

ROSSETTI SOGLIA DI SCORRIMENTO

Del rossetto, dopo qualche tempo, si osserva una riduzione della scorrevolezza. Talvolta, si assiste a un ritardo dello scorrimento accentuato, esplicito dalla necessità di applicare una forza soglia notevole, oltre la quale prende a scorrere il pastello

L'aumento di attrito statico radente, quando diviene eccessivo, rende il prodotto sconfortevole. I processi di trasformazione del lattice gelificato sono le ragioni di questo effetto; perciò, le maniere percorribili per limitare tale realtà sensoriale sono da analizzare in questo ambito.

Questione di cristallinità

Dobbiamo visualizzare la microstruttura cristallina di un rossetto come l'estensione di una ragnatela tridimensionale cerosa che irretisce oli, esteri e polveri in minute vescicole polimorfe.

Siffatto reticolo esprime dei nodi a cospicua densità cristallina, attorno si ampliano strutture a differente geometria. Le fattezze di tale architettura sono correlate alle condizioni processuali di sopraffusione, alle interazioni cere-lipidi fluidi e di questi con le polveri. Benché i grappoli cerosi non siano nettamente separati gli uni dagli altri, bensì partecipi d'un'unica articolazione, è possibile stilizzare la microstruttura di uno stick, trattandola alla pari di una dispersione: la fase disperdente è la miscela di lipidi liquidi, mentre il complesso ceroso è la fase dispersa. Nel processo di colaggio del rossetto, quando l'iniettore versa

bulk all'interno dello stampo, sia questo metallico o siliconico, il flusso di calore procede dal centro del prodotto verso l'esterno. La superficie dello stampo, che inizialmente è più fredda del contenuto, provoca uno scambio termico: il motore del raffreddamento stesso. L'interfaccia liquido-stampo subisce un sottoraffreddamento ben più intenso rispetto ai volumi di bulk interno. Si ha dunque un gradiente della velocità di raffreddamento, maggiore sulla superficie, minore internamente. Sezionando longitudinalmente un pastello, vedremmo, con la opportuna strumentazione, che il gradiente suddetto si traduce in una variazione della distribuzione dimensionale dei cluster cristallini. Si è realizzata una grana grossolana nel mezzo, più fine sulla facciata (fig.1).

L'incostanza nel trattamento termico del volume di bulk, sottoposto a raffreddamento, comporta condizioni cinetiche e termodinamiche differenti, fattori correlati alla microstruttura. Dunque, la densità di nodi cristallini nel lattice è maggiore al centro del pastello, inferiore sulla superficie.

Ogni cera possiede temperature di fusione ascrivibili a un certo range, lo stesso per quelle di cristallizzazione, poiché sono molteplici le sostanze contenute.

Sottoponendo lo stesso bulk a velocità di raffreddamento diverso, si ottiene un grado di cristallinità differente. Tanto più la sottrazione di calore è repentina, quanto più è ridotto il grado di cristallinità. Così, la porzione volumetrica superficiale possiede basso grado di cristallinità: è solido, ma in uno stato amorfo, al pari di un solido vetroso. Dopo un lasso di tempo più o meno lungo frazioni cerosse amorphe tramutano in formazioni

cristalline anisotrope. Non solo, frazioni di materiale ceroso amorfo liquefano e si riorganizzano attorno a componenti cristalline con grandezza maggiore, accrescendole; è questa la maturazione di Ostwald. Entrambi i fenomeni procurano un incremento di durezza. Una cera posta in solvente e raffreddata, possiede una certa costante di crescita cristallina. Essa è determinata dalla velocità di attraversamento, da parte di molecole costituenti la cera, dello strato limite che avvinghia i nuclei cristallini e dalla velocità di incorporazione di tale molecola nel nucleo preformatosi. La prima fase è ritenuta il passaggio lento della trasformazione. Da qui, si evince che quando la

sopraffusione indotta è impetuosa, sebbene vi sia solidificazione, non si garantisce la crescita opportuna dei cristalli, pertanto, una frazione sarà amorfa. Sotto il profilo termodinamico, per giungere allo stato amorfo è necessaria un'energia di attivazione più bassa. Dunque, quando non è concesso tempo sufficiente affinché possa allontanarsi una certa quantità di calore, le componenti cerosse solidificano in disposizione disordinata, accumulando energia di legame intermolecolare. L'energia libera in eccesso verrà scambiata con l'ambiente, provocando la formazione posticipata di cristalli e la loro crescita.

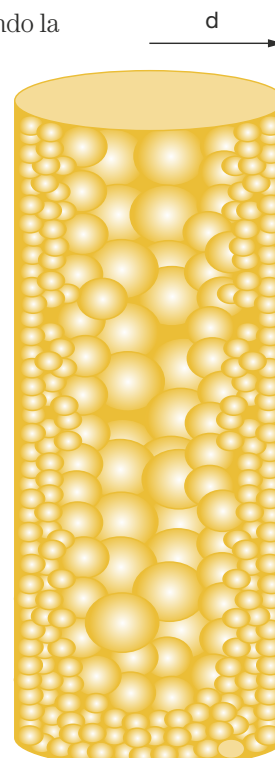
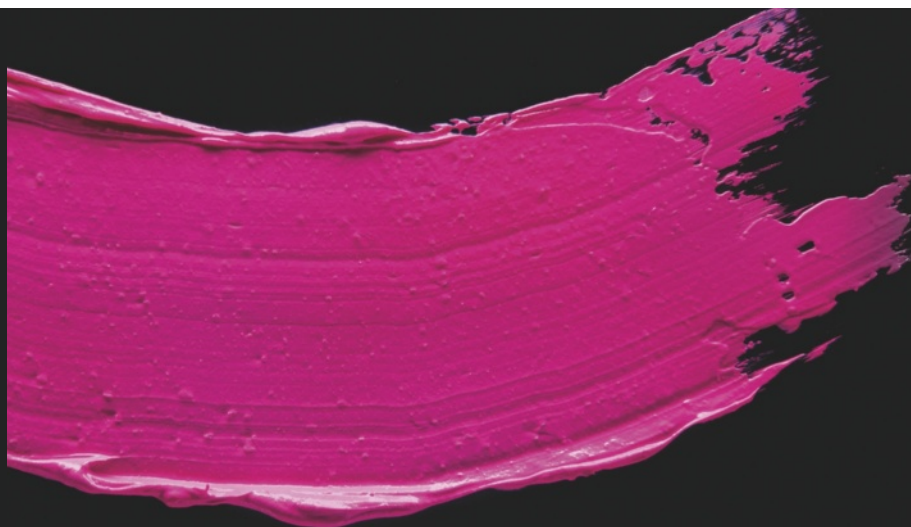


Fig. 1 - Illustrazione schematica della variazione dimensionale dei cluster cristallini a t0.

**LE SOLUZIONI UTILI
A LIMITARE LA
FORMAZIONE DI UNA
PELLICOLA RESISTENTE
ALLO SCORRIMENTO
RIGUARDANO
IL BINOMIO
PROCEDIMENTO DI
COLAGGIO-FORMULA**



Per rendere il discorso facilmente comprensibile, si immagina un uomo sulla sommità di una torre. Egli lascia cadere al suolo delle palle di cannone e sceglie quando fermare il tempo. Se l'uomo conferirà abbastanza tempo, le sfere giungeranno al suolo, mentre se sarà avido di tempo, le sfere staranno a mezz'aria, cioè avranno una certa energia potenziale (equivalente in meccanica dell'energia libera di Gibbs). Egli s'illude pensando che tali sfere svolazzeranno all'infinito, poiché nel tempo vorranno giungere alla loro destinazione. I cicli produttivi di una macchina non permettono lunghe attese; rivolgendoci alla metafora di sopra, saranno molte le palle di cannone sospese, di più: non sarà possibile pervenirle tutte a terra.

Sistole reticolare

Il reticolo pseudo-cristallino è elastico, cioè si deforma nei componenti liquidi in cui è immerso, con una velocità specifica per ogni oleogel.

I nodi del lattice cristallino, quanto meno sono bagnati dai fluidi, cioè più elevata la tensione interfacciale solido-liquido, tanto più tendono a riavvicinarsi; come avviene per qualunque particolato in un solvente. Si assiste alla mutazione di conformazione geometrica del lattice lipidico nel tempo: un assestamento microstrutturale in modalità sistolica (fig.2). L'accumulo di nodi cristallini in volumi sempre minori, rende più duro lo stick.

Non si parla esclusivamente d'accrescimento volumetrico dei singoli cristalli, passando attraverso una metafase liquida, ma anche, talvolta soprattutto, dello sviluppo d'una crescente forza centripeta verso le schiere a maggiore densità cristallina. Ne segue un accrescimento delle forze di coesione del network.

La percentuale di materiale solidificato non varia nei sotto-volumi di bulk raffreddati, la differenza fra stato amorfo e cristallino è da intendersi come grado di prossimità spaziale dei nodi. Matematicamente, la dimensione frattale del corpo diminuisce nel tempo.

Poiché la grandezza dei cluster cristallini in posizione centrale è maggiore o uguale a quella critica, conseguenza di ridotte velocità di raffreddamento, l'attività sistolica del reticolo cristallino è preponderante nelle ubicazioni esterne. Viene a crearsi nel tempo una crosta, la quale produce un aumento del coefficiente di attrito statico radente del pastello.

Modello meccanico

L'applicazione dello stick consiste nello sviluppo d'una forza tangenziale che smuove volumi contigui di dispersione cristallina, a differente velocità. Ciò che permette il posizionamento del film sulle labbra, nel micromondo, è la deformazione fino a rottura delle giunzioni fra nodi cristallini. Terminata la forza applicata, la porzione di pastello che era a contatto con le labbra, lentamente, si ricompatta. Il ripristino di quella coesione interna evidenzia la natura viscoelastica del lattice cristallino. Lo sforzo soglia può essere inteso sia come intensità crescente che come tempo di mantenimento d'una forza costante. Nelle fasi del pay-off, il pastello dapprima è un solido elastico, poi, sottoposto a un certo sforzo, per un dato tempo, prevale il modulo viscoso e si ha scorrimento.

Il reticolo cristallino sottoposto a sforzo deforma, fino a quando i frammenti si divincolano. La curva di flusso che si ottiene, negli stick in generale, in particolare quei pastelli che nel tempo hanno prodotto una pellicola, manifesta uno spostamento dell'intersezione fra modulo elastico e viscoso, verso valori più elevati della velocità di deformazione.

Poiché la forza di attrito statico radente è funzione del coefficiente di attrito statico radente e della forza perpendicolare alla direzione di trascinamento:

$$F_a = \mu_r F_{\perp}$$

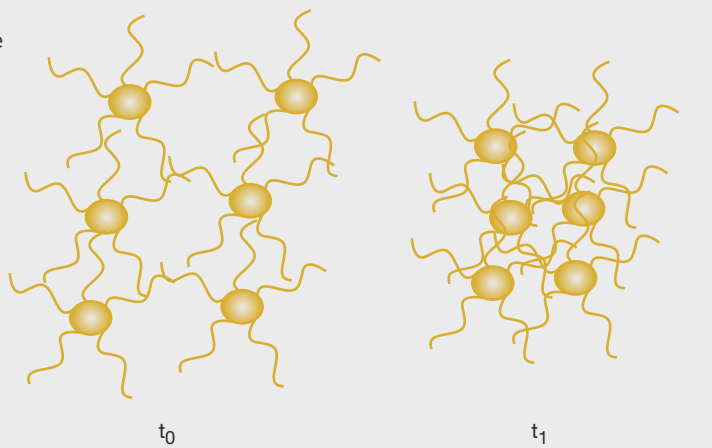
F_a = forza di attrito statico radente

μ_r = coefficiente di attrito statico radente

F_{\perp} = forza perpendicolare alla direzione di trascinamento

considerando la forza normale costante, per le diverse applicazioni del rossetto, è solo il primo fattore che

Fig. 2 - Illustrazione schematica dell'attività sistolica reticolare.



ha una valenza. Questo, è a sua volta vincolato a contributi adesivi fra la superficie di contatto pastello-labbra e di coesione interna del prodotto.

Trattandosi dell'identico pastello nel tempo, la variazione di microstruttura influenza l'adesione pastello-labbra e le coesioni interne del pastello.



L'APPLICAZIONE DELLO STICK CONSISTE NELLO SVILUPPO D'UNA FORZA TANGENZIALE CHE SMUOVE VOLUMI CONTIGUI DI DISPERSIONE CRISTALLINA, A DIFFERENTE VELOCITÀ

Soluzioni utili

Le soluzioni utili a limitare la formazione di una pellicola resistente allo scorrimento, riguardano il binomio procedimento di colaggio-formula.

Nel procedimento produttivo, si deve ridurre lo shock termico imposto, allo scopo di conferire il tempo utile allo sviluppo dimensionale dei cristalli. Questo avviene: aumentando la temperatura del refrigeratore, abbassando la temperatura di colaggio, preriscaldando lo stampo, selezionando stampi con minor conducibilità termica. Un pastello che esce dalla macchina di colaggio a una temperatura molto bassa, subirà un nuovo shock termico per riportarsi a temperatura ambiente. Ne deriva l'asserzione che le temperature di stoccaggio del prodotto, anche a temperatura ambiente, quando la storia termica dello stesso è memore di un riscaldamento successivo a un rapido raffreddamento può provocare la maturazione di Ostwald e incrementare la contrazione reticolare.

L'utilizzo di cere chimicamente affini agli oli, riduce la tensione interfacciale solido-liquido, causa della deformazione sistolica del reticolo cristallino e una delle fonti, oltre al volume del particolato solido, della tendenza alla crescita dei cristalli. Questa coincidenza di polarità, rende necessari sottoraffreddamenti maggiori, causa l'incremento della costante di solubilità delle cere negli oli ed esteri. Appare paradossale, ma non lo è: quando vi è affinità, nonostante l'impeto del raffreddamento, si avrà minor inclinazione a moti postumi.

Altra iniziativa nell'ambito della formula è l'impiego di oli più viscosi che aumentano l'attrito viscoso del reticolo con i lipidi fluidi, riducendo la costante di crescita cristallina e l'attività sistolica del lattice.

Conclusione

L'equilibrio fra polarità delle molecole costituenti il lattice, in associazione al metodo di raffreddamento, che interviene su variabili cinetiche e termochimiche, possono ridurre la formazione di una membrana che si oppone allo scorrimento.

Lo studio di questo fenomeno coinvolge la microstruttura, in relazione alle proprietà reologiche e meccaniche del prodotto. Vi è una correlazione fra la disposizione geometrica del lattice cristallino e i difetti, o miglioramenti, delle caratteristiche sensoriali, percepite dall'utilizzatore. ●

BIBLIOGRAFIA

- Alejandro G. Marangoni. *Fat Crystal Networks*. Marcel Dekker. 2005.
- Nino Grizzuti. *Reologia dei materiali polimerici: scienza e ingegneria*. Edizioni Nuova Cultura - Roma. 2012.
- Douglas C. Giancoli. *Fisica. Principi e applicazioni*. CEA. 2017.
- Chi Diem Doan, Davy Van de Walle, Koen Dewettinck, Ashok R. Patel. *Evaluating the oil-gelling properties of natural waxes in rice bran oil: rheological, thermal, and microstructural study*. *Journal of the American oil chemists' society*.
- Nissim Garti, Kiyotaka Sato. *Crystallization process in fats and lipid systems*. Marcel Dekker. 2001.
- Sarbojeet Jana, Silvana Martini. *Phase behavior of binary blends of four different waxes*. *Journal of the American oil chemists' society*. April 2006.
- Sarbojeet Jana, Silvana Martini. *Physical characterization of crystalline networks formed by binary blends of waxes in soybean oil*. November 2016. *Food Research international*.