

Analisi termica e meccanica nei rossetti

L'interpretazione dei dati provenienti dall'analisi termica e meccanica dei rossetti è necessaria in fase di ricerca e sviluppo per avere indicazioni sulle performance e sulla texture del prodotto

In questo articolo, descriveremo i principi teorici e pratici della calorimetria a scansione differenziata, del carico di rottura e del test di penetrazione. Discorrendo i risultati delle analisi realizzeremo delle analogie rispetto al comportamento in applicazione del prodotto.

Calorimetria a scansione differenziata

La «Differential Scanning Calorimetry» (DSC) è una tecnica di analisi termica il cui scopo è quello di fornire informazioni sul comportamento dei materiali quando sottoposti a riscaldamento o raffreddamento controllato. Lo strumento per l'analisi DSC è costituito da una fornace chiusa ermeticamente, la quale contiene due coppelline. Queste, sono dei crogioli di cui uno contiene il materiale da analizzare e il secondo è vuoto. L'ambiente interno alla fornace viene riempito di Argon o Azoto per creare un'atmosfera inerte. Attraverso una resistenza elettrica, si controlla la variazione di calore fornito a entrambi i crogioli, rilevando la temperatura in entrambi.

PIETRO ABBA,
ENZO BIRAGHI,
DAVIDE QUAGGIO

Cosmetologi

Così, ogni differenza di temperatura fra i due crogioli è dovuta esclusivamente ai comportamenti termici del materiale in analisi. Il risultato è un termogramma dove al variare della temperatura, si valuta il variare del flusso di calore. In sostanza, la DSC misura l'energia nel campione durante un riscaldamento o un raffreddamento controllato. Grazie alla DSC possiamo osservare processi endotermici ed esotermici. Lo strumento può essere utilizzato in due modalità: endo-up ed endo-down. Nel primo caso, un esempio è la fusione, osserveremo sul termogramma un picco rivolto verso l'alto, quindi un aumento del flusso di calore. Nei processi esotermici, per esempio la cristallizzazione, il picco nel termogramma sarà rivolto verso il basso, questo evidenzia una diminuzione del flusso di calore. Nella modalità endo-down i picchi per la fusione e la cristallizzazione assumono una direzione opposta rispetto alla modalità endo-up. Nello studio degli stick anidri, composti prevalentemente da lipidi a diverso punto di fusione, l'analisi termica condotta tramite DSC è molto significativa. Questa, può darci informazioni riguardo:

- Punto di goccia.
- Temperatura di fusione.
- Entalpia di fusione.
- Entalpia di cristallizzazione.
- Polimorfismo del lattice ceroso.
- Temperatura di solidificazione.
- Tempi di raffreddamento.
- SFC (Solid Fat Content).

In generale possiamo trarre informazioni sui parametri fisici, quali temperature e sulla cinetica delle trasformazioni energetiche nel campione in analisi. Prima di addentrarci nell'interpretazione della DSC è necessario riprendere il concetto di entalpia. Per entalpia si intende il contenuto termico totale ossia la quantità di calore scambiata a pressione costante con l'ambiente. Più in generale è la sommatoria dell'energia delle particelle che costituiscono il sistema e dell'energia determinata dal lavoro. Il lavoro è il prodotto fra volume e pressione.

DSC in riscaldamento

In questa analisi, il riferimento e il crogiolo contenente il campione in analisi sono sottoposti a un aumento di calore tramite una resistenza. Viene impostata la temperatura iniziale del campione e il gradiente di temperatura ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) al quale sottoporlo.

Al crescere della temperatura vi è un aumento dell'energia immagazzinata dal sistema, fino a quando gradual-

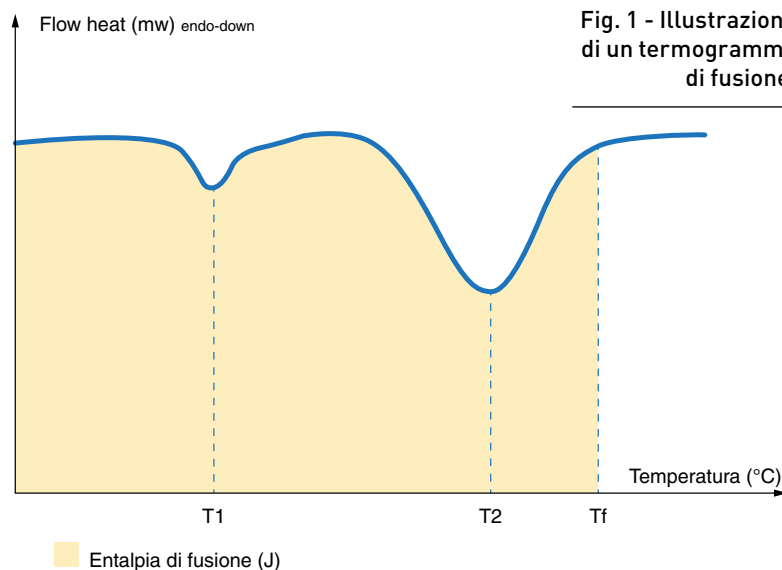


Fig. 1 - Illustrazione di un termogramma di fusione.

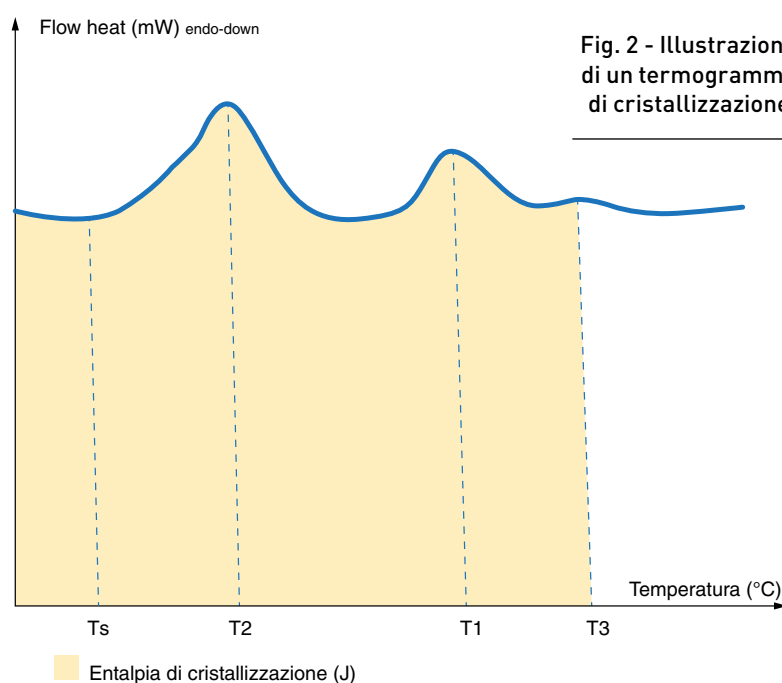


Fig. 2 - Illustrazione di un termogramma di cristallizzazione.

mente avviene una cessione dell'energia immagazzinata tramite fusione lipidica (trasformazione endotermica), caratterizzata da uno o più picchi rivolti verso l'alto. Questi picchi sono intervallati da un insieme di temperature in cui l'energia viene immagazzinata dal sistema.

Questo termogramma ci indica il punto di goccia, l'entalpia di fusione, il punto di fusione e il «Solid Fat Content» (SFC) a diverse temperature. L'entalpia di fusione è rappresentata dall'intera area sottostante il grafico fino all'ultimo picco, essa rappresenta la quantità di calore

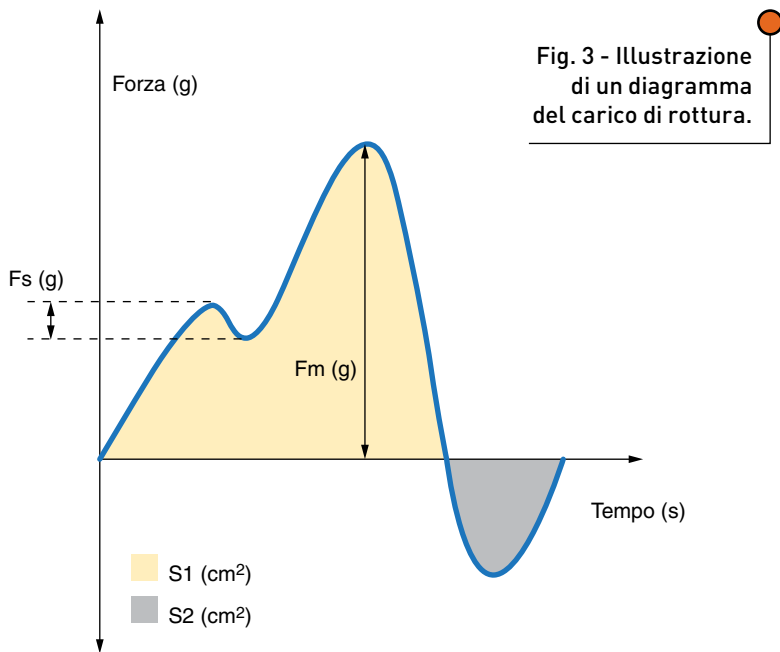


Fig. 3 - Illustrazione di un diagramma del carico di rottura.

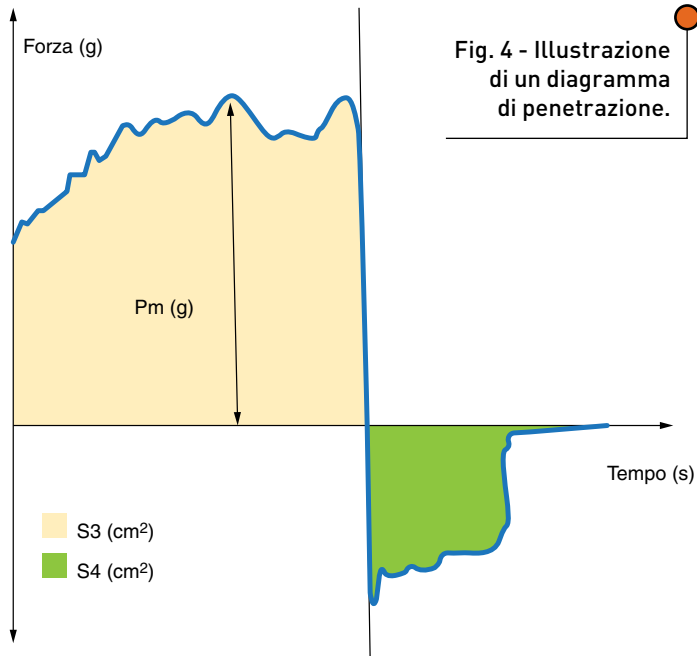


Fig. 4 - Illustrazione di un diagramma di penetrazione.

di cui una data quantità di stick necessita per passare dallo stato solido allo stato liquido. Il punto di gocciola è rappresentato dalla temperatura a cui avviene la prima cessione consistente di energia tramite fusione lipidica, mentre il punto di fusione è la temperatura individuata dall'ultimo picco. Conoscendo la quantità di materia sottoposta ad analisi possiamo poi ottenere un grafico sul «Solid Fat Content» cioè sulla percentuale di prodotto allo stato solido a una certa temperatura.

Questo è molto importante al fine di determinare la storia cristallina del campione. Di fatto, ogni forma cristallina che viene a generarsi ha una differente temperatura di fusione. Individuare diversi picchi endotermici evidenzia la differente temperatura di fusione delle forme cristalline presenti nel bulk. I tempi di raffreddamento influiscono sulla dimensione e sulla tipologia di cristalli che vengono a formarsi, ragion per cui uno stesso bulk se raffreddato con gradienti di temperatura diversi, prima di procedere alla DSC di riscaldamento potrebbe generare termogrammi diversi. Nella figura 1, possiamo identificare i termini principali di un termogramma di fusione svolto in modalità endo-down, con un andamento riconducibile a un classico rossetto. I picchi e la loro intensità indicano l'entità della fusione di porzioni della matrice lipidica. Con T1 abbiamo individuato la temperatura alla quale avviene una prima fusione di cristalli lipidici basso fondenti, mentre T2 indica la temperatura alla quale la maggioranza della massa lipidica solida fonde, solitamente è questo il punto di gocciola. Al termine dell'ultimo picco vi è la temperatura di fusione (Tf), oltre la quale tutto il bulk è allo stato liquido. L'area sottesa al grafico è l'entalpia di fusione, cioè l'energia che è necessario fornire al sistema allo scopo di liquefare il bulk.

DSC in raffreddamento

In questa analisi, il riferimento e il campione d'analisi, subiscono un raffreddamento graduale, controllato attraverso il gradiente di temperatura. I lipidi che costituiscono il rossetto tendono ad assumere conformazioni ordinate nello spazio, disponendosi sotto forma di cristalli. La formazione dei cristalli sul termogramma è evidenziata da un picco rivolto verso il basso (trasformazione esotermica). Infatti, il campione all'abbassare della temperatura tende a cedere calore fino a quando prende avvio la cristallizzazione e il flusso di calore subisce una diminuzione. Grazie alla DSC in raffreddamento possiamo individuare la temperatura di solidificazione, l'entalpia di cristallizzazione e trarre informazioni sulla storia cristallina del prodotto. La temperatura di solidificazione è la temperatura individuata dal picco alla più bassa temperatura sul termogramma, mentre l'entalpia di cristallizzazione è l'area sottesa l'intero termogramma e indica l'energia che il sistema cede per creare strutture cristalline e quindi solidificarsi. Infine, la DSC di raffreddamento è fondamentale al fine di intuire l'inizio della cosiddetta storia cristallina del bulk. Essendo che, proprio durante il

raffreddamento vengono a generarsi dei cristalli, variando il gradiente di temperatura possiamo osservare differenti temperature di formazione dei cristalli, conseguentemente differenti dimensioni e tipologie cristalline. In figura 2, possiamo identificare i termini principali di un termogramma di cristallizzazione svolto in modalità endo-down, con un andamento riconducibile a un classico rossetto. Partendo da una temperatura superiore al punto di fusione, si procede con il raffreddamento e incontriamo T3, il quale rappresenta il primo picco significativo indica la formazione di cristalli. Successivamente avremo T1, una temperatura alla quale la cristallizzazione inizia ad avvenire in maniera consistente, fino ad arrivare al punto T2, che è il picco di massima cristallizzazione, oltre il picco T2 troveremo Ts, che sta per temperatura di solidificazione. Questa è la temperatura più alta alla quale il prodotto è completamente solido, cioè il SFC corrisponde al 100%.

Termogramma: indicazioni sensoriali

Il termogramma ci aiuta inoltre a qualificare il prodotto da un punto di vista sensoriale. La morbidezza di un rossetto dipende fortemente dalla quantità di materia allo stato liquido nell'intervallo di temperatura che va dai 15°C ai 40°C. Questo è l'intervallo di temperature entro cui si trova il prodotto all'applicazione, cioè la temperatura dell'ambiente. Teniamo inoltre in considerazione che la temperatura corporea, quindi delle labbra sono di circa 36-37°C. maggiore è la quantità di materia allo stato liquido in questo intervallo, più lo stick sarà morbido, scorrevole e il rilascio maggiore. Inoltre, all'aumentare della temperatura di fusione, aumenta la rigidità dello stick, diminuisce il pay-off e probabilmente anche la scorrevolezza. Naturalmente, non sempre vi è una correlazione diretta fra la rigidità dello stick e le sue proprietà sensoriali. Queste, sono indicazioni generali che possono certo essere un aiuto, ma non devono essere interpretate con rigidità. La galassia di ingredienti che può comporre un rossetto rende questi suggerimenti utili, ma anche facilmente travisabili. Per esempio, esistono polimeri in grado di generare punti di fusione anche superiori a 80°C, ma lo stick in applicazione risulta comunque essere scorrevole e con un ottimo rilascio.

Carico di rottura

Il rossetto è un «corpo continuo», (infatti occupa esclusivamente lo spazio occupato dal suo corpo) macrosco-



picamente omogeneo e i fenomeni meccanici che lo descrivono sono indipendenti dalla struttura molecolare dei suoi costituenti. Questo ultimo punto è facilmente fraintendibile; naturalmente i fenomeni meccanici dipendono dalla materia e quindi dalla struttura molecolare, però sono il risultato di comportamenti dovuti all'insieme delle parti che lo compongono e non dalla chimica degli elementi costitutivi. Essendo il rossetto un corpo continuo esso è soggetto a una tensione interna che è la misura delle forze di contatto esercitate dalle parti interne, in particolare dei macro-cristalli lipidici. In una situazione di quiete, dal punto di vista meccanico, la tensione interna del rossetto equilibra la pressione atmosferica e questo consente allo stick di avere la forma desiderata. Nel momento in cui sollecitiamo lo stick applicando uno sforzo di taglio, la tensione interna cambierà deformando il pastello al fine di equilibrare la sollecitazione ricevuta, fino a quando non sarà più sufficiente e quindi il pastello si spezzerà come conseguenza della rottura delle forze di contatto. La deformazione è un cambiamento della configurazione geometrica di un corpo che in risposta a una forza applicata cambia forma. Esistono due tipologie di deformazione: elastica e plastica. A seguito di una deformazione elastica il corpo riassume la forma che aveva prima di essere sollecitato, nel caso di una deformazione plastica, il corpo si deforma irreversibilmente. Ragion per cui definire il carico di rottura come la misurazione della resilienza di un rossetto è un errore. La resilienza infatti è l'abilità di un corpo di assorbire energia di deformazione elastica, ma il rossetto non assorbe energia elastica poiché si deforma irreversibil-

mente. Il carico di rottura è la misura della resistenza meccanica al taglio. La misurazione avviene fissando lo stick attraverso il suo contenitore primario a un supporto e applicando uno sforzo di taglio perpendicolare al pastello con una sonda. La sollecitazione applicata è statica e concentrata. Statica in quanto viene applicata gradualmente e per lungo tempo, nell'ordine dei secondi; concentrata in quanto applicata su una superficie piccola. La sonda si muove a velocità costante dall'alto verso il basso e misura la forza di cui necessita per mantenere costante la sua velocità, la forza è applicata fino alla rottura dello stick. Il grafico risultante prende il nome di «diagramma del carico di rottura». In questa rappresentazione dei dati in ascissa vi è il tempo (unità di misura sono i secondi), in ordinata vi è la forza (espressa come forza peso in grammi). Solitamente la sonda discende sul centro dello stick, in prossimità del suo baricentro, punto in cui la forza necessaria alla rottura sarà meno influenzata da fenomeni diversi dalla discesa della sonda. Il test però può essere svolto applicando la forza in diversi punti dello stick, più ci si avvicina alla punta dello stick, maggiore sarà la sollecitazione che si scarica sulla base del rossetto e la forza necessaria alla rottura sarà inferiore. Più ci si avvicina alla base del rossetto, maggiore sarà la forza necessaria alla rottura, in quanto la sollecitazione tenderà a scaricarsi in molte direzioni, particolarmente sul baricentro del pastello. Applicando lo sforzo in diversi punti otterremo diagrammi diversi.

La forma della sonda inoltre può variare allo scopo di cambiare la distribuzione della forza e la superficie su cui la for-

za viene applicata. In questo modo è possibile studiare la deformazione plastica del rossetto in funzione della variazione della concentrazione dello sforzo di taglio. Anche in questo caso i diagrammi differiscono in base alla forma della sonda impiegata.

Diagramma del carico di rottura

Il diagramma del carico di rottura ci permette di ottenere diverse informazioni sulla reologia del lattice ceroso. Commentando il diagramma illustrato in figura 4, possiamo individuare le caratteristiche fondamentali che questa analisi permette di evidenziare e la loro correlazione rispetto alle performance che avrà il prodotto. Per F_m , si intende la forza massima necessaria per spezzare lo stick che è il vero e proprio carico di rottura. Il valore F_m ci da indicazioni rispetto alla compattezza del lattice ceroso, maggiore è il carico di rottura, maggiore sarà la durezza dello stick. Di riflesso più lo stick è rigido minore sarà la scorrevolezza e il rilascio all'applicazione.

Per F_s si intende la prima forza significativa necessaria alla sonda per proseguire ed è individuata dal primo piccolo significativo. La F_m ed F_s insieme sono importanti per capire la morbidezza di un rossetto. Infatti, un rossetto che presenta una F_s elevata e molto vicina in termini di tempo e valore alla F_m indica un lattice ceroso di bassa complessità e tendenzialmente rigido, al contrario se F_s ed F_m distano parecchio in termini di valore e tempo allora il lattice sarà una composizione di cristalli con differente sofficietà e complessivamente lo stick sarà più morbido. Con l'indice $S1$, si intende il lavoro meccanico di cui la sonda necessita per spezzare lo stick, anche questo è un indicatore della morbidezza del rossetto. Maggiore è la superficie, maggiore sarà

la durezza del lattice, al contrario il lattice sarà più morbido. Gli indici F_s , F_m ed $S1$ sono tre indicatori della stessa caratteristica che è la morbidezza, presi singolarmente però hanno un significato limitato, è

nella complessità e variabilità dei tre dati che si possono interpretare le risposte sensoriali del prodotto. Durante la risalita della sonda, questa deve vincere la resistenza dello stick, pertanto deve applicare una forza sempre perpendicolare al pastello, ma dal basso verso l'alto. L'indice $S2$ individua



il lavoro necessario alla sonda per risalire vincendo la resistenza del pastello che tende ad aderire a essa ed è quindi un indicatore dell'appiccicosità del bulk (maggiore è l'area di S2, maggiore sarà l'appiccicosità del pastello).

Curva di penetrazione

Allo scopo di valutare le proprietà reologiche di un rossetto si esegue inoltre il test di penetrazione. Il contenitore primario del rossetto viene fissato a un supporto, una sonda viene fatta discendere all'interno del pastello dall'alto verso il basso. Il pastello viene penetrato longitudinalmente per una certa lunghezza (solitamente dai 10 ai 15 mm) e percorre questa distanza a una velocità costante. La forza applicata anche in questo caso è statica e concentrata e lo sforzo che si applica è uno sforzo di taglio.

Il risultato è un grafico che prende il nome di «diagramma di penetrazione», dove sulle ascisse vi è un tempo (espresso in secondi) e sulle ordinate la forza (espressa in grammi, come forza peso). Lo strumento misura la forza necessaria a penetrare il pastello mantenendo una velocità costante. La figura 5 mostra un'illustrazione di come si presenta un tipico diagramma di penetrazione. Da questi valori possiamo trarre preziose informazioni sulle proprietà reologiche del bulk. Per Pm si intende la forza massima che la sonda ha impiegato per proseguire lungo la discesa e indica la durezza del bulk. S3, invece rappresenta il lavoro necessario alla sonda per penetrare lo stick. I termini Pm ed S3 insieme sono indicatori della compattezza del bulk, valori maggiori indicano una maggiore durezza del bulk. Non solo, maggiore è il frastagliamento del perimetro che delimita la superficie S3, maggiori sono le disomogeneità all'interno del pastello. Pertanto, grandi variazioni nei valori del perimetro del grafico possono indicare la presenza di bolle d'aria, quindi una scarsa bagnatura dei pigmenti oppure una grande variabilità nella distribuzione dimensionale degli aggregati cristallini che compongono il lattice.

La sonda, una volta penetrata all'interno del pastello per una lunghezza definita risale applicando una forza sempre longitudinale ma dal basso verso l'alto. Dalla resistenza che incontra alla risalita si genera la superficie S4, che indica la coesione del lattice, quindi l'aderenza del prodotto e la sua appiccicosità. Maggiore è la superficie S4, maggiore sarà l'aderenza fra sonda e stick, quindi l'appiccicosità. Al crescere della superficie S4 cresce la coesione del lattice cristallino.

POLIMORFISMO IN RELAZIONE ALL'ANALISI TERMICA E MECCANICA

I lipidi che compongono il lattice cristallino, inteso come insieme di macro-cristalli di dimensione variabile, assumono una disposizione spaziale che può essere di forma esagonale, ortorombica o triclinica. L'unità cristallina così formata assume rispettivamente il nome di alfa, beta primo e beta. Ogni lipide o miscela di lipidi presenta così una determinata forma cristallina che è la più stabile a una determinata temperatura e pressione. La forma cristallina influenza parecchio l'analisi termica e meccanica dei rossetti, infatti, la forma alfa ha la temperatura di fusione più bassa rispetto alle altre due, la beta assume il valore più alto, mentre la beta primo, un valore intermedio. Ne consegue che in base ai cristalli che si formeranno durante un raffreddamento controllato, otterremo termogrammi con picchi diversi corrispondenti a temperature di fusione diverse. Non solo, la forma beta è quella con la densità cristallina maggiore, la forma alfa ha la densità cristallina inferiore, mentre la forma beta primo ha la densità cristallina intermedia. Conseguentemente in base alla forma cristallina raggiunta durante il raffreddamento anche i diagrammi di penetrazione e del carico di rottura, cambieranno.

Conclusioni

La complessità del lattice e le innumerevoli variabili che influenzano il sistema rendono impossibile uno studio termico e meccanico preventivo. Il tutto si svolge tramite analisi empiriche i cui dati devono essere interpretati allo scopo di modificare la formula, quindi le performance sensoriali e applicative del rossetto.

■
© RIPRODUZIONE RISERVATA

BIBLIOGRAFIA

- M. P. Sepe. Thermal Analysis of Polymers. Volume 8. N°11, 1997.
- G.W.H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim. Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners. Springer.
- Casimir C. Akoh, David B. Min. Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology, Third Edition. CRC Press.
- Resistenza meccanica in Tesoro del Nuovo sogettarario, BNCF, marzo 2013.
- Feodosev, «Resistenza dei materiali», Editori Riuniti University press, 2011.
- Shimadzu application news. Thermal analysis measurements of fats with DSC. No T135A.
- Steven M. colo, Peter K.W. Herh, Nick Roye, Mats Larsson. Rheology and texture of pharmaceutical and cosmetic semisolids. November 2014. American laboratory.