successiva, fatta attraverso l'ausilio della modellazione 2D applicata al Comsol, posizionando delle resistenze nel fondo della vasca, si ottiene una stratificazione della temperatura. Persino nel modello dinamico osservato a distanza di 18 h è presente la stratificazione e quindi non si ottiene una condizione di uniformità nel modulo.
Una plausibile soluzione potrebbe essere quella di progettare una vasca con pareti coibentate evitando l'utilizzo di resistenze elettriche, preparare il bagno con acqua calda iniziale a T nota e agitare meccanicamente per uniformare la temperatura, chiudere ogni modulo della vasca con un coperchio per ridurre al minimo la dispersione termica.

3.1.4 Profili temperatura/tempo per ogni dec presi nella capitale del Bangladesh

L'azienda ha una joint venture a Dacca dove acquisisce materia prima (capelli) e fa una prima fase di lavorazione. È stato richiesto dall'azienda stessa di monitorare il profilo dell'andamento delle temperature nel contesto climatico della capitale del Bangladesh.

Il clima del Bangladesh è tropicale, con un inverno piacevolmente caldo e soleggiato, una stagione molto calda tra marzo e maggio, e una lunga stagione delle piogge da giugno a ottobre. Il Paese è pianeggiante e attraversato dai mille rami dell'enorme delta del Gange-Brahmaputra, ed è dunque esposto alle alluvioni, oltre che alle onde anomale e alle maree durante il passaggio dei cicloni.
La **stagione secca** va da novembre a marzo. Il monsone lascia il Paese nel corso del mese di ottobre, ma qualche volta le piogge si possono prolungare fino a novembre, soprattutto nella parte sud-orientale, o quando si presenta un ciclone tardivo. In genere comunque novembre è un mese caldo ma non troppo, con massime intorno ai 30 gradi, e soleggiato.
L'**inverno** vero e proprio inizia a dicembre, ed è caratterizzato da belle giornate calde a cui fanno seguito notti fresche. All'estremo nord, in città come Saidpur e Rangpur, le minime di gennaio, il mese più freddo, oscillano intorno ai 10/11 gradi, e dunque sono anche un po' fredde, mentre le massime oscillano intorno ai 23/24 gradi.

Temperature medie di Dacca

Dacca	G	F	M	A	M	G	L	A	S	O	N	D
Min (°C)	13	16	20	24	25	26	26	26	26	24	19	14
Max (°C)	25	28	32	34	33	32	31	32	32	32	30	26

Tabella 3.3: temperature minime e massime in ogni mese dell'anno

Dalla premessa si evince che le temperature a Dacca sono paragonabili alle temperature dei mesi italiani più caldi.

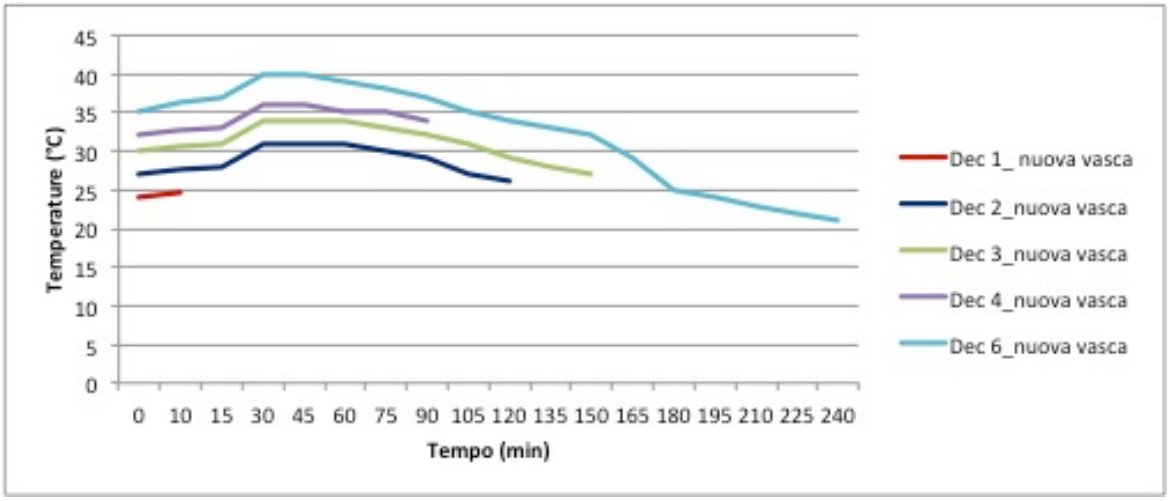


Figura 3.8: Test effettuato nel mese di Febbraio a Dacca

Anche qui i tempi di depigmentazione variano a seconda del tipo di dec considerata. Grazie alle diverse condizioni ambientali, nonostante le problematiche riscontrate sulla diversa qualità dell'acqua, è sensibilmente migliorata, in termini di scambio termico, la decolorazione. Qualora confrontassimo i grafici (nelle figg. 3.2 e 3.8) si evince chiaramente come nello stabilimento di Dhaka si vada a ridurre il brusco calo delle temperature, le quali mostrano un decremento più graduale ed un picco meno pronunciato. Un'ulteriore differenza è la riduzione dei tempi delle singole dec.
Si nota (a partire dal raggiungimento delle temperature massime) che nel caso dello stabilimento italiano il decremento in termini di temperatura rispecchia uno scambio termico assolutamente non ottimale, con cessione di calore verso l'ambiente in cui si opera da parte delle pareti della singola vasca. Nel caso infatti dello stabilimento di Dhaka, essendo in condizioni ambientali differenti, si ha un comportamento ben diverso: lo scambio termico con l'esterno risulta essere molto più esiguo, portando ad un calo meno brusco della temperatura, che si aggirerà dunque intorno al valore ottimale per un intervallo di tempo maggiore, con ovvi vantaggi in termini di reazione chimica.

Nei mesi di Dicembre, Gennaio e Febbraio, evitando di lavorare nelle fasce di picco della massima temperatura, si può operare con la medesima vasca senza resistenze elettriche. Mentre nei mesi più caldi, evitando sempre le ore più calde, è opportuno operare con una vasca che sviluppa gli stessi volumi ma con una maggiore superficie di contatto con l'aria.

3.2 Analisi dei consumi di H_20

In Tab. 3.4 sono riportate per ciascuna DEC il consumo di acqua medio nel ciclo produttivo, a partire da capelli scuri non trattati:

DEC	Consumo H_2O (l) per 5 kg di capelli Stabilimento italiano (vasca rettangolare)
1	100
2	100
3	100
4	160
6	160

Tabella 3.4: consumi di acqua nella fase di depigmentazione a partire da capelli non trattati

3.2.1 Calcolo dell'umidità reale

Si è provveduto al calcolo dell'umidità reale delle dec, attualmente in produzione presso l'azienda. In particolare, la procedura seguita è conforme a quella standard europea per quanto riguarda l'essiccamento in stufa.

3.2.1.1 Procedura utilizzata per la determinazione dell'umidità reale

A titolo esemplificativo, essa potrà essere riassunta come segue:

1. pesare una vaschetta (in cui verranno riposti i campioni) vuota con una bilancia con precisione 0,1 g, registrando il peso segnalato dalla bilancia;
2. inserire il campione all'interno della vaschetta e procedere alla determinazione del peso complessivo con la medesima bilancia, registrando anche in questo caso il valore segnalato dallo strumento;
3. si procede con l'inserimento all'interno della stufa (a temperatura costante di 105°C) registrando l'ora corrente;
4. ad intervalli prestabiliti si procede all'apertura della stufa per il controllo del peso della vaschetta col campione per controllare che tra la pesata precedente e quella successiva non vi sia differenza nel valore ottenuto (ciò consente di affermare che l'acqua è evaporata lasciando il campione essiccato, ossia privo di contenuto in umidità). Ciò equivale a riscaldare le vaschette fino alla costanza della massa. La costanza in massa è definita come una variazione non eccedente lo 0,2% della perdita totale di massa durante un ulteriore periodo di riscaldamento a (105±2)°C in un tempo di 60 minuti;
5. per prevenire una non necessaria perdita di sostanze volatili, di solito il tempo di essiccamento non deve eccedere le 24 ore;
6. calcolo del contenuto di umidità su base umida, M_{ar}, nel campione, come ricevuto, espressa come percentuale della massa:

$$M_{ar} = \frac{(m_2 - m_3) - (m_4 - m_5) + m_6}{(m_2 - m_1) + m_6} \times 100$$

Dove:

- m1 è la massa in g della vaschetta vuota;
- m2 è massa in g della vaschetta + campione prima dell'essiccazione;
- m3 è la massa in g della vaschetta + campione dopo l'essiccazione;
- m4 è la massa in g della vaschetta di riferimento prima dell'essiccazione (pesata a temperatura ambiente);
- m5 è la massa in g della vaschetta di riferimento dopo l'essiccazione (pesata quando ancora calda);
- m6 è la massa in g dell'umidità associata all'imballaggio.

3.2.2 RISULTATI DELLE PROVE

I dati relativi all'applicazione della suddetta procedura hanno portato ai valori riportati nelle seguenti tabelle (Tabb. 3.5-3.6):

ORA MISURAZIONE		PESO TOTALE				
	Tempo [min]	Dec 1 [g]	Dec 2 [g]	Dec 3 [g]	Dec 4 [g]	Dec 6 [g]
ORE 10.00	0	90	109,5	113,2	108,9	122,9
ORE 12.00	120	81,4	99,7	104,5	99	113,5
ORE 14.00	240	80,4	98,5	102,9	98,7	111,7
ORE 15.00	300	80,4	98,5	102,9	98,7	111,7

Tabella 3.5: Misurazioni del peso delle vaschette con i campioni di Dec

PESI VASCHETTE VUOTE [g]	
Dec 1	25,4
Dec 2	32
Dec 3	25,4
Dec 4	32
Dec 6	32,1

Tabella 3.6: Peso delle vaschette utilizzate per ciascun campione di Dec

Relativamente ai vari componenti della relazione per il calcolo della M_{ar} (punto 6 della procedura sopraelencata), si considerino i seguenti dati:

PARAMETRO	DEC 1	DEC 2	DEC 3	DEC 4	DEC 6
	Peso [g]	Peso [g]	Peso [g]	Peso [g]	Peso [g]
m_1	25,4	32	25,4	32	32,1
m_2	90	109,5	113,2	108,9	122,9
m_3	80,4	98,5	102,9	98,7	111,7
m_4	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
m_5	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
m_6	0	0	0	0	0

Tabella 3.7: Parametri da inserire nella formula per il calcolo di M_{ar}



Figura 3.9: Campioni utilizzati per il calcolo dell'umidità reale.

L'applicazione della procedura ha portato ai valori riportati nella seguente tabella:

DEC	M_{ar}
1	14,86 %
2	14,19 %
3	11,73 %
4	13,26 %
6	12,33 %

Tabella 3.8: Umidità reali per ciascuna Dec ottenute mediante essiccamento in stufa

3.2.3 Commento ai risultati

I valori per l'umidità reale dei singoli campioni di Dec sono strettamente legati alla tipologia considerata, poiché le Dec 4 e le Dec 6 (oltre alle Dec 3 come si vedrà in seguito) sono quelle che ricevono un trattamento maggiormente invasivo, che li porta dunque a colorazioni più chiare. È bene specificare che a tonalità più chiare corrispondono spessori (e dunque diametri) del capello minori. Ciò comporta che le Dec 1 e 2 (che presentano diametri di capello maggiori) siano caratterizzate da maggior contenuto in umidità, proprio in quanto l'acqua sarà maggiormente presente rispetto ad una tipologia più chiara dove ha meno volume in cui penetrare, con la conseguente diminuzione in porosità. Il caso della Dec 3 non rispecchia però quanto appena descritto, in quanto (come si nota dalla Tab. 3.8) l'umidità reale è minore rispetto alle altre Dec: ciò è dovuto al fatto che la Dec 3 subisce un trattamento più aggressivo rispetto alle altre tipologie di prodotti che ne diminuisce ulteriormente la porosità.

I campioni di Dec collocati all'interno delle vaschette per l'inserimento in stufa vengono mostrati in Fig. 3.10. Inoltre, è bene notare l'andamento decrescente nel tempo del peso, Fig. 3.11, per ciascun campione di Dec sottoposto ad essiccamento in stufa, dovuto all'evaporazione del contenuto di acqua nel singolo capello, come sopra specificato.



Figura 3.10: Campioni collocati nelle vaschette per l'inserimento in stufa

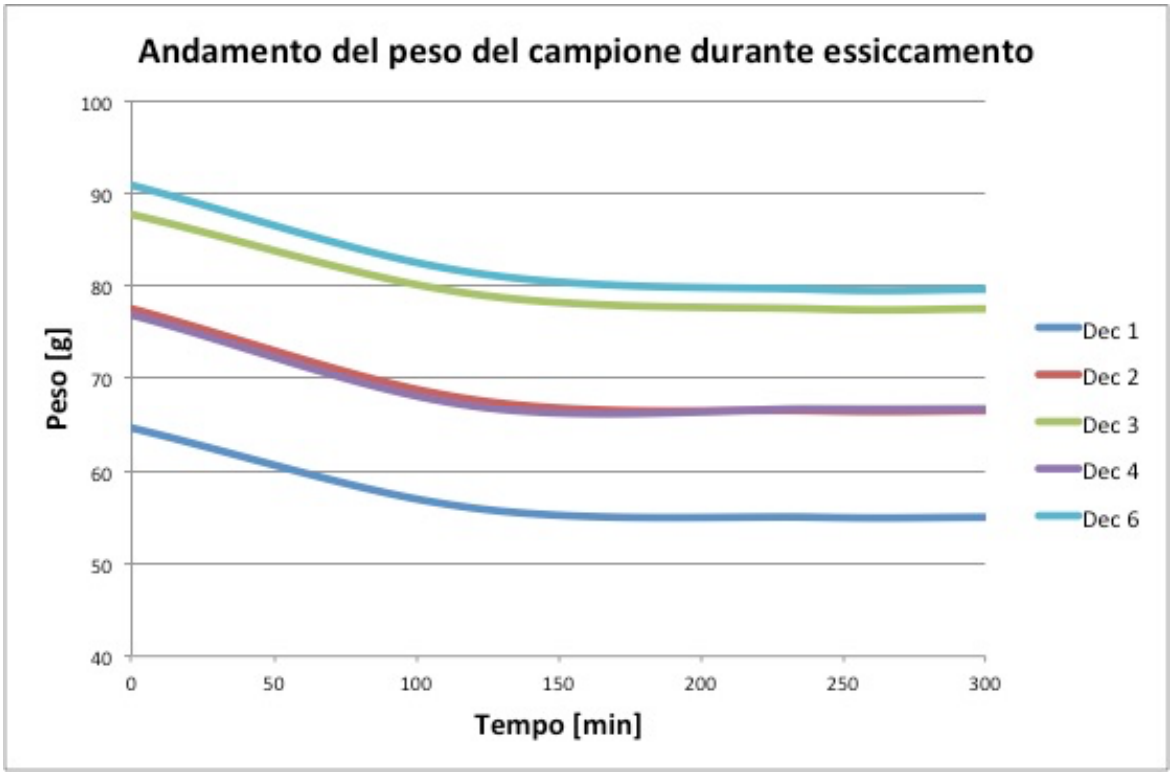


Figura 3.11: Andamento del peso dei campioni durante la procedura di essiccamento

3.3 Impianto demi sui bagni di lavaggio

Va precisato che a seguito del bagno di decolorazione, chiamato convenzionalmente DEC, è necessario sottoporre il capello a dei bagni successivi che servono per eliminare le sostanze assorbite durante i bagni precedenti (vedi figg 3.14-3.15). La procedura che l'azienda segue è quella di effettuare almeno 5 bagni diversi, sostituendo di volta in volta la soluzione acquosa, in modo da favorire una maggior fuoriuscita degli inquinanti residui.

Si è pensato di utilizzare un piccolo impianto di riciclo dell'acqua, avvalendosi di un sistema di filtri a resine scavanger e carboni attivi. La fig. 3.12 mostra il funzionamento delle resine:

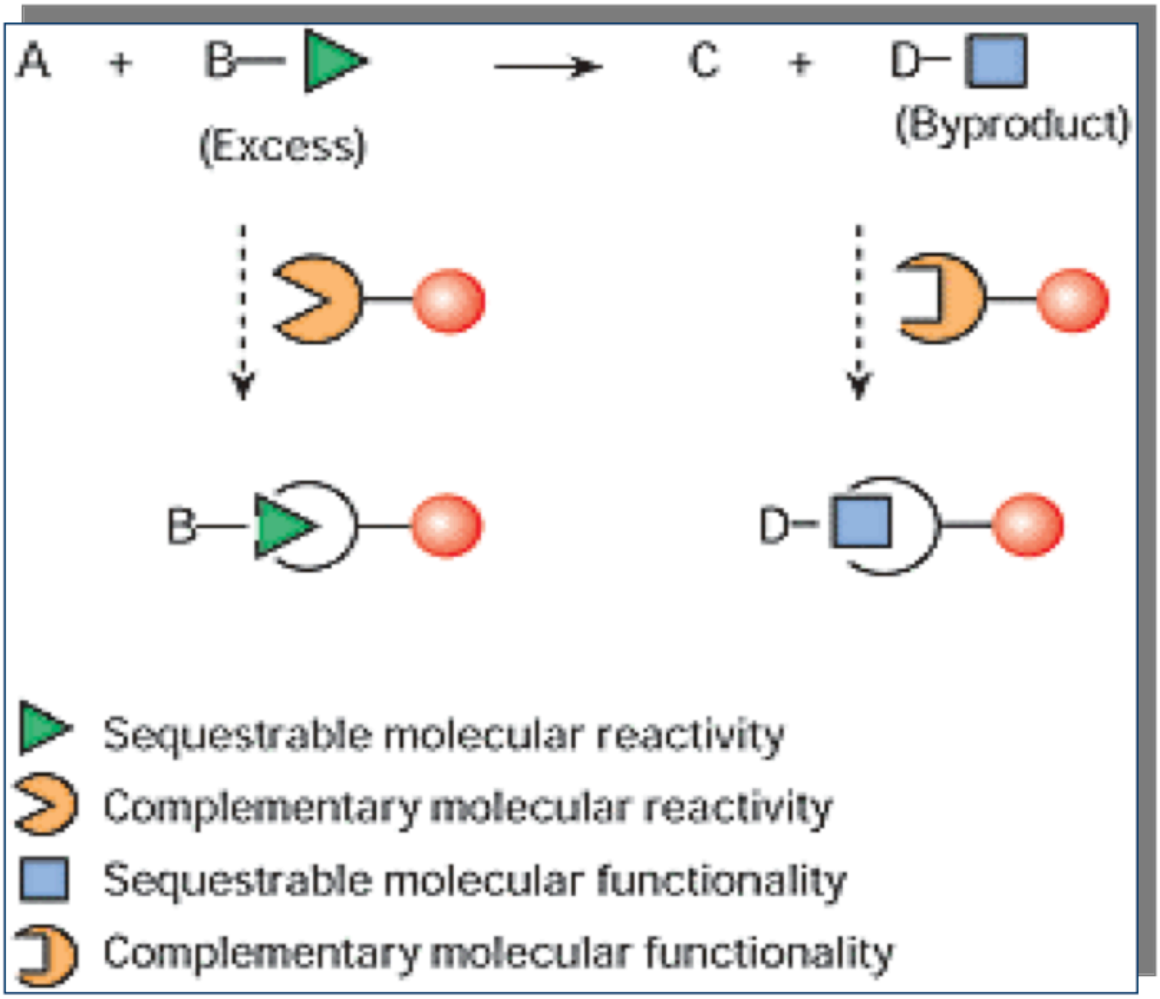


Figura 3.12: meccanismo dell'attività svolta dalle resine

Il risultato ottenuto dall'impianto pilota è stato davvero interessante (fig. 3.13), sia per il riciclo dell'acqua di processo, ma ancor più per la ridotta velocità di lavaggio del capello.



Figura 3.13: Due vasche a confronto dopo il lavaggio: filtrata (quella di sinistra) e non filtrata (quella di destra)



Figura 3.14: Durante la fase di lavaggio SENZA riciclo dell'acqua



Figura 3.15: Durante la fase di lavaggio CON riciclo dell'acqua

Il metodo è molto performante, ma necessita di ripetuti lavaggi del sistema di filtraggio e usura dei carboni e delle resine, questo provoca un rallentamento del processo produttivo ed un aumento dei costi totali.

L'alternativa a ciò può essere un sistema ciclico costituito da una pompa di rilancio delle acque, una vasca di contenimento ed un quadro elettrico che controlla un ciclo termico di temperatura definito sia in salita che in discesa.

PARAMETRI RILEVATI DALL'ANALISI DELLE ACQUE DI PROCESSO A CONFRONTO: VASCA COLLEGATA AD IMPIANTO DEMI E VASCA **NON** COLLEGATA ALL'IMPIANTO.

Parametri	Unità di misura	Valori analitici della Vasca collegata all'Impianto Demi	Valori analitici della Vasca NON collegata all'Impianto Demi	Limite
Colore	------	PAGLIERINO O TENUE	ROSSO MATTONE	------
Odore	------	SULFUREO	SUI GENERIS	------
pH	------	7,7	6,4	------
Peso specifico	kg/l	1,002	1,004	------
Punto di infiammabilità	°C	>250	>250	>55
COD	mg/l	860	1.440	------
Residuo a 105 °C	%	0,12	0,26	------
Ceneri a 600 °C	%	0,06	0,10	------
Sostanze organiche non classificate	%	0,06	0,16	3
Cloruri (come Cl-)	%	0,02	0,03	------
Solfati (come SO4)	%	0,03	0,03	------
Fenolo (come C6H5OH)	mg/l	<10	8	10.000
Cianuri	mg/l	<10	<10	1.000
Oli minerali totali	mg/l	<10	<10	1.000
SOLVENTI	-	-	-	-
Benzene	mg/l	<10	<10	1.000
Toluene	mg/l	<10	<10	50.000
Xilene	mg/l	<10	<10	200.000
Idrocarburi alifatici ossigenati C5	mg/l	<10	<10	100.000
Cloroformio (Triclorometano)	mg/l	<10	<10	10.000

Percloroetilene (tetracloroetilene)	mg/l	<10	<10	10.000
Tetracloruro di carbonio (Tetraclorometano)	mg/l	<10	<10	10.000
Tricloroetilene (trielina)	mg/l	<10	<10	1.000
METALLI	-	-	-	-
Antimonio	mg/l	<1	<1	50.000
Berillio e i suoi composti (come Be)	mg/l	<1	<1	1.000
Cadmio e i suoi composti (come Cd)	mg/l	<1	<1	1.000
Cromo III	mg/l	<1	2	------
Cromo VI e i suoi composti (come Cr)	mg/l	<1	<1	1.000
Arsenico e i suoi composti (come As)	mg/l	<10	<10	1.000
Mercurio e i suoi composti (come Hg)	mg/l	<1	<1	1.000
Nichel e suoi composti (come Ni)	mg/l	<1	<1	1.000
Piombo e suoi composti (come Pb)	mg/l	<1	<1	5.000
Rame totale (come Cu)	mg/l	2	2	200.000
Selenio (come Se)	mg/l	<1	<1	1.000
Stagno (come SnCl4)	mg/l	<1	<1	50.000
Tellurio (come Te)	mg/l	<10	<10	1.000
Vanadio e suoi composti (come V)	mg/l	<10	<10	10.000
Zinco (come Zn)	mg/l	4	4	50.000

Tabella 3.9: Analisi acque di processo depurate

PARAMETRI RILEVATI DALL'ANALISI DELLE ACQUE DI PROCESSO DELLA VASCA COLLEGATA AD IMPIANTO DEMI DOPO AVER TOLTO I CAPELLI E LASCIATA IN MODALITÀ FILTRAZIONE PER UNLTERIORI 12 ORE:

Parametri	Unità di misura	Valori analitici
COD	mg/l	360
BOD5	mg/l	38
Tensioattivi totali	mg/l	5,3

Tabella 3.10: Analisi acque di processo depurate per ulteriori 12 ore

Le due tabelle (3.9 e 3.10) mostrano chiaramente il lavoro svolto dai filtri, basta semplicemente confrontare 2 parametri: il COD (domanda chimica di ossigeno) e il colore.

3.4 Test sul processo di decolorazione

3.4.1 Attività sperimentali

Come già anticipato, nel processo di produzione delle extensions per capelli, la fase più problematica risulta essere quella della depigmentazione, ovvero l'eliminazione del colore dei capelli naturali al fine di ottenere delle basi standard per la successiva fase di pigmentazione. In particolare, come verrà analizzato più nello specifico nelle sezioni seguenti, si specifica che le Dec (decolorazione/depigmentazione) realizzate in azienda sono identificate con le seguenti codifiche: Dec 1, Dec 2, Dec 3, Dec 4cc, Dec 6. La cifra nella denominazione sta ad indicare il grado di decolorazione: dunque se si procede da una Dec 1 ad una Dec 6 si sottoporrà il capello vergine ad un processo maggiormente invasivo. I capelli in arrivo presso lo stabilimento provengono principalmente dal continente indiano.

3.4.1.1 Processo di depigmentazione

La depigmentazione del capello è realizzata attraverso più fasi consecutive che comprendono sia la decolorazione attraverso agenti chimici che dei bagni di lavaggio per decontaminare il capello [34]. Lo scarto a livello di produzione è all'incirca di 1,5 inch (che può comunque ridursi in base alla tipologia di trattamento) tra capello in entrata e prodotto finito in uscita.

Naturalmente ogni Dec prevede una sua tempistica caratteristica per la reazione, riportata nella trattazione a seguire. Al termine di ogni bagno di depigmentazione si procede con un lavaggio che utilizza acqua semplice (sottoposta a pre-trattamento per depurazione grossolana mediante fanghi attivi). A riguardo si hanno due categorie di lavaggio:

- *lavaggio*: effettuato utilizzando un getto d'acqua sui capelli da lavare;
- *spurgo*: effettuato in vasche piene di acqua; questo processo può comprendere fino a 5 "bagni" distinti (ad ogni bagno viene sostituita l'acqua) dove i capelli possono rimanere per un tempo massimo di 48 h.

In particolare, si tenga conto del fatto che per ottenere un capello con colorazione più chiara, la materia prima in ingresso dovrà essere sottoposta a Dec più aggressive (Dec 4cc e Dec 6 principalmente). La struttura del capello stesso avrà dunque un'importanza fondamentale nella dinamica del processo e nel possibile danneggiamento del prodotto [35]. Da ciò ne consegue che per un prodotto chiaro si tende ad utilizzare una base quanto più chiara tra quelle disponibili in ingresso, affinché il processo di depigmentazione risulti meno invasivo per lo stesso (a ciò è dovuto l'utilizzo di capelli grigi per ottenere un biondo in output, va però considerato che il costo di questa materia prima è più alto e che non se ne trovano in quantità sufficienti). In fase di lavaggio il parametro caratterizzante è la temperatura, poiché, soprattutto nel caso di capelli biondi, ad elevate temperature essi tendono ad assumere colorazioni più scure (le cause di tale situazione non sono ancora ben note, si hanno solo ipotesi a riguardo da parte dell'azienda).

3.4.2 Caratterizzazione alla gascromatografia di alcuni campioni di capelli

La durata dei bagni e la concentrazione degli agenti decoloranti dipende non solo dai risultati attesi in termini di grado di decolorazione ma anche dalla tipologia di capello trattato. Risulta quindi fondamentale come primo approccio effettuare uno studio approfondito delle caratteristiche del capello con particolare riguardo all'individuazione, nella materia prima in ingresso, dei capelli trattati e colorati. Tale attività è necessaria per la riduzione dei consumi in termini di acque di processo e di scarti di lavorazione.

Un primo studio effettuato sui capelli trattati in arrivo all'azienda ha evidenziato come l'henné risulti essere la tintura per capelli più utilizzata nelle zone da cui provengono i capelli [10][36]. Si è scelto quindi di concentrare lo studio su questo colorante di origine naturale con particolare riferimento alle procedure necessarie per l'estrazione dello stesso dal capello [38][39].
In funzione di quanto riportato in bibliografia si è stabilito un protocollo per estrarre ed analizzare le tinture presenti sui capelli umani [37]:

1) **scelta del solvente** [7]: dall'analisi dei lavori selezionati si è scelto di provare a solubilizzare il lawsone (2-hydroxy-1,4-naphthoquinone) (principio dell'henné che si lega al capello e fornito in polvere - purezza 99%) con dei reagenti potenzialmente utili per effettuare un saggio colorimetrico/spettrofotometrico al fine di poterne facilmente rilevare la presenza nel capello. Sono stati utilizzati i seguenti reagenti: Etanolo, Metanolo, Acetone, Esano, Dimetilpropano. Per quanto riguarda la procedura, è stato sciolto 1 mg di lawsone in 1 ml di ciascun solvente. La colorazione gialla, indice dell'avvenuta solubilizzazione della polvere, è stata monitorata a tempi regolari ed è quindi stata ottenuta una scala di solubilità. Nonostante il metanolo fosse il composto migliore per il 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone, è stato scelto come primo candidato l'etanolo, composto meno dannoso per la salute umana rispetto al metanolo [37]. Inoltre molte delle analisi di laboratorio successive a questa prima fase vedono l'etanolo come reagente.
2) **test sui capelli**: la prima analisi è stata effettuata sul campione chiamato convenzionalmente "testa mista". Il campione di capelli è stato diviso in 3 ciocche: una

prima ciocca di controllo, una seconda ciocca trattata con l'henné estratto da foglie ed una terza ciocca colorata con henné commerciale. Le ciocche sono state successivamente lavate, asciugate e pesate, prelevando 50 mg di capelli provenienti da ciascuna ciocca per essere poi trattati a diversi tempi con etanolo. Per verificare la presenza del lawsone [40] nella soluzione (e quindi l'avvenuta rimozione del colorante dal capello, se presente, ovviamente) è stata effettuata un'analisi di CG-MS (Gascromatografia-spettrometria di massa) [39]. Una volta verificata la presenza del composto in soluzione si procederà con i passaggi successivi che comprendono:

A. valutazione della presenza dell'henné mediante saggio colorimetrico, che risulta essere una metodologia più rapida, molto meno costosa e quindi più utile al fine di valutare la presenza o meno della colorazione al momento dell'arrivo delle ciocche;

B. valutazione della presenza di henné in ciocche vergini e in ciocche già decolorate (o parzialmente decolorate);

C. qualora l'etanolo non fosse in grado di rimuovere l'henné vanno ripetute le stesse analisi utilizzando altri solventi.

In Fig. 3.16 viene riportata la prova per capelli colorati con henné commerciale, estratti poi in etanolo per 24 ore. Prima della corsa nello strumento è stato aggiunto lo standard lawsone (2 mg, cui corrisponde una concentrazione molto elevata). Nel grafico in basso in Fig. 3.16 si osserva una massa a 174 (corrispondente alla massa attesa) sebbene sia molto esiguo, visto il quantitativo inserito. Ciò è dovuto al fatto che si ha una degradazione a 280°C, temperatura a cui l'iniettore volatilizza i campioni prima della corsa.

In Fig. 3.17 si riporta la prova di estrazione dei soli capelli in presenza di etanolo. Come si può notare si ha la totale assenza del segnale, probabilmente legata all'esigua quantità di lawsone da elaborare che si va a degradare completamente durante l'iniezione.

In Fig. 3.18 si riporta la prova di corsa dell'estratto da capelli (colorati con henné commerciale) con lo standard aggiunto, abbassando la temperatura di iniezione a 250°C. Ancora una volta si riscontra il picco atteso, visibile nel grafico in basso. Rispetto al primo caso il segnale risulta essere più elevato, sebbene ancora troppo basso.

A questo punto si è proceduto come descritto al punto A ma con risultati poco accettabili per cui si è deciso di utilizzare la cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC). Prima però è stato messo a punto un kit in provetta che ci ha consentito di capire che il nostro "inquinante" non è solo l'henné.

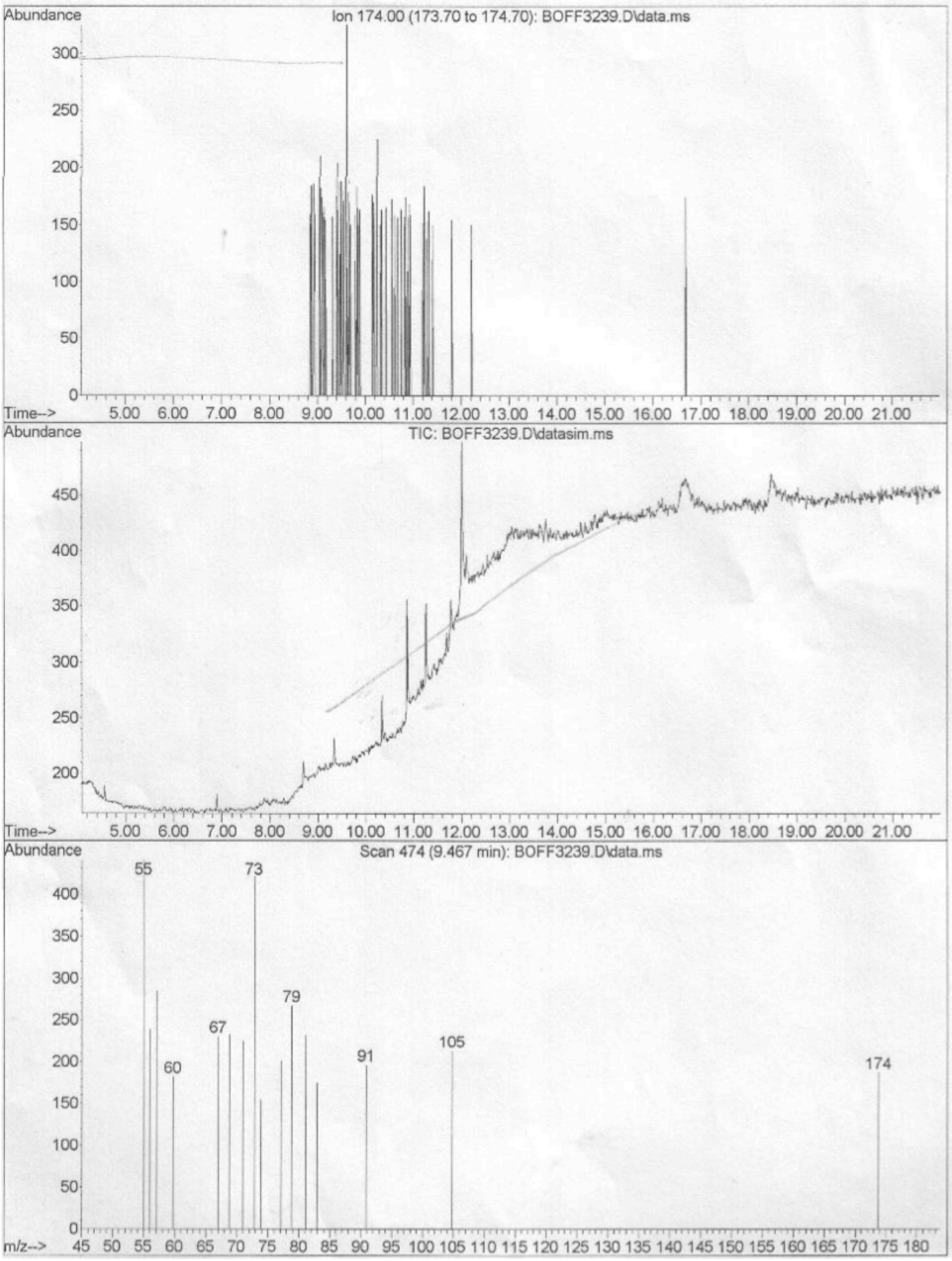


Figura 3.16: prova effettuata per capelli colorati con henné commerciale (T_{inj}=280°C)

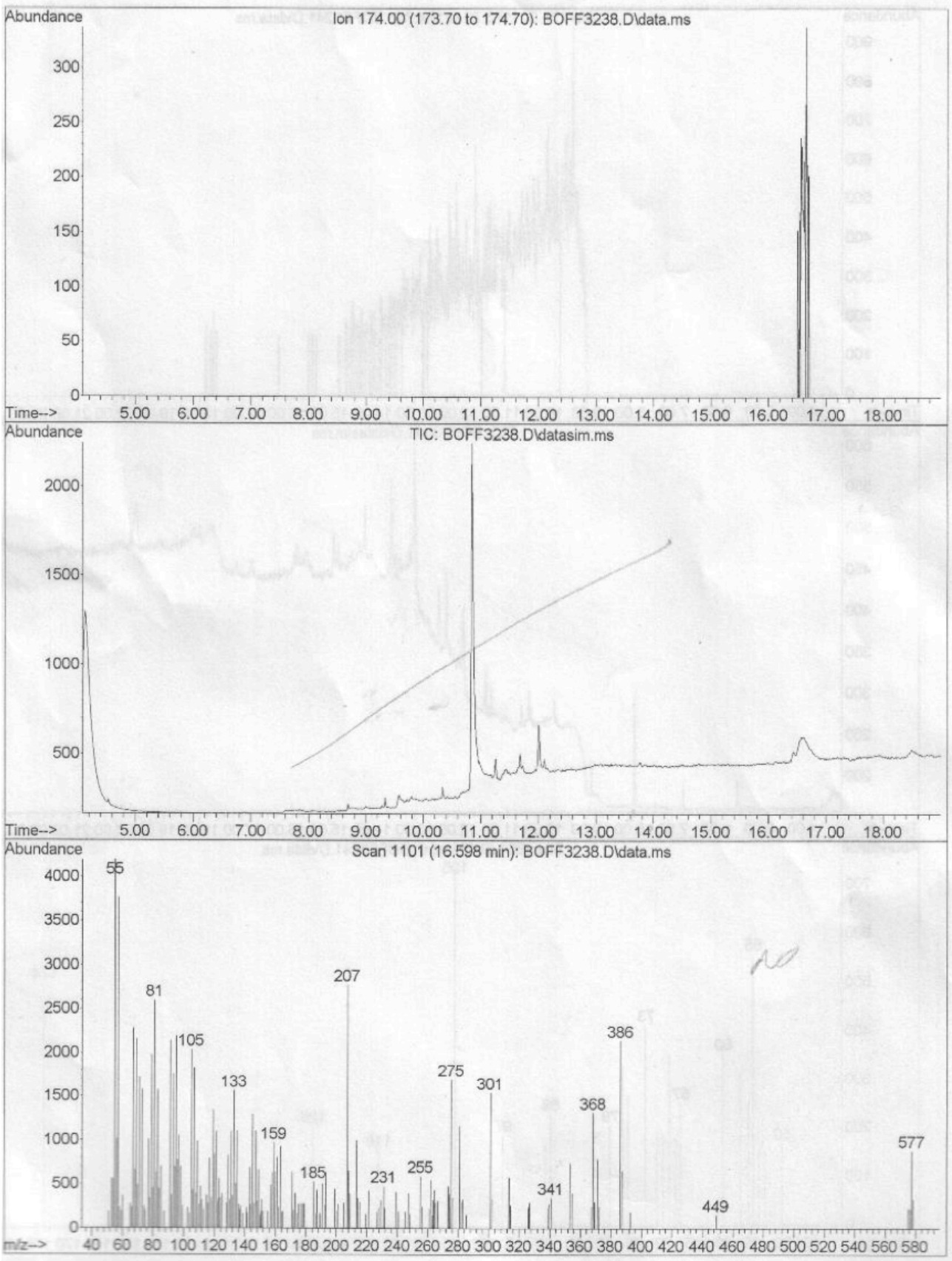


Figura 3.17: prova effettuata per soli capelli in presenza di solo etanolo utilizzato per estrarre il capello (T_{inj} =280°C)

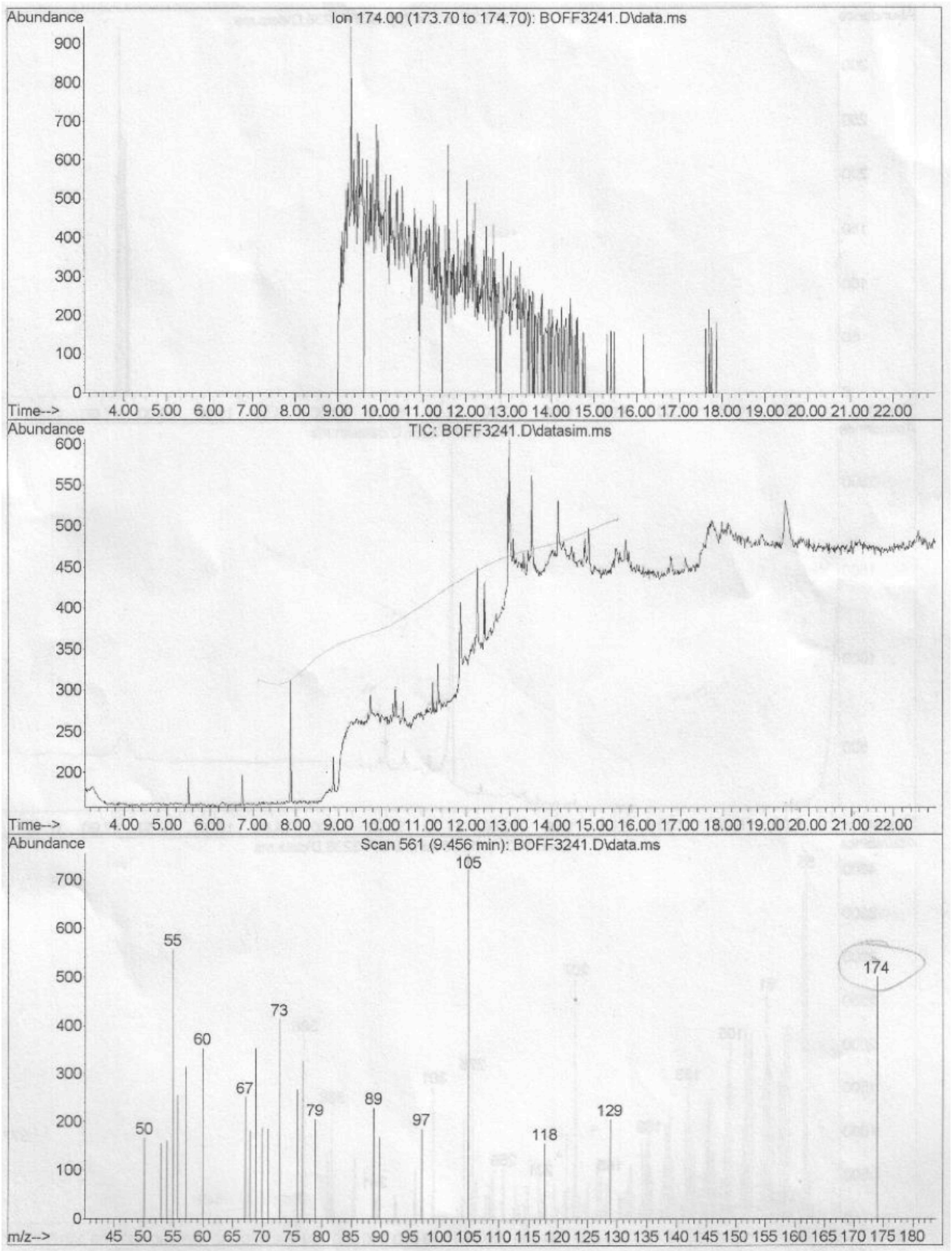


Figura 3.18: prova effettuata per capelli colorati con henné commerciale (T_{inj} =250°C)

3.4.3 Test tramite kit ossidativo su campioni di capelli

Si è dunque messo a punto uno studio in provetta con ossidazione aggressiva (fig. 3.19), questo ci ha consentito di prevedere le diverse colorazioni assunte dal capello dopo la Dec (non si tratterà infatti di solo henné, ma anche di ulteriori tinte di natura industriale) [41][42].

Sono stati considerati dei campioni di capelli indiani appartenenti alla tipologia tempio (testa/testa) estraendo da ogni mazzo, con metodo sviluppato appositamente, una piccola quantità di capelli rappresentativa del mazzo stesso. I campioni prelevati sono stati successivamente posizionati all'interno di provette con capienza di 15 ml cadauna. Si è poi aggiunta, a ciascuna provetta, una soluzione di acqua ossigenata ad elevata concentrazione, oltre ad un sale. Si è perciò notato che dopo 3 minuti i capelli in bagno nella soluzione reagivano decolorandosi. Dopo circa 10 minuti i capelli sono stati lavati in acqua corrente per poi essere asciugati.

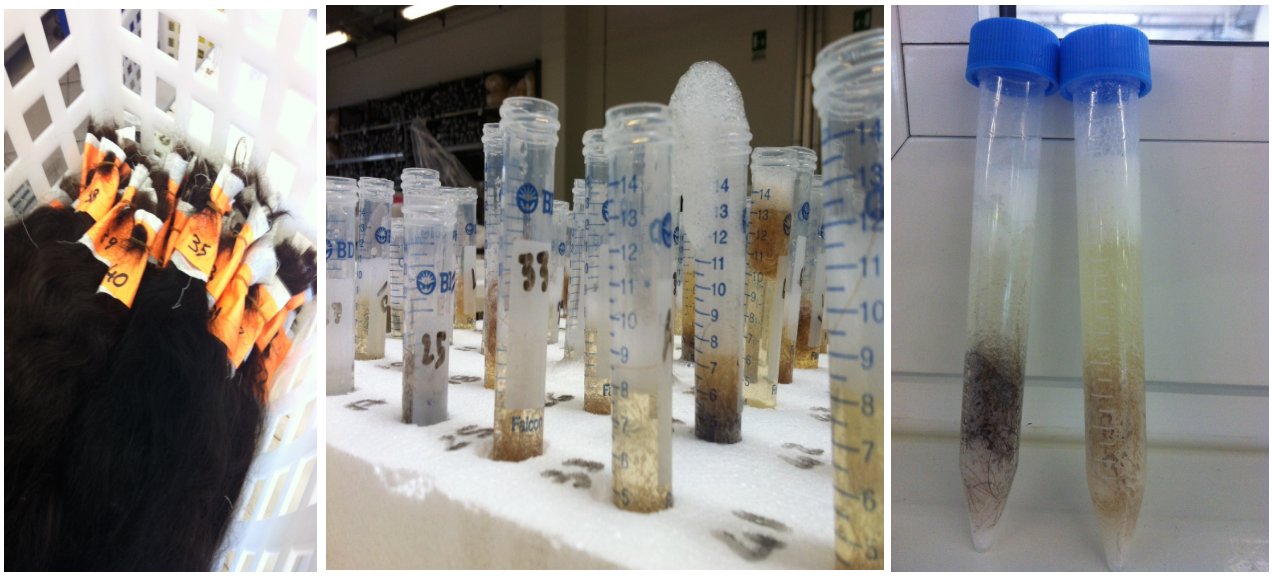


Figura 3.19: campioni vergini *single-drawn* per le prove (a sinistra), provette con i campioni inseriti durante la reazione (al centro), confronto tra capello non depigmentato durante la reazione e capello depigmentato (a destra)

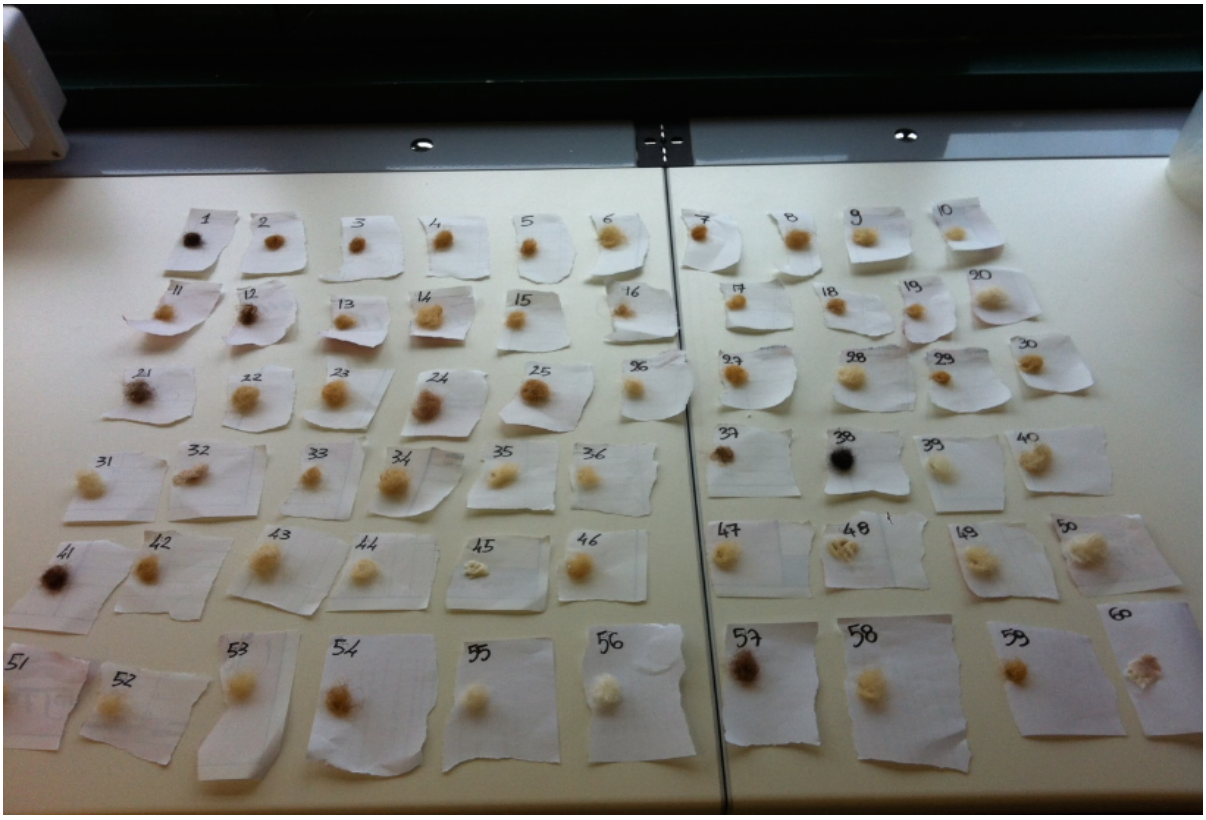


Figura 3.20: campioni estratti dalle provette ed asciugati a confronto

Come si può notare dalla Fig. 3.20, alcuni campioni hanno assunto colorazioni chiare che vanno dal bianco al giallo chiaro, mentre altri non hanno subito una decolorazione ed altri ancora hanno assunto una colorazione tendente al rosso e/o marrone, comunque più scure.

La prova sopra citata ha permesso dunque di verificare se i capelli subissero effettivamente una decolorazione in tali condizioni, sebbene non si ottengano informazioni sul colore del capello in uscita. Le diverse tonalità assunte dal capello decolorato sono legate a molteplici variabili [43], non essenzialmente di natura chimica, si pensi infatti al ruolo assunto in tale processo dalla geometria stessa del capello (spessore ad esempio). Tale fattore geometrico assumerà importanza fondamentale come si potrà notare in seguito (relativamente alle Dec realizzate internamente all'azienda per la fase produttiva, che portano al prodotto commercializzabile). Si consideri inoltre la possibilità che alcune tinture non abbiano legato completamente al capello, a causa di ulteriori problematiche, le quali non verranno comunque trattate. È opportuno sottolineare che la Dec effettuata in questo caso risulta essere tra le più aggressive (data la soluzione molto concentrata), la quale non viene utilizzata in sede produttiva. La prova effettuata è dunque puramente indicativa, con il fine ultimo di rimarcare gli aspetti macroscopici della depigmentazione, in particolare non ci si potrà riferire esclusivamente al principio attivo dell'henné in questo processo.

3.4.4 Caratterizzazione all'HPLC-MS

A questo punto è stata effettuata l'analisi all'HPLC, da cui si è avuta la conferma della presenza di diverse molecole di pigmento (da cui la presenza di tinte industriali). Inoltre si è appurato che molti pigmenti vengono sequestrati dalla normale decolorazione giungendo ad un colore molto chiaro

(effettuando un'analisi HPLC prima e dopo la decolorazione).
Presso il laboratorio CIRDER sono state effettuate analisi in HPLC e spettrometria di massa Q-TOF sui seguenti campioni:

1. estratto di henné puro;
2. capelli non colorati (*ctrl*);
3. capelli colorati con henné;
4. capelli colorati con *Colorica*;
5. capelli colorati con *Color Tone*.

L'estrazione dei metaboliti è stata effettuata lasciando 0.1 g di capelli in MeOH per un intera notte dopo aver effettuato sonicazione per 15 minuti [44]. L'estratto è stato filtrato attraverso filtri 0,45 μm . Il campione così trattato è stato analizzato mediante HPLC Ultimate 3000 Dionex. La colonna utilizzata per la separazione è una colonna c18 a 25 °C di temperatura e l'identificazione dei vari metaboliti avviene per mezzo dello spettrometro di massa Q-Tof Bruker Daltonics. Come prima analisi è stato caratterizzato l'estratto di Henné risospeso in metanolo per una concentrazione di 1mg/ml. Così come documentato in letteratura [45] i segnali m/z vengono sotto riportati (figure con grafici a seguire (figg. 3.21-3.22); in particolar modo l'interesse si concentra sulla molecola Lawsone (2 hydroxy-1,4- naphtoquinone).

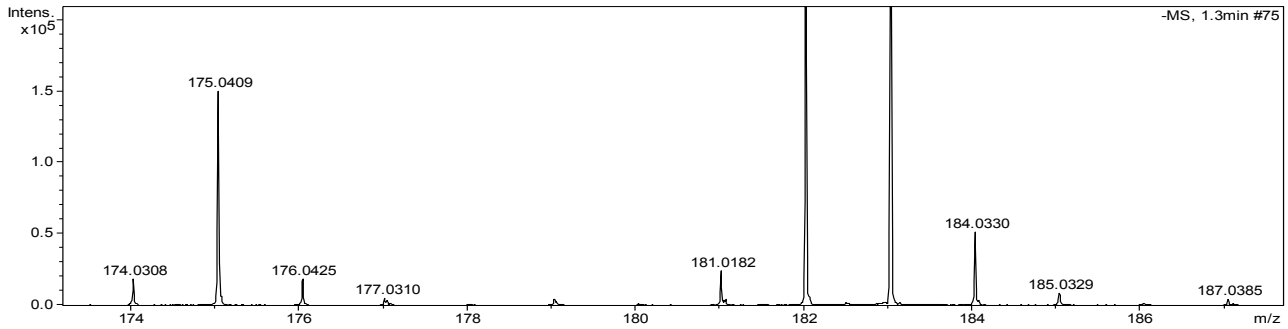


Figura 3.21: analisi all'HPLC per caratterizzare l'estratto di Henné

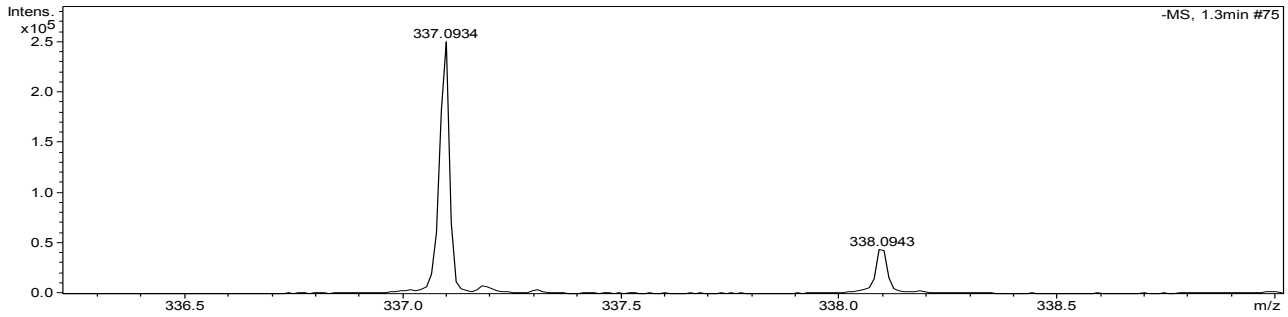


Figura 3.22: analisi all'HPLC per caratterizzare l'estratto di Henné

Si procede identificando con certezza la presenza della molecola lawsone nell'estratto di henné (fig. 3.23):

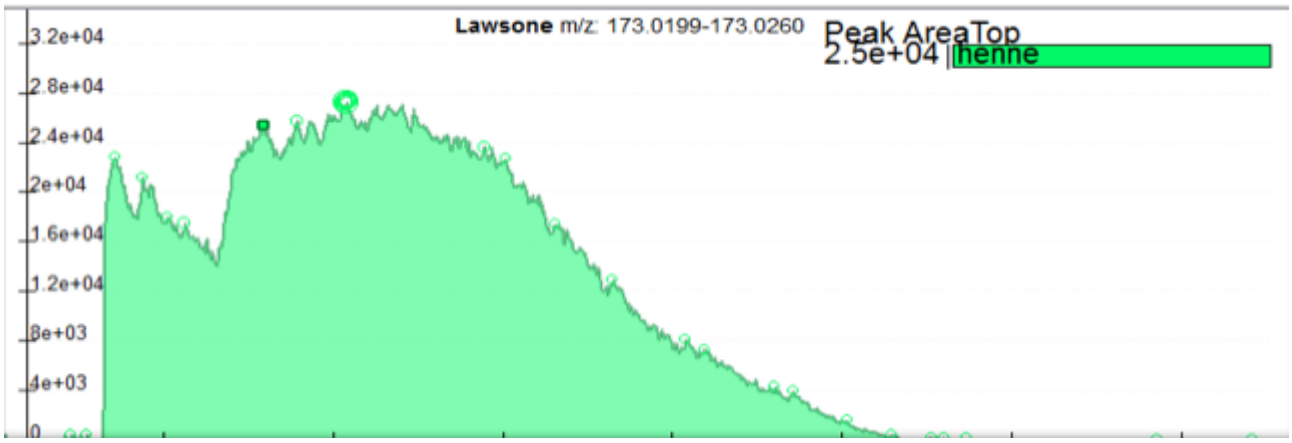


Figura 3.23: Henné puro

Dopo aver caratterizzato la molecola di nostro interesse nell'henné sono state effettuate le corse sia sugli estratti da capelli non colorati sia su estratti da capelli trattati con henné (fig 3.24) e con la colorazione *Colorica (fig. 3.27)*.

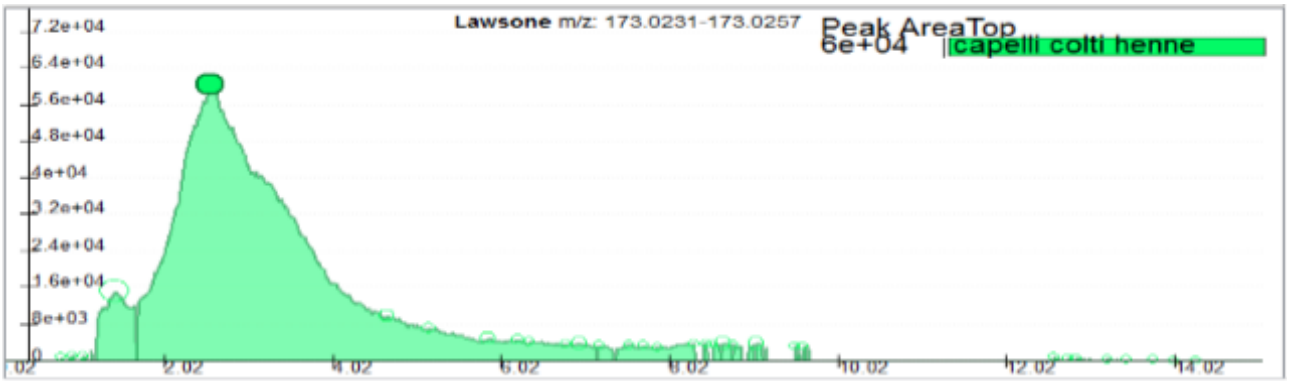


Figura 3.24: Estratto da capelli colorati con henné

Un confronto diretto tra i vari campioni mostra la presenza di lawsone (5 hydroxy 1,4 naphthoquinone) soltanto nei capelli colorati con henné e nel campione henné puro (fig. 3.25), oltre alla completa assenza negli altri due estratti.

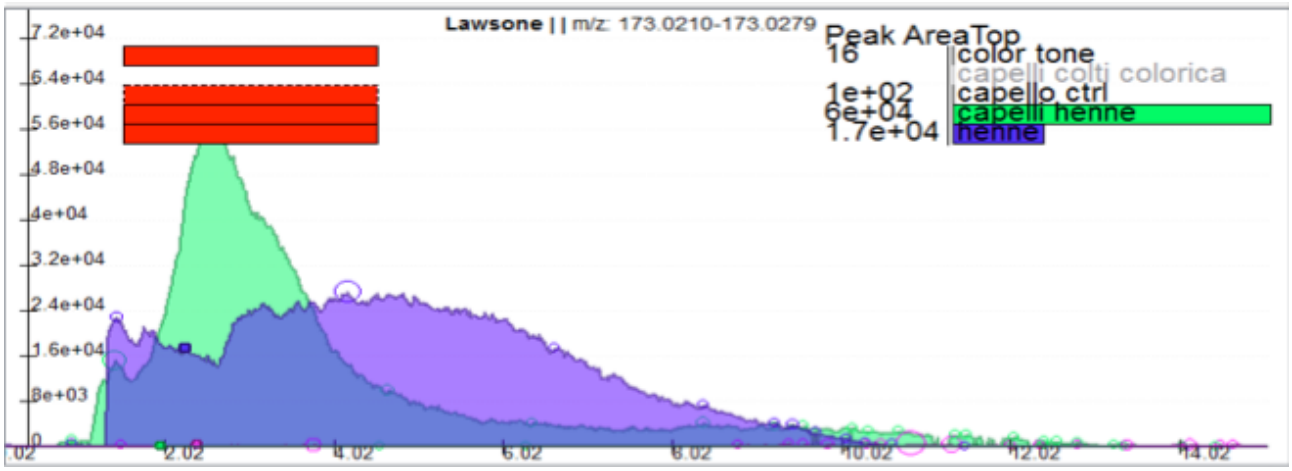


Figura 3.25: I quattro campioni a confronto: il grafico mostra la presenza di henné solo nel campione "henné" e "capelli con henné".

In seguito sono state effettuate nuove analisi per riscontrare la presenza di resorcinolo (fig. 3.30), p-fenildiammina (1,4 diamminobenzene) (figg. 3.26-3.27) e del toluene 2,5 diammina o (2,4 diammino toluene) (fig. 3.28) nei campioni di capelli colorati con Colorica e con Color Tone. Il peso molecolare delle sostanze in esame è il seguente:

- p-fenildiammina MW 108.14, 1,4 diamminobenzene;
- Resorcinolo MW 110.14;
- Toluene 2,5 diammina o 2,4 diammino toluene MW 122.07.

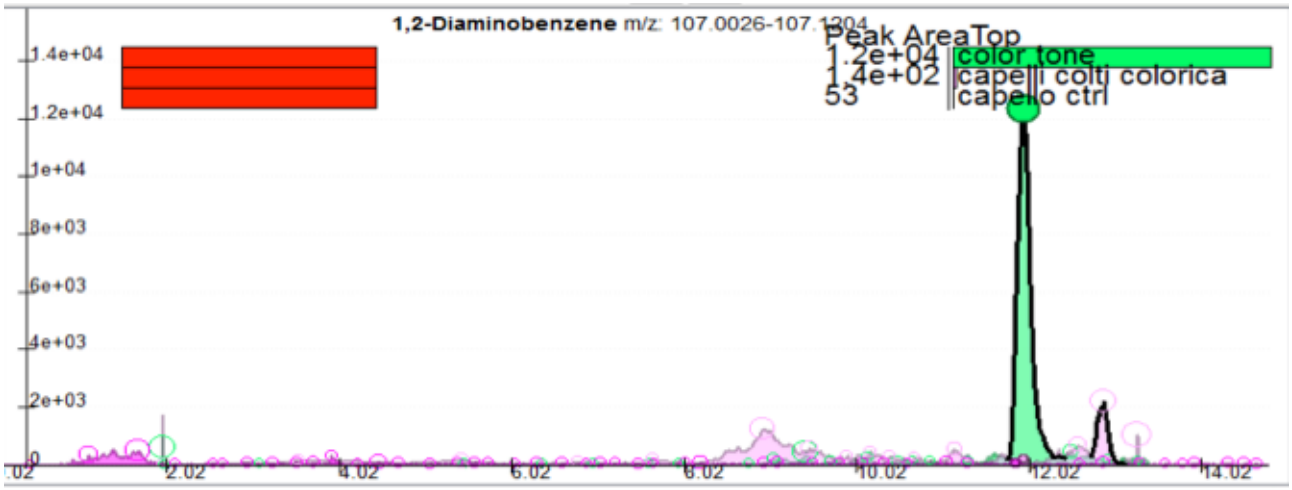


Figura 3.26: Presenza di 1,2-diaminobenzene nel campione "color tone".

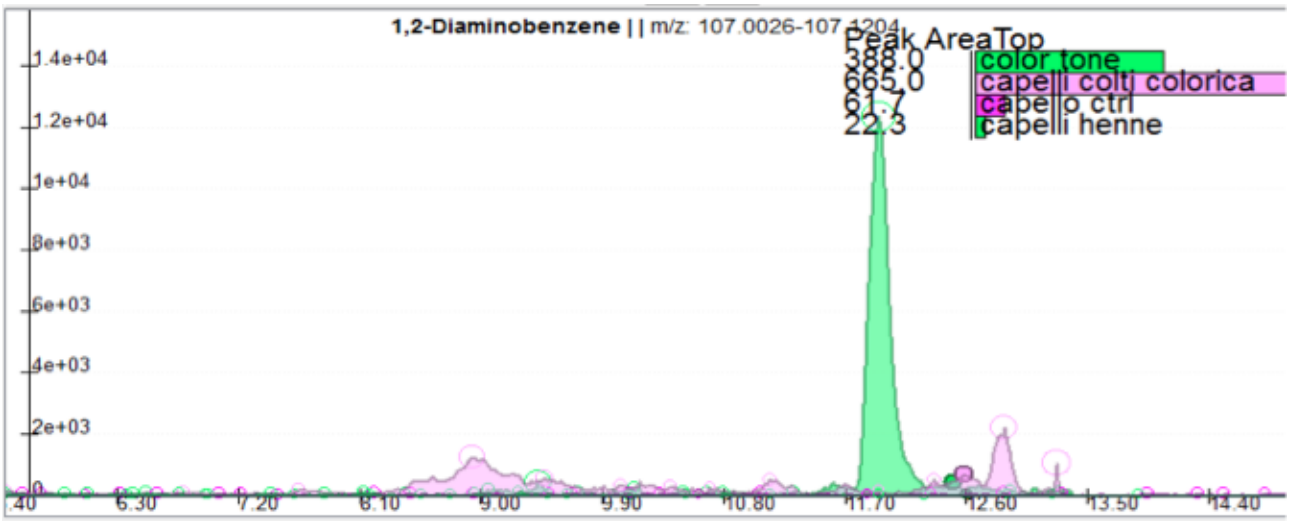


Figura 3.27: Presenza di 1,2-diaminobenzene nel campione "colorica".

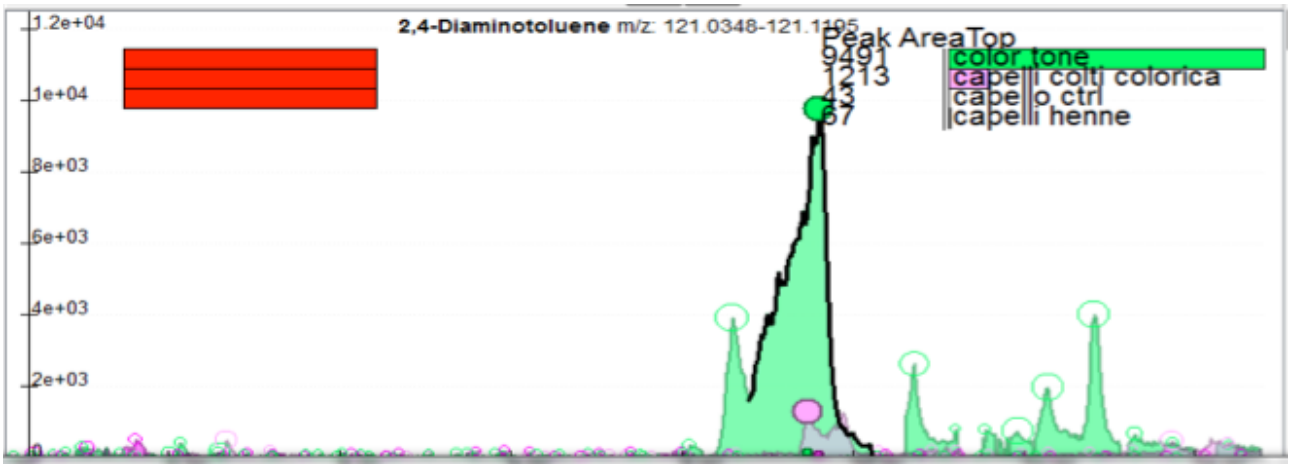


Figura 3.28: Presenza di 2,4-diaminotoluene nel campione "color tone".

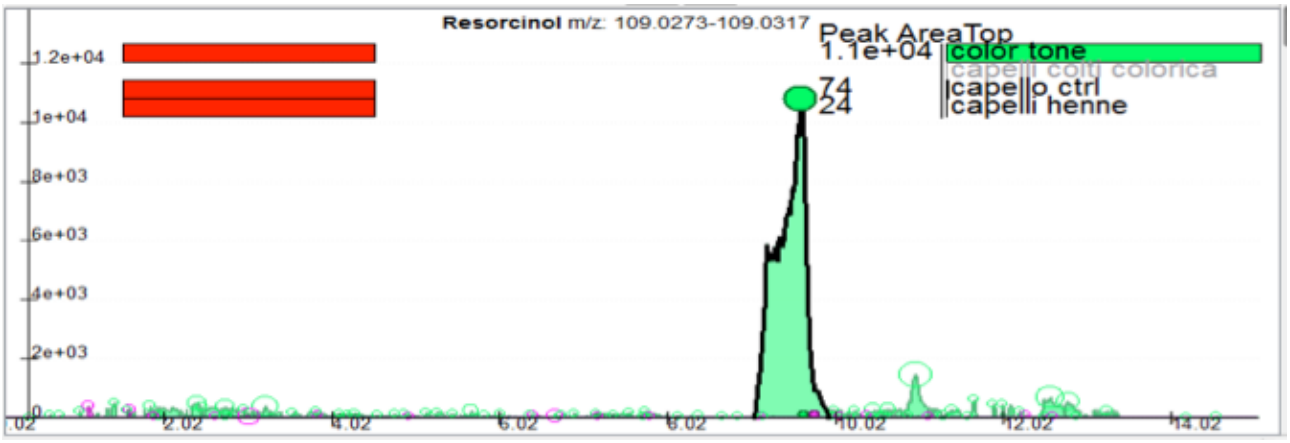


Figura 3.29: Presenza di Resorcinolo nel campione "color tone".

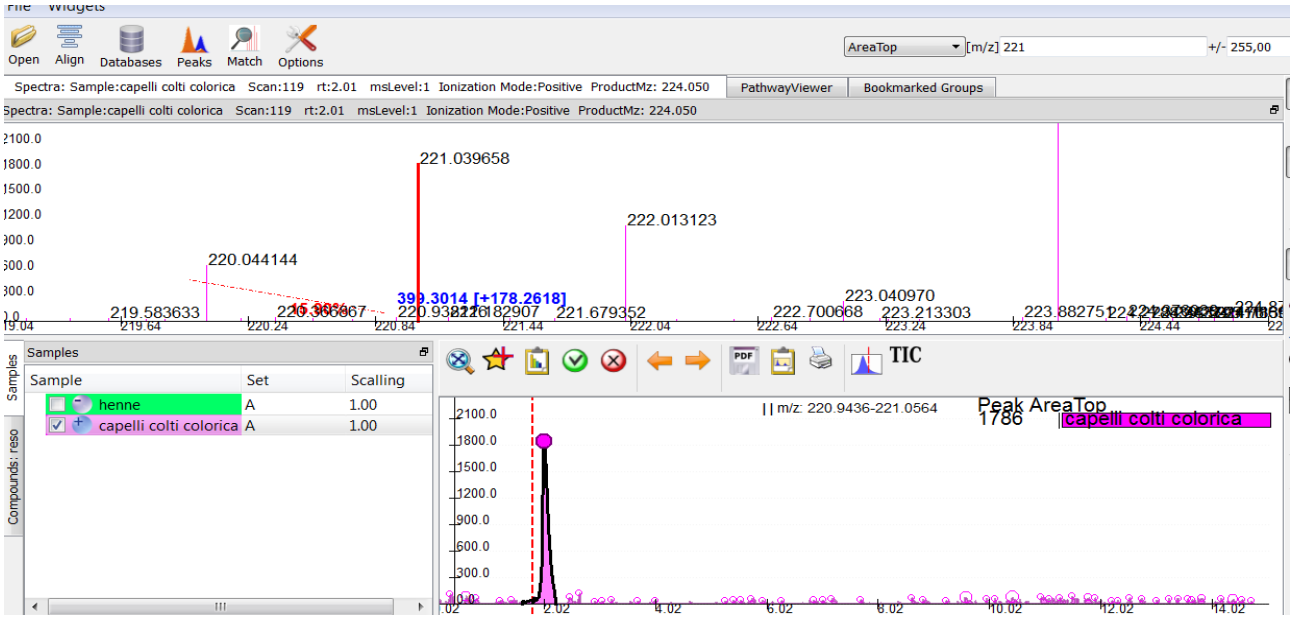


Figura 3.30: Presenza di Resorcinolo dimerizzato nel campione "colorica".

Naturalmente il campione "capelli vergini" (capelli non colorati ctrl) non presenta tracce di henné e/o altre sostanze sopra menzionate. Di seguito vengono riportate delle immagini dei campioni estratti con metanolo:



Figura 3.31

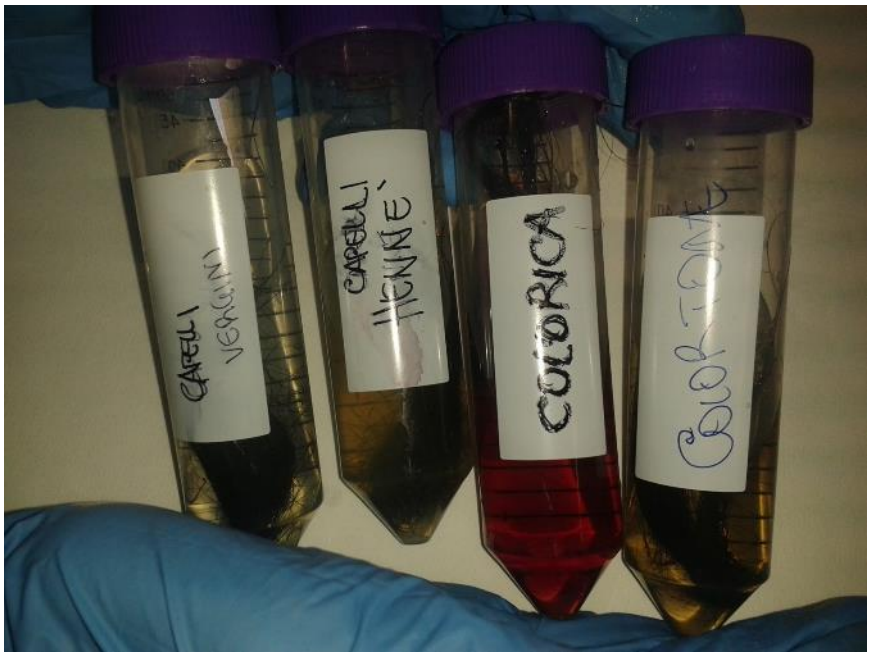


Figura 3.32

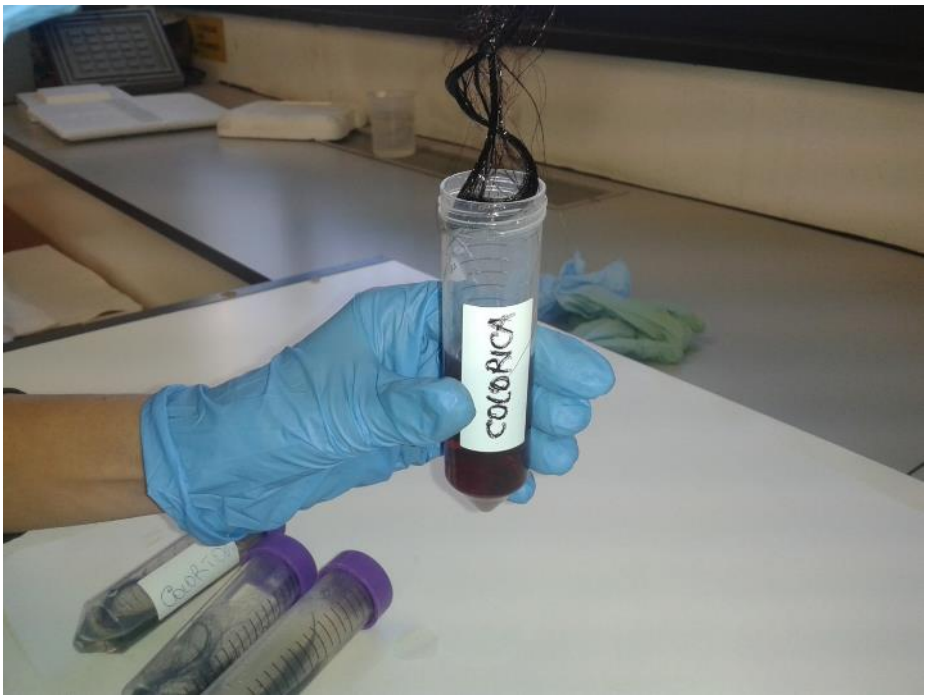


Figura 3.33



Figura 3.34

3.5 Considerazioni effettuate a valle di un'innovazione di processo

Dopo un attento studio bibliografico [1][12][15][16], sono state effettuate delle prove di decolorazione valide per le decolorazioni più scure. L'innovazione apportata consiste nell'utilizzo di un protettore che si mette nella soluzione di decolorazione ed il quale va a neutralizzare il radicale in eccesso (X*), che si trova in soluzione per via dell'H_2O_2 che reagisce [16]. L'OH* (radicalico) che si forma in soluzione, nelle generiche decolorazioni, aggredisce la cheratina del capello, inoltre poiché in soluzione si trovano spesso residui di metalli dovuti maggiormente a tinture inappropriate [1] (vedi cap. 1, tinture a base di sali metallici) ed in parte dovuti anche alle impurità dell'acqua, l'OH* in eccesso, in reazione con questi metalli, va a decomporre la cheratina del capello e quindi ne determina un forte deterioramento della struttura [46].

In una decolorazione classica si lavora ad un pH che oscilla fra 10 ed 11 ed a partire da reagenti come ad esempio NH_3 e H_2O_2 si ottengono prodotti di questo tipo HOO- e HO*, questo ultimo è l'OH* radicalico di cui sopra. Nel caso della reazione in presenza del protettivo si parte ad esempio da un Sale di Ammonio, H_2O_2 ed un Amminoacido (protettivo); in questo caso, in situ, si va a formare lo Ione Idrogeno Carbonato e questo ione ha la peculiarità di esser più selettivo nei confronti della melanina piuttosto che della cheratina lavorando ad un pH decisamente più basso (circa 9). Inoltre l'amminoacido presente in reazione va a neutralizzare il carbonato radicalico in eccesso minimizzando il danneggiamento del capello [46].

3.5.1 Caratterizzazione al dinamometro

Di seguito si procede riportando i grafici ottenuti dal dinamometro utilizzato per le prove di resistenza allo strain dei capelli. Il dinamometro utilizzato, modello Zwick Roell Z0.5, è riportato in fig. 3.35. Tali prove hanno evidenziato come la nuova procedura (figg. 3.36, 3.38, 3.40, 3.42, 3.44) non abbia alterato in maniera rilevante le caratteristiche di resistenza a trazione del capello.

Inoltre è molto evidente al tatto che il capello trattato con il protettivo ha una morbidezza e lucentezza decisamente migliore.



Figura 3.35: Macchina utilizzata per le prove di trazione sui capelli (complessivo a sinistra, particolare delle pinze per il serraggio del campione a destra).

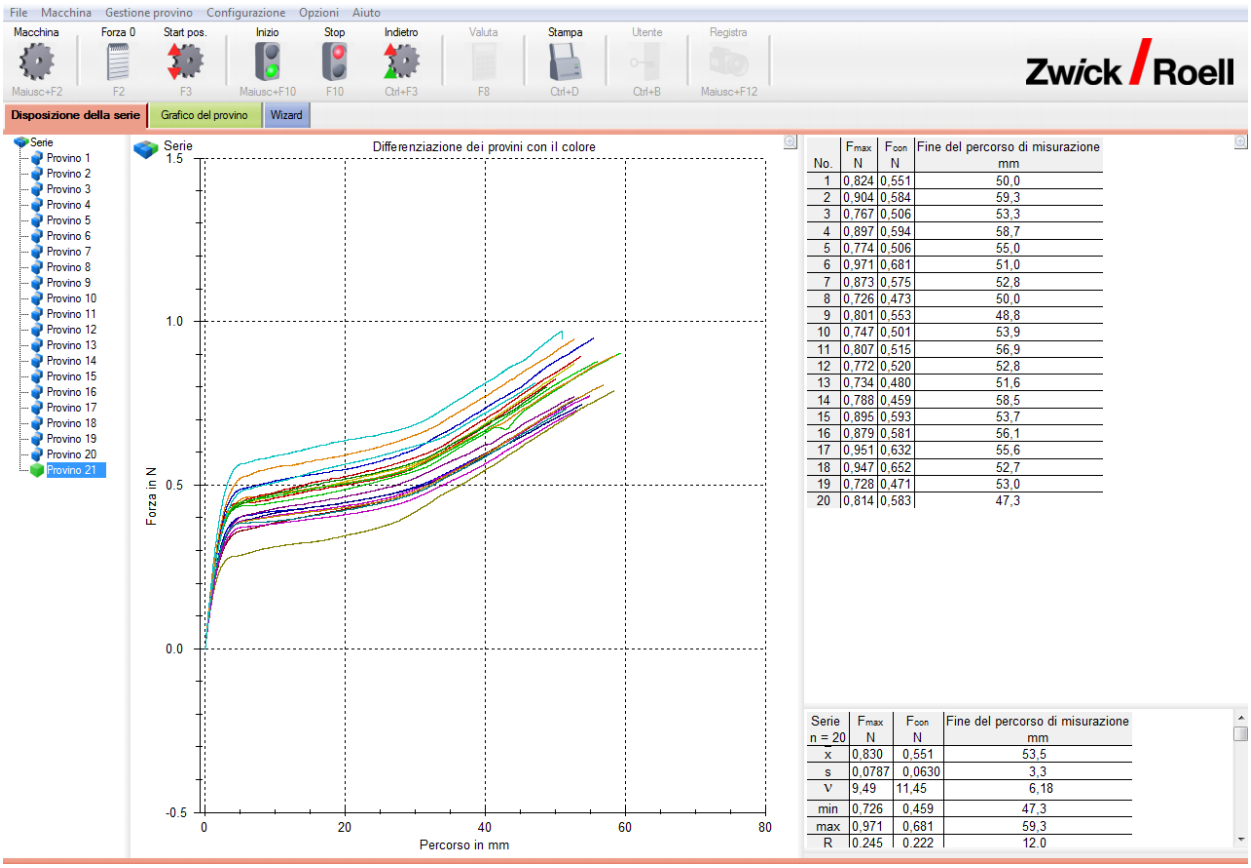


Figura 3.36: Dec 1 (nuova lavorazione): le curve assumono un andamento molto lineare dopo il punto di snervamento (dopo la prima curva)

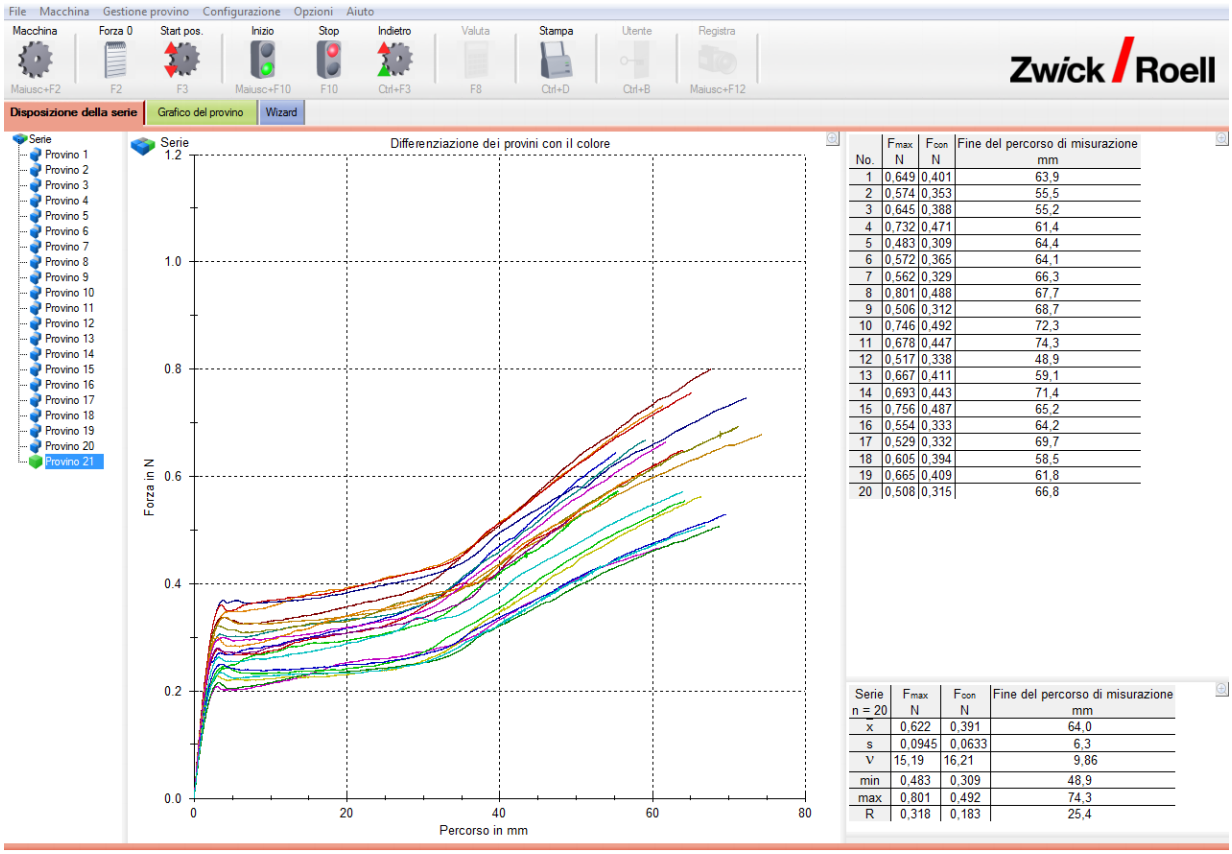


Figura 3.37: Dec 1 (vecchia lavorazione): le curve assumono un andamento poco lineare (come se ci fosse rumore di fondo) dopo il punto di snervamento (dopo la prima curva)

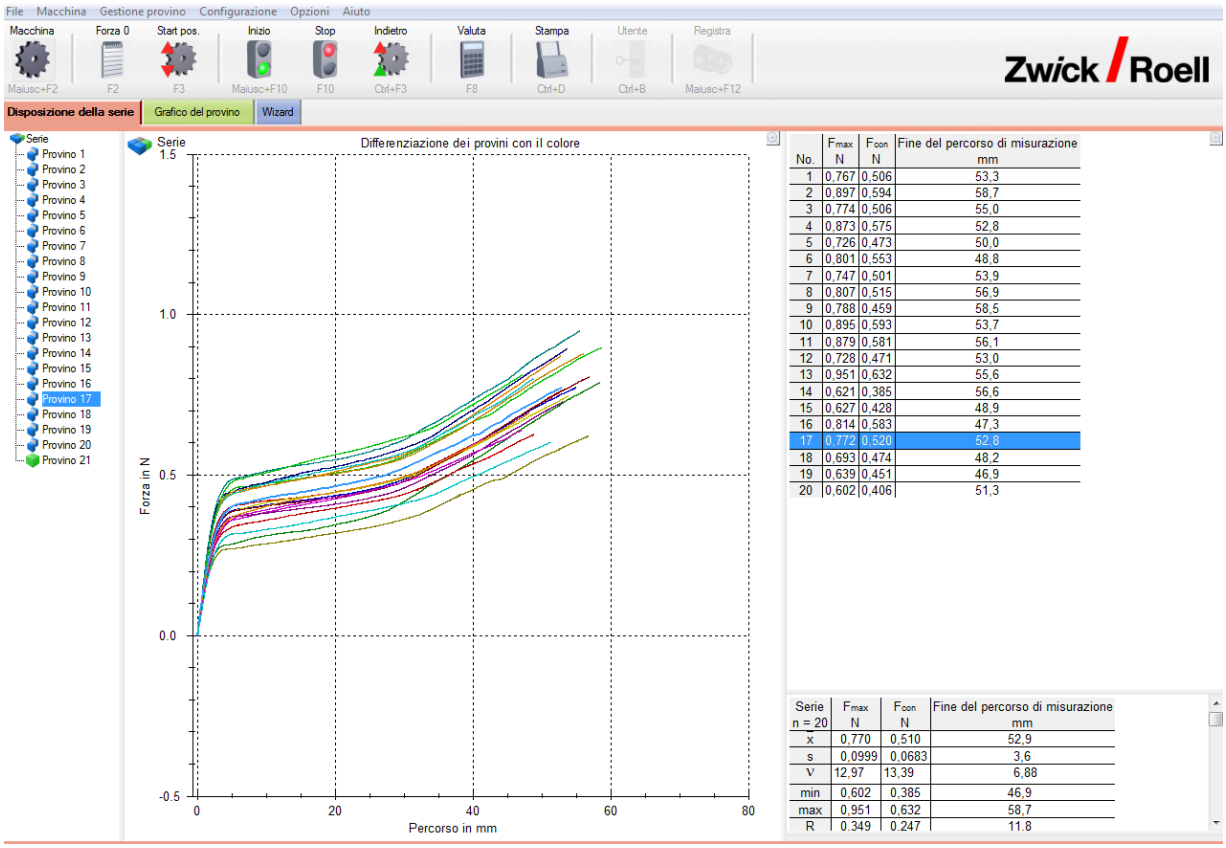
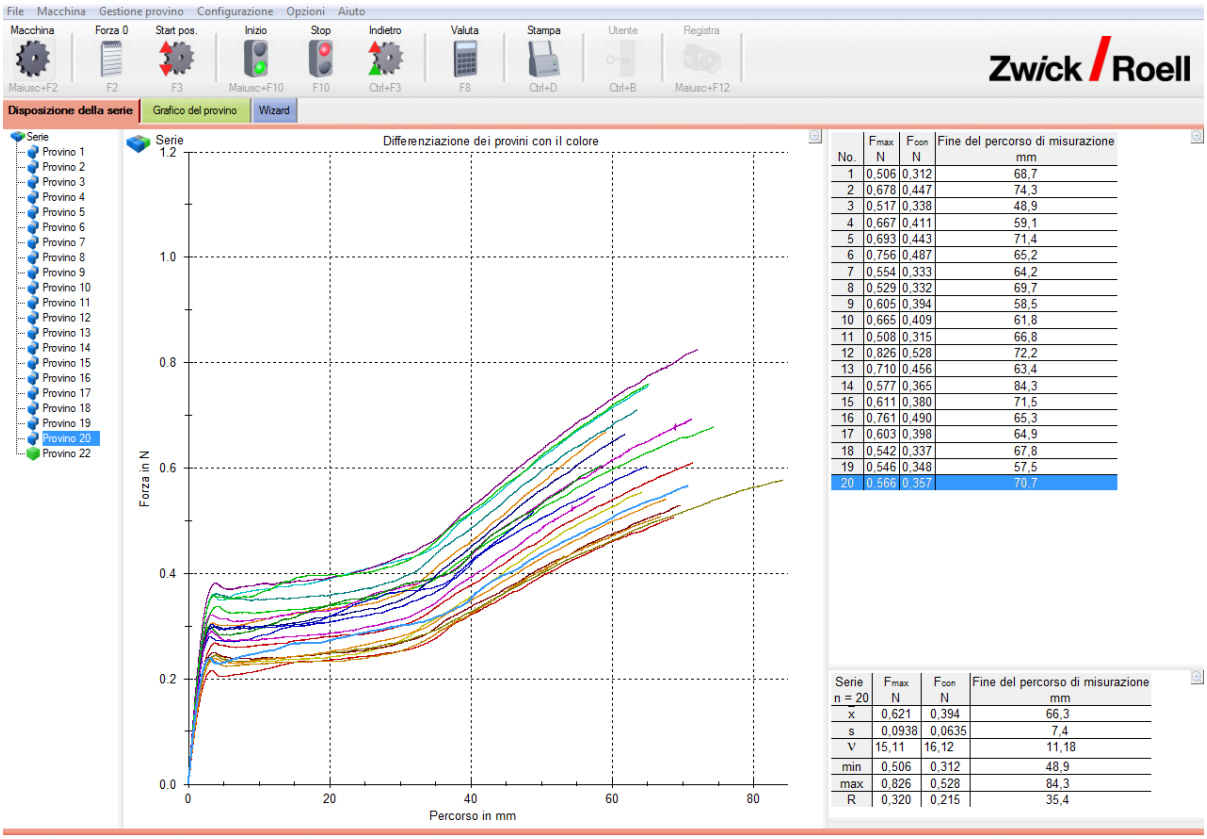


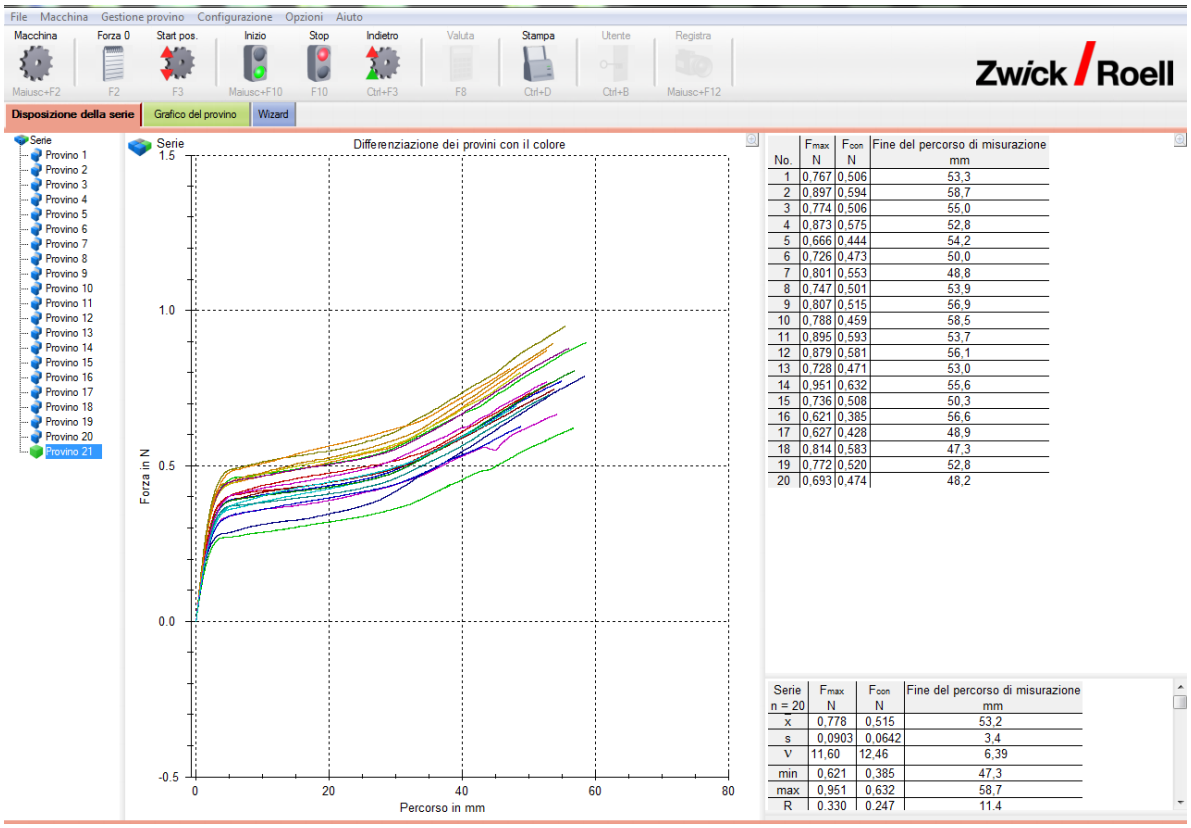
Figura 3.38: Dec 2 (nuova lavorazione)



No.	Fmax N	Fcon N	Fine del percorso di misurazione mm
1	0,506	0,312	68,7
2	0,678	0,447	74,3
3	0,517	0,338	48,9
4	0,667	0,411	59,1
5	0,693	0,443	71,4
6	0,756	0,487	65,2
7	0,554	0,333	64,2
8	0,529	0,332	69,7
9	0,605	0,394	58,5
10	0,665	0,409	61,8
11	0,508	0,315	66,8
12	0,826	0,528	72,2
13	0,710	0,456	63,4
14	0,577	0,365	84,3
15	0,611	0,380	71,5
16	0,761	0,490	65,3
17	0,603	0,398	64,9
18	0,542	0,337	67,8
19	0,546	0,348	57,5
20	0,566	0,357	70,7

Serie n = 20	Fmax N	Fcon N	Fine del percorso di misurazione mm
x	0,621	0,394	66,3
s	0,0938	0,0635	7,4
V	15,11	16,12	11,18
min	0,506	0,312	48,9
max	0,826	0,528	84,3
R	0,320	0,215	35,4

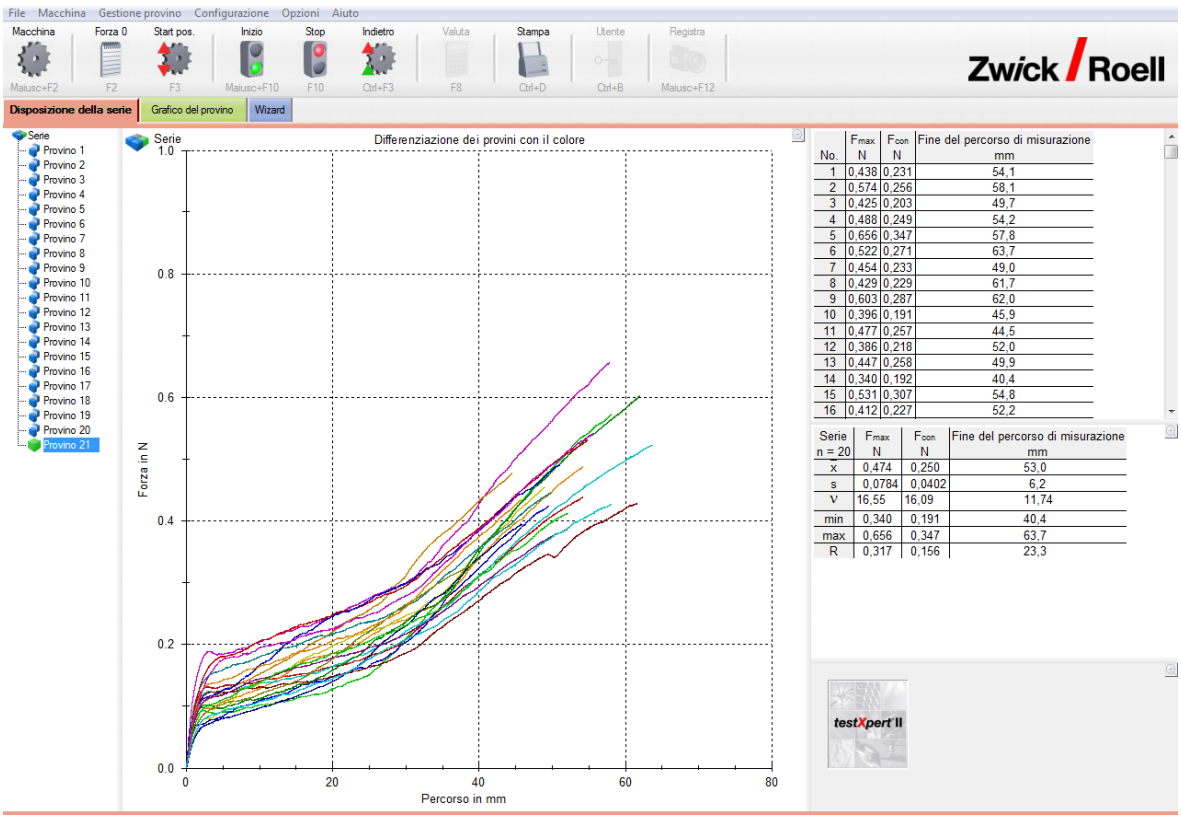
Figura 3.39: Dec 2 (vecchia lavorazione)



No.	Fmax N	Fcon N	Fine del percorso di misurazione mm
1	0,767	0,506	53,3
2	0,897	0,594	58,7
3	0,774	0,506	55,0
4	0,873	0,575	52,8
5	0,666	0,444	54,2
6	0,726	0,473	50,0
7	0,801	0,553	48,8
8	0,747	0,501	53,9
9	0,807	0,515	56,9
10	0,788	0,459	58,5
11	0,895	0,593	53,7
12	0,879	0,581	56,1
13	0,728	0,471	53,0
14	0,951	0,632	55,6
15	0,736	0,508	50,3
16	0,621	0,385	56,6
17	0,627	0,428	48,9
18	0,814	0,583	47,3
19	0,772	0,520	52,8
20	0,693	0,474	48,2

Serie n = 20	Fmax N	Fcon N	Fine del percorso di misurazione mm
x	0,778	0,515	53,2
s	0,0903	0,0642	3,4
V	11,60	12,46	6,39
min	0,621	0,385	47,3
max	0,951	0,632	58,7
R	0,330	0,247	11,4

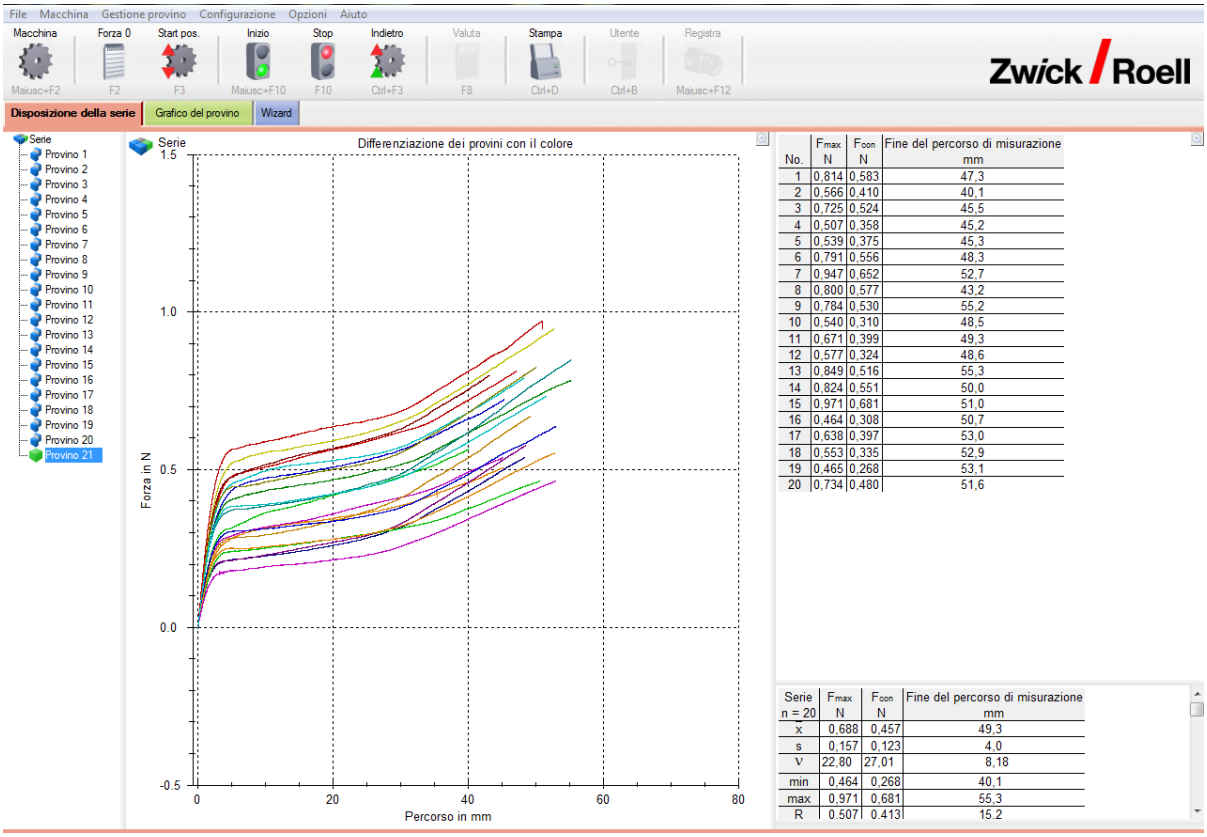
Figura 3.40: Dec 3 (nuova lavorazione)



No.	Fmax N	Fcon N	Fine del percorso di misurazione mm
1	0,438	0,231	54,1
2	0,574	0,256	58,1
3	0,425	0,203	49,7
4	0,488	0,249	54,2
5	0,656	0,347	57,8
6	0,522	0,271	63,7
7	0,454	0,233	49,0
8	0,429	0,229	61,7
9	0,603	0,287	62,0
10	0,396	0,191	45,9
11	0,477	0,257	44,5
12	0,386	0,218	52,0
13	0,447	0,258	49,9
14	0,340	0,192	40,4
15	0,531	0,307	54,8
16	0,412	0,227	52,2

Serie n = 20	Fmax N	Fcon N	Fine del percorso di misurazione mm
x	0,474	0,250	53,0
s	0,0784	0,0402	6,2
v	16,55	16,09	11,74
min	0,340	0,191	40,4
max	0,656	0,347	63,7
R	0,317	0,156	23,3

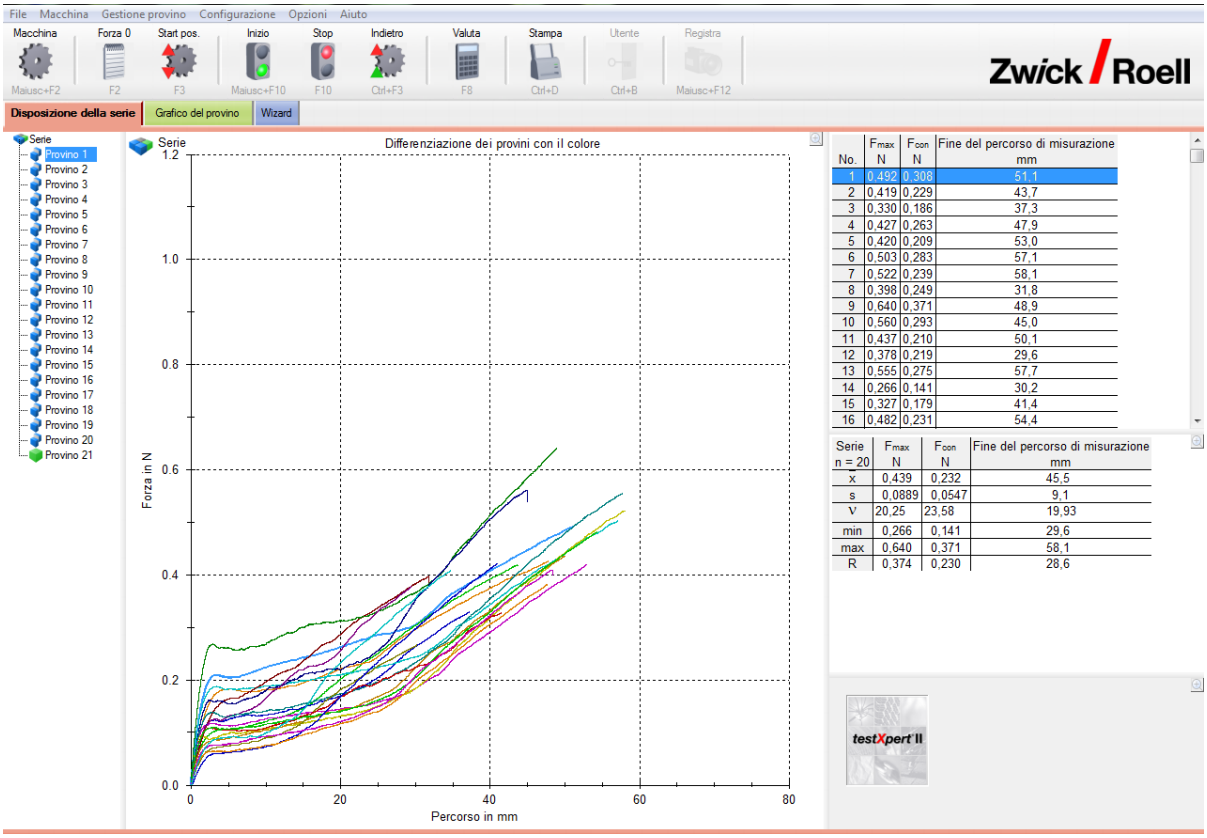
Figura 3.41: Dec 3 (vecchia lavorazione)



No.	Fmax N	Fcon N	Fine del percorso di misurazione mm
1	0,814	0,583	47,3
2	0,566	0,410	40,1
3	0,725	0,524	45,5
4	0,507	0,358	45,2
5	0,539	0,375	45,3
6	0,791	0,556	48,3
7	0,947	0,652	52,7
8	0,800	0,577	43,2
9	0,784	0,530	55,2
10	0,540	0,310	48,5
11	0,671	0,399	49,3
12	0,577	0,324	48,6
13	0,849	0,516	55,3
14	0,824	0,551	50,0
15	0,971	0,681	51,0
16	0,464	0,308	50,7
17	0,638	0,397	53,0
18	0,553	0,335	52,9
19	0,465	0,268	53,1
20	0,734	0,480	51,6

Serie n = 20	Fmax N	Fcon N	Fine del percorso di misurazione mm
x	0,688	0,457	49,3
s	0,157	0,123	4,0
v	22,80	27,01	8,18
min	0,464	0,268	40,1
max	0,971	0,681	55,3
R	0.507	0.413	15.2

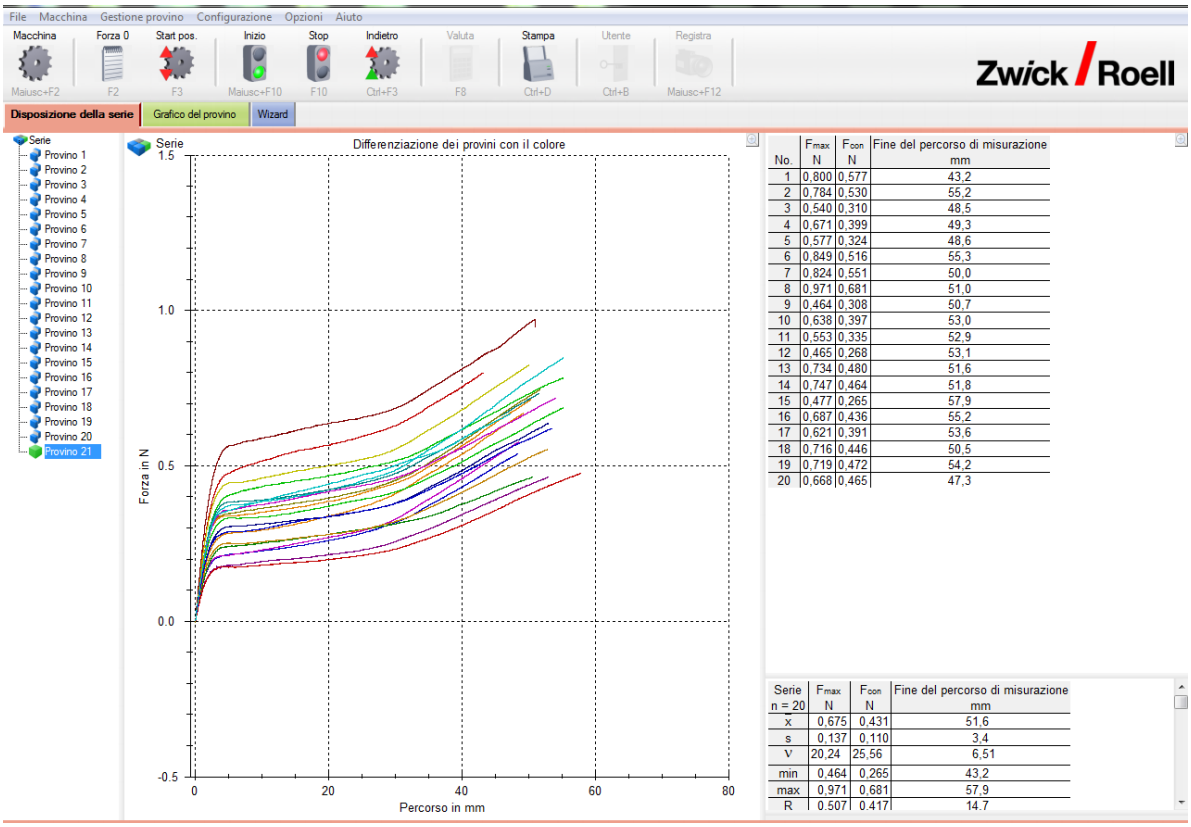
Figura 3.42: Dec 4 (nuova lavorazione)



No.	Fmax N	Fcon N	Fine del percorso di misurazione mm
1	0,492	0,308	51,1
2	0,419	0,229	43,7
3	0,330	0,186	37,3
4	0,427	0,263	47,9
5	0,420	0,209	53,0
6	0,503	0,283	57,1
7	0,522	0,239	58,1
8	0,398	0,249	31,8
9	0,640	0,371	48,9
10	0,560	0,293	45,0
11	0,437	0,210	50,1
12	0,378	0,219	29,6
13	0,555	0,275	57,7
14	0,266	0,141	30,2
15	0,327	0,179	41,4
16	0,482	0,231	54,4

Serie n = 20	Fmax N	Fcon N	Fine del percorso di misurazione mm
x	0,439	0,232	45,5
s	0,0889	0,0547	9,1
v	20,25	23,58	19,93
min	0,266	0,141	29,6
max	0,640	0,371	58,1
R	0,374	0,230	28,6

Figura 3.43: Dec 4 (vecchia lavorazione)



No.	Fmax N	Fcon N	Fine del percorso di misurazione mm
1	0,800	0,577	43,2
2	0,784	0,530	55,2
3	0,540	0,310	48,5
4	0,671	0,399	49,3
5	0,577	0,324	48,6
6	0,849	0,516	55,3
7	0,824	0,551	50,0
8	0,971	0,681	51,0
9	0,464	0,308	50,7
10	0,638	0,397	53,0
11	0,553	0,335	52,9
12	0,465	0,268	53,1
13	0,734	0,480	51,6
14	0,747	0,464	51,8
15	0,477	0,265	57,9
16	0,687	0,436	55,2
17	0,621	0,391	53,6
18	0,716	0,446	50,5
19	0,719	0,472	54,2
20	0,668	0,465	47,3

Serie n = 20	Fmax N	Fcon N	Fine del percorso di misurazione mm
x	0,675	0,431	51,6
s	0,137	0,110	3,4
v	20,24	25,56	6,51
min	0,464	0,265	43,2
max	0,971	0,681	57,9
R	0,507	0,417	14,7

Figura 3.44: Dec 6 (nuova lavorazione)

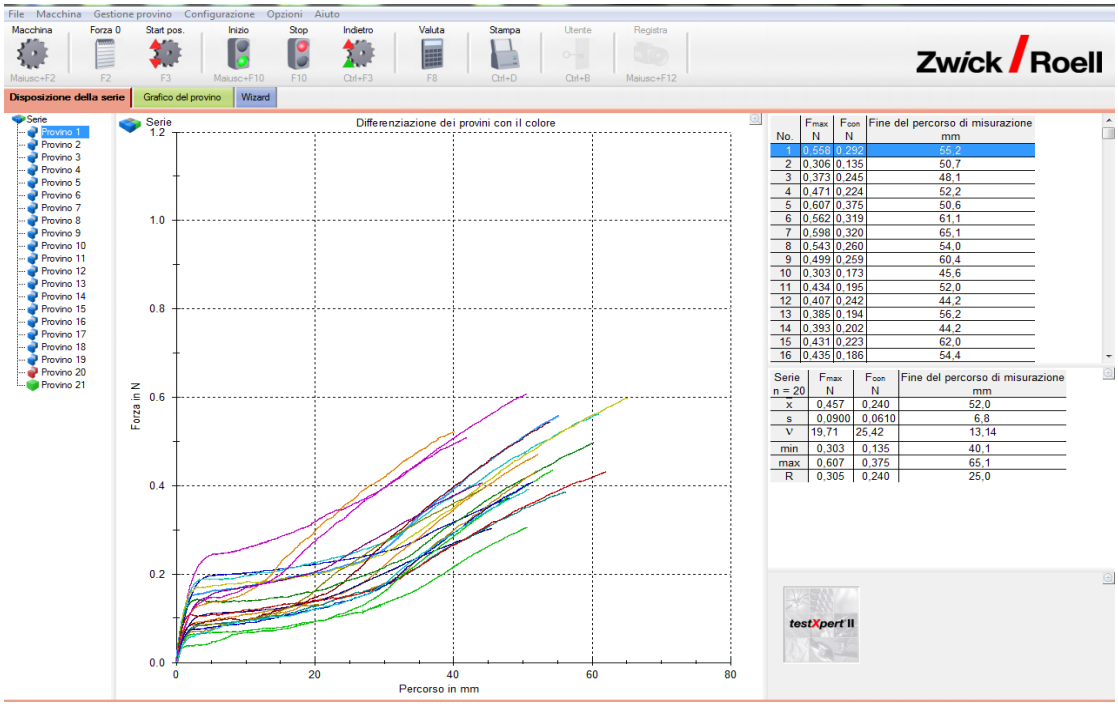


Figura 3.45: Dec 6 (vecchia lavorazione)

Dai profili delle curve sopra sono stati estrapolati i valori della Forza, dell'Allungamento per poi calcolare il Modulo Elastico, lo Sforzo a Rottura e la Deformazione (vedi tabella 3.11).

N=20 (numero prove per ogni dec)	Modulo elastico (GPa)	Sforzo a rottura (MPa)	Deformazione (%)
Dec1 Nuova	0,449	166	37
Dec1 Vecchia	0,288	124	43
Dec2 Nuova	0,440	154	35
Dec2 Vecchio	0,282	124	44
Dec3 Nuovo	0,446	156	35
Dec3 Vecchio	0,269	94	35
Dec4 Nuovo	0,418	138	33
Dec4 Vecchio	0,293	88	30
Dec6 Nuovo	0,400	136	34
Dec6 Vecchio	0,257	90	35

Tabella 3.11: Valori del Modulo Elastico, Sforzo a Rottura e Deformazione a confronto fra Vecchia e Nuova Dec

I profili delle curve sopra (da fig. 3.36 a fig. 3.45) mostrano chiaramente che nella vecchia procedura di decolorazione il capello, mediamente, ha una resistenza inferiore, basti vedere il valore raggiunto nel punto di snervamento e la differenza di andamento della curva tra Nuova e Vecchia dec. In un caso, la nuova dec, le curve sono molto lineari, nell'altro caso, vecchia dec, i profili delle curve hanno un andamento poco lineare (assumendo un andamento tremolante). Queste affermazioni vengono confermate dai valori forniti in tabella 3.11 dove, per ogni tipologia di dec, sono messi a confronto: Modulo Elastico [47], Sforzo a Rottura e Deformazione.

3.5.2 Caratterizzazione al SEM

Il processo di decolorazione può danneggiare in modo irreparabile la struttura del capello e questo lo si può notare dalla fragilità dello stesso (vedi prove di caratterizzazione al dinamomentro), ma anche attraverso gli ingrandimenti al microscopio elettronico.
Nelle immagini seguenti (fig. 3.46) vengono messe a confronto tre situazioni della morfologia di un capello analizzata al SEM:

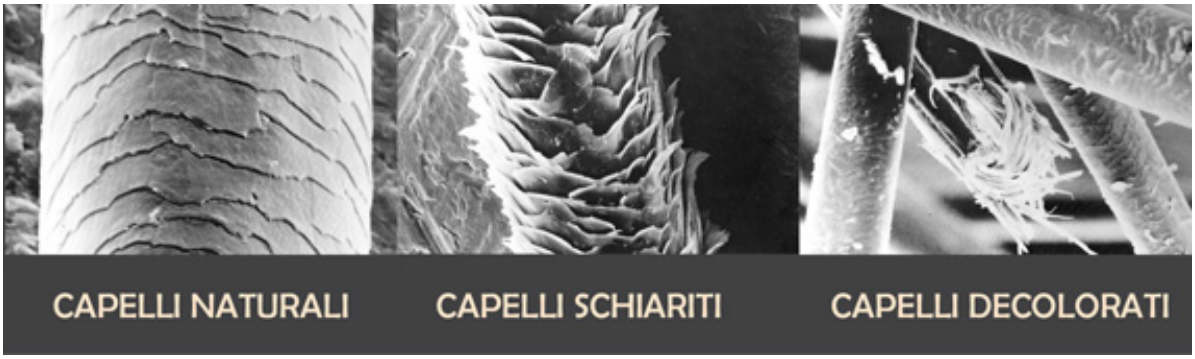


Figura 3.46: Immagini SEM di come hanno reagito alcuni campioni di capelli decolorati e non decolorati a confronto.

È chiaro che l'immagine di figura 3.46 mostra alcune situazioni estreme e non tutte le possibili casistiche. Di seguito mostreremo come hanno reagito i nostri campioni. Dalle figg. 3.47 e 3.48 si vede chiaramente come non ci sono lesioni sulla struttura del capello, anche se la cuticola è piuttosto frastagliata a causa dello stress che un capello subisce nel corso della vita.

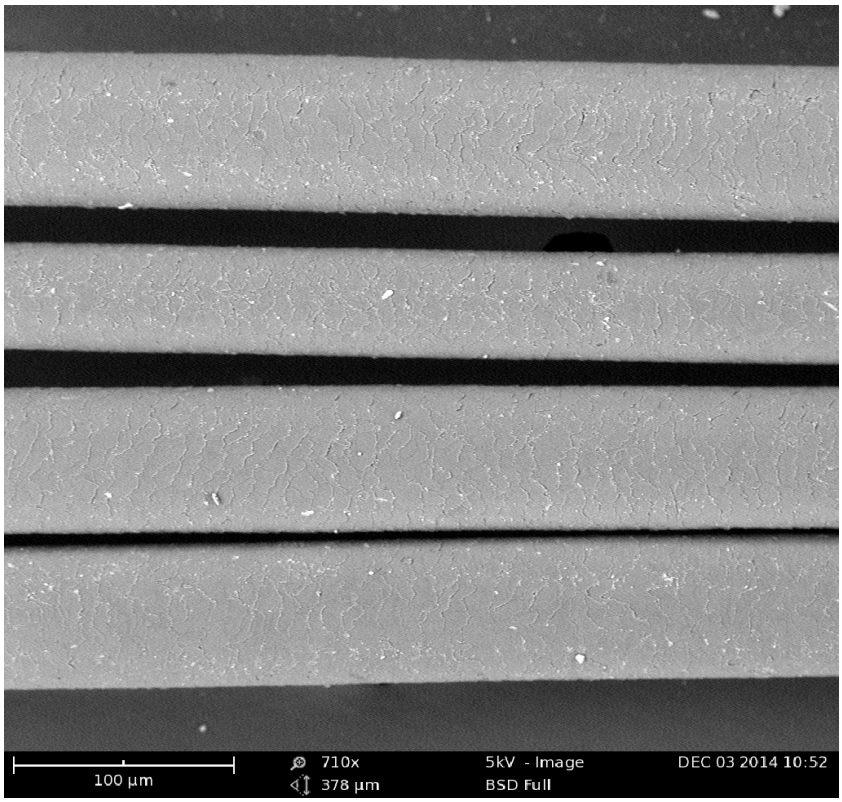


Figura 3.47: Capelli trattati con il nuovo procedimento

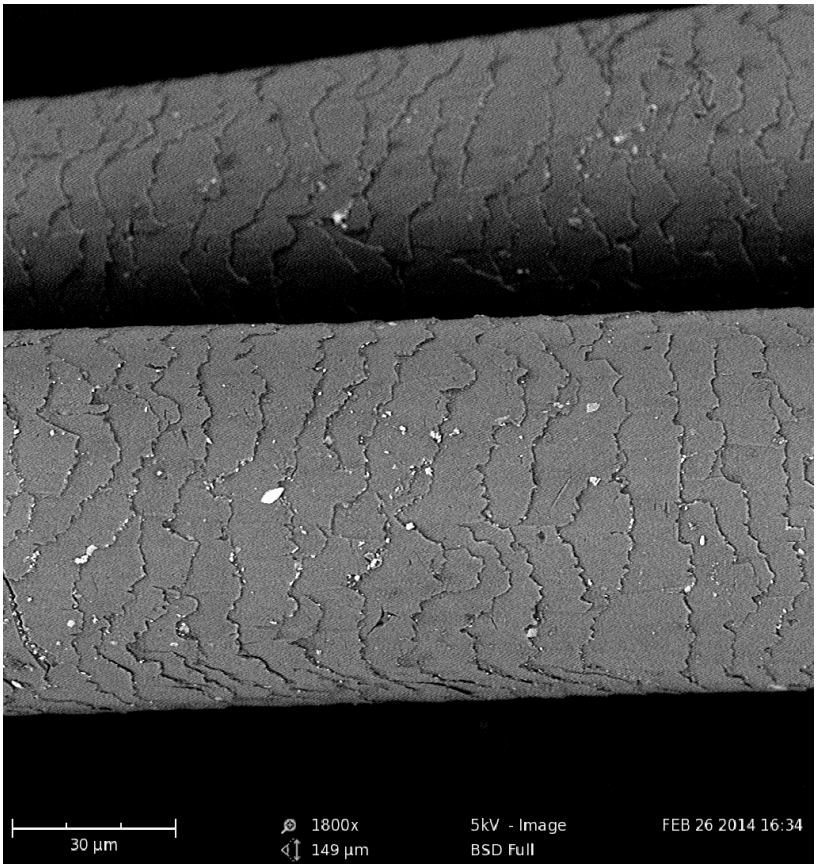


Figura 3.48: Capelli trattati con il nuovo procedimento

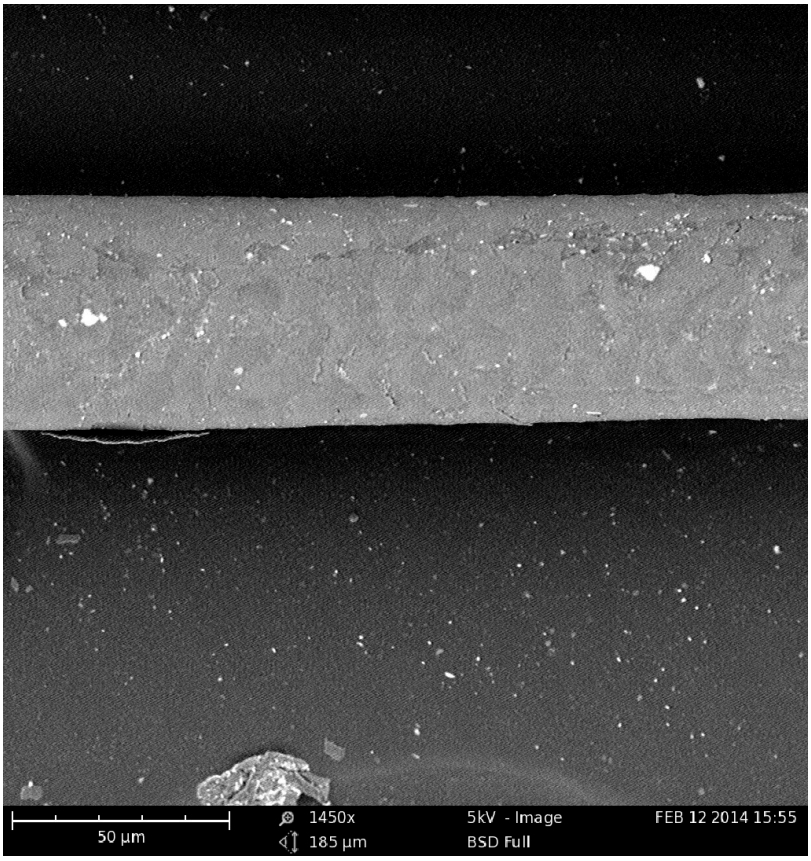


Figura 3.49: Capelli trattati con il vecchio procedimento, si notano delle irregolarità in superficie

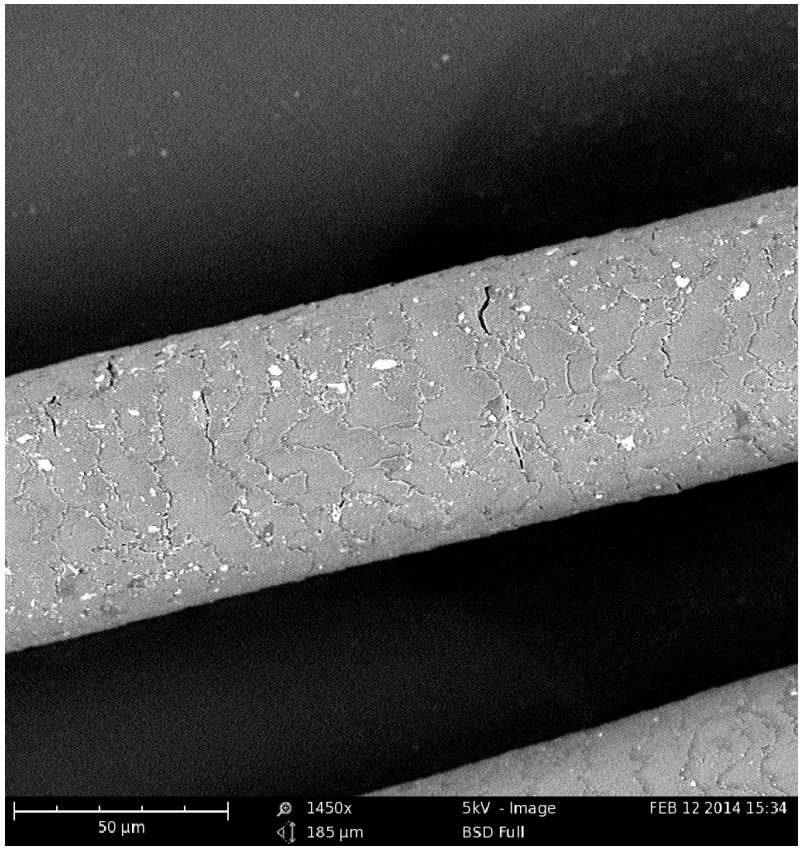


Figura 3.50: Capelli trattati con il vecchio procedimento, si notano delle crepe in superficie

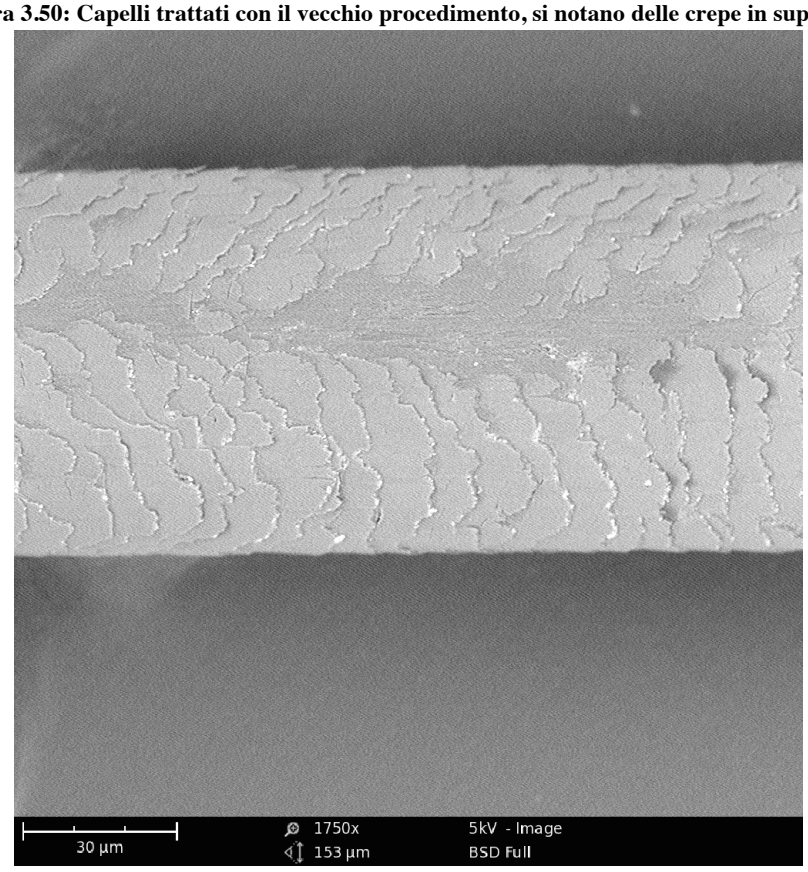


Figura 3.51: Capelli trattati con il vecchio procedimento, si vede la progressiva perdita della cuticola

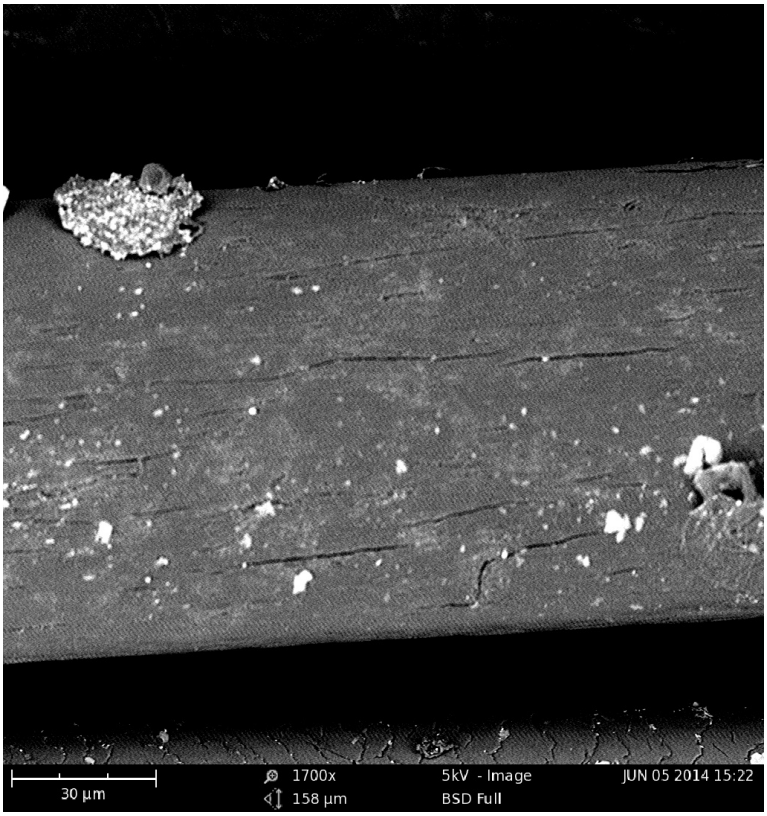


Figura 3.52: Capelli trattati con il vecchio procedimento, non si riesce più a vedere la cuticola

Le figure 3.49, 3.50 ,3.51, 3.52 mostrano come si è danneggiata la struttura del capello dopo aver fatto una decolorazione molto aggressiva. Nella fig. 3.50 in particolare si vedono delle crepe sul fusto del capello mentre nella fig. 3.51 e 3.52 vediamo come via via non c'è più la cuticola. La perdita della cuticola denota uno snaturamento della fibra, la quale se soggetta a sollecitazioni di stress-strain avrà un comportamento come in fig. 3.45.

4. Conclusioni

Il lavoro svolto durante i tre anni di dottorato è stato utile al raggiungimento di buona parte degli obiettivi prefissati.
Nelle piccole e medie aziende a conduzione familiare, come la maggior parte delle aziende italiane, molto spesso, ci si trova ad adottare dei sistemi di lavorazione senza che nessuno sia in grado di porsi delle domande, poiché sempre è stato fatto così.
Questo lavoro è stato affrontato, oltre che con un bagaglio culturale molto tecnico, con la criticità e l'esperienza maturata in altre realtà industriali di diversa tipologia.
Le prove fatte sulla vasca di decolorazione attuale, in polipropilene, hanno chiaramente mostrato la scarsa consapevolezza dell'operatore nell'effettuare quotidianamente il lavoro. È stato persino suggerito all'azienda, e non menzionato in questo lavoro di tesi, di adottare dei controlli di livello per ogni singola vasca, in quanto rimaneva difficile raggiungere con precisione il livello di acqua prefissato.
Ad ogni modo questo lavoro ci ha consentito di capire che oggettivamente la vasca attualmente in uso ha una perdita di calore enorme, ma che ponendo delle resistenze al suo interno (sia nel fondo della vasca che sulle pareti laterali) si crea una stratificazione della temperatura non idonea al processo produttivo in questione.
La condizione ottimale sarebbe quella di utilizzare una vasca con un'intercapedine che funge da coibentazione e laddove è necessario avvalersi del coperchio (il coperchio, in caso di vasca coibentata, potrebbe essere necessario rimuoverlo nella fase di picco della temperatura, essendo la reazione fortemente esotermica).
Ad oggi, con le vasche attuali si consiglia di posizionare il coperchio e monitorare sempre la temperatura.
Naturalmente la situazione cambia notevolmente nello stabilimento di Dacca, dove le condizioni ambientali sono decisamente diverse. Qui vanno bene le vasche senza coibentazione, ma sarebbe opportuno sviluppare una vasca, pur mantenendo la stessa volumetria, che abbia un maggior contatto con la superficie esterna. Più bassa e più larga.
Con questi piccoli accorgimenti si ottimizza il processo e si vanno a ridurre gli scarti di lavorazione (ad esempio evitando di alterare eccessivamente la cheratina dei capelli a causa di una temperatura elevata) con conseguente riduzione dei consumi energetici ed idrici. Da non sottovalutare che un processo ottimizzato porta ad un maggior controllo del ciclo di lavorazione e quindi del prodotto finito.

Le prove di "spurgo" fatte utilizzando l'impianto di filtraggio dell'acqua sono state molto interessanti. Sicuramente quel tipo di impianto non è idoneo ad un processo intensivo, ma hanno dato l'indicazione di come, una situazione dinamica dell'acqua, influisce sulla pulizia del capello. Naturalmente incide anche il filtraggio della stessa.
Da questa esperienza e da uno studio sul processo industriale della lana, si suggerisce all'azienda di adottare un sistema di lavaggio avvalendosi di bagni in movimento. Ad esempio si può pensare ad una vasca di raccolta con una pompa di rilancio che crea un ciclo, ma soprattutto, come avviene nel processo della lana, è molto interessante lavorare con un ciclo termico dell'acqua. Oltre ad un risparmio idrico, si va ad intervenire sulla qualità del capello poiché in questo modo non subisce shock termici.

Infine tutto lo studio chimico sul processo di decolorazione. Inizialmente l'azienda sosteneva che molte delle problematiche riscontrate sul mancato ottenimento delle basi di decolorazione prefissate, fosse dovuto all'utilizzo di henné sui capelli. Già dalle prove fatte nel kit in provetta si è riscontrato che questa tesi fosse poco plausibile, anche perché le colorazioni ottenute, dopo una dec aggressiva, erano molteplici. Naturalmente le analisi alla gascromatografia in un primo momento e all'HPLC successivamente hanno dimostrato la presenza di diverse tipologie di "inquinanti", di origine naturale e sintetica ed in alcuni casi tutti miscelati.
Quest'ultimo studio coaudiuvato da un attento approfondimento bibliografico ha consentito di raggiungere importanti risultati: 1) grazie alla prova fatta con il kit in provetta su campioni piccolissimi, l'azienda può determinare preliminarmente quali campioni hanno subito tinture inquinanti o meno. Questo consentirebbe di evitare che in una stessa vasca si lavorino campioni "inquinati" con campioni "non inquinati". Anche perché il capello che, dopo aver subito una decolorazione forte, mantiene una tonalità scura, può tranquillamente seguire un altro percorso di lavorazione. Il risultato raggiunto da questo "campionamento in kit" è stato immediatamente adottato dall'azienda poiché facilita di molto la selezione del capello iniziale, elimina la contaminazione dei coloranti sui capelli non trattati (importanti per ottenere colori chiarissimi come il biondo platino), migliora la qualità del prodotto finito.
2) L'utilizzo di un protettivo che neutralizza il radicale in eccesso. Il radicale che si forma nella reazione di ossidazione, in reazione con l'H_2O_2, è pericolosissimo per la struttura del capello, poiché durante la reazione di depigmentazione in parte penetra e decompone la melanina, ma quello in eccesso attacca la cheratina danneggiando la struttura del capello. Grazie alla caratterizzazione al Dinamometro e al Microscopio elettronico siamo riusciti a vedere la differenza di trattamento, con e senza protettivo. Anche questo risultato è stato adottato dall'azienda. Il capello trattato con il protettivo appare a vista più lucente ed al tatto molto soffice. La presenza del protettivo interviene preservando la qualità del prodotto finito e quindi stabilizza il processo e riduce gli scarti.

Bibliografia

[1] Clarence R. Robbins, Morphological, Macromolecular Structure and Hair Growth. Chemical and physical behavior of human hair. Springer, 5th Edition. 2012.

[2] B. Bhushan, Human Hair, Skin and Hair Care Products. Springer 2010.

[3] Laura Alonso and Elaine Fuchs, The hair cycle. Journal of Cell Science 119, 391-393, 2006
M. Gomez-Garcia, The cracking of human hair cuticles by cyclical termal stresses. J. Cosmet Sci., 49, 141-153. 1998.

[4] Hiroki Fujikawa, Atsushi Fujimoto, Muhammad Farooq, Masaaki Ito and Yutaka Shimomura Characterization of the Human Hair Shaft Cuticle–Specific Keratin-Associated Protein 10 Family. journal of Investigative Dermatology (2013)

[5] Negri AP, Cornell HJ, Rivett DE. A model for the surface of keratin fibres. Text Res J 1993, 63: 109-115.

[6] A. Geraci, F. Mondello, A. Stringaro, Atti convegno: sostanze naturali: dalla ricerca di base all'applicazione unica. 2009.

[7] F. R. Gallo, G Multari, M. Giambenedetti, E. Federici, Chemical fingerprinting of lawsonia inermis L. using HPLC, HPTLC and densitometry. Phytochemical analysis. 2008

[8] Anon (1996). Ecological and Toxicological Association of Dyes and Pigments Manufacturers, Textile Chemists and Colorist, "German Ban of Use of Certain Azo Compounds in Some Consumer Goods: ETAD Information Notice No. 6", Vol. 28 (4), 11.

[9] Jyoti Prasad Saikia, Dillenica Indica Seed Sap, Volume 102. 2013

[10] Jiny Varghese K, Silvipriya KS, Resmi S, Jolly CI, Lawsonia Inermis (Henna): A Natural Dye of Various Therapeutic Uses. Cosmeceuticals Vol. 1, Issue 1 ISSN - 0976-3864. 2010

[11] Patent: Stanley Pohl, Michael Hnatchenko, Clairol Inc. Hair dyeing process and composition. US RE33786 E. 1992

[12] Patent: M. Kunz, Dominique Le Cruer, Oxidation hair dye composition and method of dyeing hair using same. 1997

[13] Patent: Hans-Juergen Braun, Wella Ag. Oxidative hair dye precursor compositions containing 4-5-diaminopyrazole, 5-amino-2-methylphenol and m-phenylenediamine compounds and method of dyeing hair. US6554871 B2. 2001

[14] John F Corbett, An historical review of the use of dye precursors in the formulation of commercial oxidation hair dyes. Dyes and Pigments. Volume 41, Issues 1–2, Pages 127–136. 2001

[15] Marsh J, Gummer C, Dahlgren M. Novel Permanent Hair Coloring Systems Delivering Color with Reduced Fiber Damage, Journal of Cosmetic Science, Vol. 58,No. 1, January/February, 2007.

[16] Weiguo Chen, Dongzi Chen, Xungai Wang: Surface Modification and Bleaching of Pigmented Wool. Textile Research Journal, 2001

[17] T. Harizi, S. Dhouib, S. Msahli and F. Sakli. Bleaching Process Investigation of Tunisian Dromedary Hair. ISRN Textiles Volume 2013 (2013), Article ID 532396.

[18] Chantal Bolduc, Jerry Shapiro, Hair Care Products: Waving, Straightening, Conditioning, and Coloring. Clinics in Dermatology. 2001

[19] C. Bouillon. J. Wilkinson, The Science of Hair Care. CRC Press, 2005; 252-253

[20]: G. Guglielmini C. Pisoni: Introduzione alla trasmissione del calore, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, 2002.

[21] F. Kreith: Principi di Trasmissione del calore, Liguori Ed., Napoli. 1993

[22] T. L. Bergam, A. S. Lavine, F. P. Incropera e D. P. Dewitt: Fundamentals of Heat and Mass Transer. Wiley, 2011.

[23] C. Bonacina, A. Cavallini, L. Mattarolo. Trasmissione del Calore. CLEUP, Padova, 1992

[24] Y.A. Cengel. Termodinamica e Trasmissione del Calore. Mc Graw-Hill, 1998

[25] A. Carbonari: IUAV CORSO DI FISICA. 2001

*[26] Baldino, C. J. (2000). "Perspective articles on the utility and application of solution-phase combinatorial". Comb. Chem. **2** (2): 89–103*

*[27] Barth, Michael; et al. (2004). "High loading polymer reagents based on polycationic Ultraresins. Polymer-supported reductions and oxidations with increased efficiency". Tetrahedron. **60**: 8703*

[28] Kenneth A. Rubinson, Judith F. Rubinson, Chimica analitica strumentale, Bologna, Zanichelli, 2002

[29] Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch, Fondamenti di chimica analitica, Bologna, Zanichelli, 2005

[30] F.K. Fifield D. Kealey, Chimica analitica, Teoria e Pratica, Zanichelli, 1999

[31] H Gunther Rudenberg e Paul G Rudenberg, Origin and Background of the Invention of the Electron Microscope: Commentary, in Advances in Imaging and Electron Physics, vol. 160, Elsevier, 2010.

[32] L. Colombo e S. Giordano, Introduzione alla teoria della elasticità (Springer). 2007

[33] A. Borruto, Meccanica della frattura (Hoepli). 2002

[34] Patent: Mark Richar dBowes, Andrew Allan Burton. Compositions for treating hair comprising a phosphate ester compound and an oxidizing agent US 20030226217 A1. 2003

[35] Bernhard Fink, PhD, Frauke Neuser, PhD, Gwenelle Deloux, PhD, Susanne Roder, & Paul J Matts, Visual attention to and perception of undamaged and damaged versions of natural and colored female hair. Journal of Cosmetic Dermatology, 12, 78-84 . 2013

[36] Tayyebeh Haleh Zohourian, Armando T. Quitain, Mitsuru Sasaki, Polyphenolic Contents and Antioxidant Activities of Lawsonia Inermis Leaf Extracts Obtained by Microwave-assisted Hydrothermal Method. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 45 (4), 2011, pp. 193-204.

[37] A. Ashnagar , A. Shiri, Isolation and characterization of 2-hydroxy- 1,4-naphthoquinone (lawsone) from the powdered leaves of henna plant marketed in Ahwaz city of Iran. International Journal of ChemTech Research. 2011.

[38] Bina S. Siddiqui, M. Nadeem Kardar, S. Tariq Ali, and Shazia Khan, Two New and a Known Compound from Lawsonia inermis, Helvetica Chimica Acta ± Vol. 86 (2003)

[39] H. Hafiz, O. Chukwn, S. Nura, The potentials of henna leaves extract as conter stain in staining reaction. Bayero Journal. 2012

[40] P. J. Almeida, L. Borrego, E. Pulido-Melian, O. Gonzalez-Diaz, Quantification of p-phenylenediamina and 2-hydroxy-1,4 naphthoquinone in henna tattoos. 2011

[41] Textile Effects: Lanaset dyes. Dyeing system for wool and wool blends. Huntsman. 2007

[42] Carlo Quaglierini, Chimica delle fibre tessili. Zanichelli, 2012.

[43] Corbett J (2000) Hair Dyes. In Freeman HS, Peter AT, eds, Colorants for Non-textile Applications, Amsterdam: Elsevier Science. pp. 456–477.

[44] N. Motoko, Murakami, J. Kauffmann, Determination of dye precursors in hair coloring products by liquid chromatography with electrochemical detection. Analitica Chimica Acta 2007.

[45] J.Triska, N. Vrchotova, J. Sykora, M. Moos: Separation and identification of 1,2,4 trihydroxynaphthalnene 1-O-glucoside" in Impatient glandulifera Royle. Molecules 2013. ISSN 1420-3049.

[46] Hair Color. P&G beauty 2007.

[47] J. Lee and H. J. Kwon. Measurement of stress–strain behaviour of human hair fibres using optical techniques. International Journal of Cosmetic Science, 2013.