

Makeup anidri

Relazione fra polveri e gel

Parole chiave

POLVERI • BAGNATURA • RIVESTIMENTO
STABILITÀ • CRISTALLIZZAZIONE

di ENZO BIRAGHI¹, PIETRO ABBÀ², LORIS VITALONI³,
DAVIDE QUAGGIO⁴, NICOLAS PASQUALI⁵

¹CEO Anya Cosmetiques

²R&D Anya Cosmetiques

³QC Anya Cosmetiques

⁴Production Manager Anya Cosmetiques

⁵Industrialization manager Anya Cosmetiques

bien@anya.it

Riassunto

Makeup anidri

Relazione fra polveri e gel

Disperdere le polveri in fasi anidre prevede la bagnatura, la micronizzazione e la stabilizzazione. Questo articolo esamina i principi teorici più rilevanti a fondamento del processo di bagnatura, del rivestimento fisico con polimeri di pigmenti inorganici e della stabilizzazione sterica. Inoltre, analizza le basi dell'influenza esercitata dalle polveri sulla cristallizzazione di gelificanti cerosi: un aspetto centrale nella realizzazione di prodotti makeup solidi.

Anhydrous makeup

Relation between powders and gels

Dispersing the powders in the anhydrous phases involves wetting, micronization and stabilization. This article examines the main theoretical principles underlying the wetting process, the physical coating with polymers of inorganic pigments, and the steric stabilization. In addition, we analyze the bases of the influence exerted by powders on the crystallization of waxy gelling agents: a central aspect in the creation of solid make-up products.

Summary



Disperdere i pigmenti in fasi anidre è una pratica antichissima. Le pitture murali delle cave di Bamiyan in Afghanistan sono la testimonianza archeologica del più remoto e conosciuto impiego di questa tecnica a scopi artistici. Più recentemente, già nell'Età Egizia e Romana si preparavano alcuni intrugli cosmetici contenenti pigmenti dispersi in matrici oleose (1); ma fu a cavallo della modernità che la scuola fiamminga, distinguendosi nella pittura a olio, tanto da impressionare gli artisti rinascimentali italiani (2), poté espandere su larga scala l'uso di dispersioni colorate. Il settore cosmetico odierno si inserisce in questa tradizionale operazione che accompagna l'umanità da secoli, osservandola con un occhio tecnico e scientifico.

Fra i prodotti destinati alla colorazione delle aree superficiali trovano vasto utilizzo quelli colati e anidri, definiti da una fase liquida entro cui sono dispersi cristalliti conseguenti la gelificazione, pigmenti e filler, impiegati per modificare le proprietà ottiche e sensoriali del formulato. In questa categoria di prodotti, la bagnatura degli agglomerati è un'operazione che riguarda tutte le polveri utilizzate, mentre la micronizzazione contempla esclusivamente i pigmenti non rivestiti. Il rivestimento fisico per adsorbimento è una tecnica molto diffusa che viene prevalentemente applicata ai pigmenti inorganici tal quali, benché sia molto esteso lo sfruttamento di pigmenti inorganici e filler chimicamente rivestiti. Infine, la gelificazione di questa dispersione multifase di polveri solide avviene nella maggior parte dei casi attraverso la cristallizzazione di gelificanti aventi natura organica op-

pure silconica, capaci di conferire al prodotto finito la forma di un solido viscoelastico.

L'articolo affronta il fenomeno della bagnatura, l'attività di rivestimento fisico dei pigmenti inorganici e della loro stabilizzazione sterica, indicando i fondamentali principi teorici implicati. L'approfondimento circonda l'effetto prodotto sulla cristallizzazione dalla presenza di polveri, siano esse pigmenti o filler, rappresenta il tema peculiare dei prodotti makeup colati.

Infine, incontrando nel testo la parola "pigmento", si consideri individuato anche tutto ciò che in gergo è detto "perla"; infatti, quest'ultima ricade nella definizione del primo termine.

Bagnatura

Bagnare un solido significa sostituire l'interfaccia solido-aria con quella solido-liquido. Da una prospettiva molecolare, questo fenomeno consiste nella formazione di legami secondari all'interfaccia solido-liquido, sicché esistono un insieme di elaborazioni teoriche concernenti la stima della tensione interfacciale, a partire dai contributi qualitativi e quantitativi delle interazioni intermolecolari (3). Generalmente, sono le forze di dispersione di London a essere quantitativamente prevalenti; nondimeno, gli studi di Schroeder mostrano la formazione di legami polari e idrogeno con energie non trascurabili fra pigmenti inorganici e opportuni solventi (4,5); esperienza che è ragionevole traslare su tutte le fasi solide del sistema formula con cariche elettrostatiche significative. Per ciascun solido è possibile elaborare il diagramma di Zisman (Fig.1), da cui si ricava la tensione superficiale critica (γ^c - J/m²), cioè il valore massimo di tensione superficiale assumibile dal liquido affinché si ottenga un angolo di contatto nullo. Perché un solido sia facilmente bagnabile, la γ^c deve essere quanto maggiore possibile (6). Nel caso di specie, le polveri cosmetiche si presentano in forma di agglomerati, percorsi da interstizi concettualmente assimilabili a capillari. Un liquido bagna gli agglomerati polverosi esternamente e internamente (Fig.2) (7). Il primo fenomeno è descritto dall'equazione di Young (8), ove all'equilibrio:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l} \quad 1)$$

Dove θ è l'angolo di contatto, γ_s (J/m²) è l'energia superficiale del solido (la quale nelle condizioni reali, non trovandosi nel vuoto il solido, è ridotta del valore della spreading pressure (9), γ_{sl} (J/m²) è la tensione interfacciale solido/liquido e γ_l (J/m²) è la tensione superficiale del liquido.

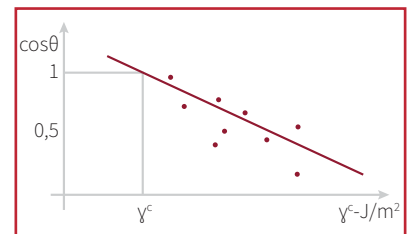


Figura 1 - Esempio del diagramma di Zisman

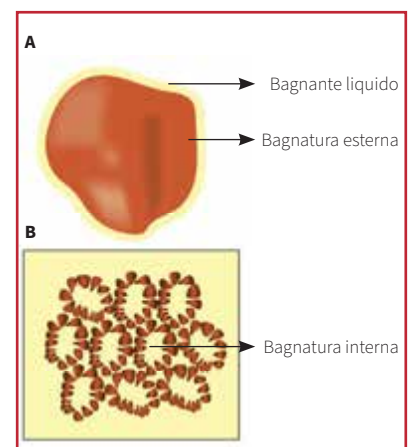


Figura 2 - Bagnatura esterna (A); bagnatura interna (B)

Dall'equazione 1 si ottiene il lavoro necessario alla bagnatura (W_d - J), di cui conviene esprimere l'equazione per comprendere la rilevanza dell'area esposta delle polveri sottoposte a bagnatura (7) (A - m²):

$$W_d = -A\gamma_l \cos\theta \quad 2)$$

La rugosità della superficie esterna della polvere favorisce la bagnatura quando $\theta < 90^\circ$; altrimenti, per $\theta > 90^\circ$, la bagnabilità è ulteriormente sfavorita.

Questo comportamento è descritto dal fattore di rugosità introdotto da Wenzel (10).

$$R_f = \frac{\cos\theta_{rg}}{\cos\theta_{ls}} \quad 3)$$

Dove $\cos\theta_{rg}$ è il coseno dell'angolo di contatto misurato sperimentalmente su una superficie rugosa, mentre $\cos\theta_{ls}$ è il coseno dell'angolo di contatto considerando una superficie teorica perfettamente liscia dello stesso materiale. L'equazione di Young effettiva diviene:

$$\cos\theta_{rg} = \frac{R_f(\gamma_s - \gamma_{sl})}{\gamma_l} \quad 4)$$

Diversamente, la bagnatura interna è riferita all'equazione di Rideal-Washburn (11):

$$l^2 = \left(\frac{r\gamma_l \cos\theta}{2\eta k^2} \right) t \quad 5)$$

In cui l (m) è la lunghezza percorsa dal liquido in un certo tempo (t - s); η è la viscosità del liquido (Ns/m²), r (m) è il raggio dei capillari e k è il fattore di tortuosità.

L'equazione di Young mostra l'utilità di ridurre quanto più possibile γ_l allo scopo di aumentare la bagnatura esterna del solido, la quale richiederà tanto meno energia quanto minore sarà l'area dello stesso esposta al liquido. Tuttavia, la bagnatura interna risulta sfavorita da una riduzione eccessiva della tensione superficiale del liquido. Perciò, la fase liquida impiegata nella bagna-

tura delle polveri cosmetiche deve possedere una tensione superficiale bassa, ma non eccessivamente, così da equilibrare i tempi utili alla bagnatura esterna e interna.

Qualora la bagnatura interna non sia stata portata a compimento, si assisterà a un incremento della viscosità della fase liquida nel tempo, dunque della rigidità del bulk colato. È questo un comportamento da attenzionare con cura quando in formula sono presenti polveri porose, valutando anche il tempo di lavorazione opportuno. La porosità delle polveri è quantitativamente individuata dall'area specifica esposta e differisce qualitativamente in ragione della numerosità, del diametro, della lunghezza e della geometria del cammino dei pori (12). Il fattore di tortuosità equivale a 1 nel caso di pori cilindrici, ma aumenta considerevolmente, assumendo valori anche di 2,5, quando i percorsi dei pori sono più complessi (13).

La temperatura di esercizio è una variabile di controllo decisiva, in quanto sia γ_l che η diminuiscono con l'aumento della stessa. La regola di Eötvös (14) consente di calcolare la variazione di γ_l con la temperatura (Fig.3) come segue:

$$\gamma_l = \frac{K(T_c - T)}{\sqrt[3]{V_m^2}} \quad 6)$$

Dove K (2×10^{-7} J/K mol^{2/3}) è la costante di Eötvös, V_m (m³/mol) è il volume molare, T_c (K) è la temperatura critica e T (K) è la temperatura dell'esperimento.

La variazione di η con la temperatura per diversi bagnanti è diagrammabile in una curva viscosità-temperatura (Fig.4) a seguito di misurazioni (15). Selezionare un solvente che a una data temperatura di esercizio possiede la massima γ_l con il minimo

angolo di contatto e la massima viscosità dinamica sostantiverà la bagnatura interna.

Il metodo analitico dell'immersione è il più semplice, sebbene offra risultati di carattere qualitativo, per determinare la capacità bagnate di un dato liquido. Esso consiste nel riempire un beker da 250 ml di diametro 6,5 cm con 100 ml di liquido. Sul pelo libero vengono disposti uniformemente 0,3 g di polvere setacciata a 200 mesh. Il tempo necessario perché il solido affondi nel liquido di 1 o 2 mm è misurato con un cronometro (14).

Bagnare le particelle solide con un liquido riduce la costante di Hamaker effettiva (A_{eff} - J) fra gli elementi solidi, secondo la relazione di seguito (4):

$$A_{eff} = (\sqrt{A_p} - \sqrt{A_l})^2 \quad 7)$$

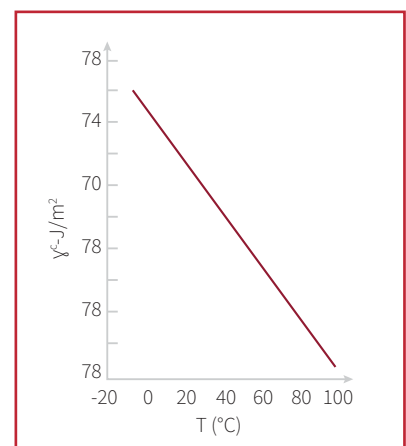


Figura 3 - Esempio della variazione di tensione superficiale con la temperatura secondo la regola di Eötvös

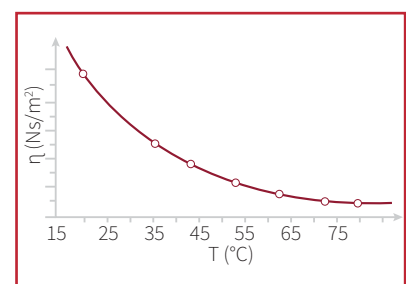


Figura 4 - Esempio di una curva viscosità-temperatura

In cui A_p (J) è la costante di Hamaker della particella e A_l (J) è la costante di Hamaker del mezzo liquido in cui è dispersa. Questo concorre a una prima stabilizzazione della dispersione, oltre che alla riduzione del lavoro necessario alla separazione degli agglomerati. Dunque, trova giustificazione l'impiego di metodi viscosimetrici allo scopo di verificare qualitativamente la bagnabilità di una polvere da parte di un liquido (16). Di fatto, ridurre l'attrazione reciproca dei costituenti solidi della dispersione, cioè abbattere A_{eff} , comporta una riduzione di viscosità della dispersione tanto maggiore quanto migliore è il bagnante, a parità di condizioni di lavorazione.

Rivestimento fisico e stabilità sterica

Una pratica comune è quella di produrre dispersioni di pigmenti inorganici con un rivestimento fisico, così da ottenere una stabilizzazione sterica, detta anche entropica, della dispersione. Abitualmente, un polimero anfifilico e non ionico allo stato liquido viene solvatato per essere adsorbito sul pigmento, il quale funge da substrato. L'adattamento dell'equazione di Langmuir (8,9,17) descrive l'adsorbimento su solido di un soluto come segue:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{max}kC}{1+kC} \quad (8)$$

L'adsorbimento (Γ - mol/m²) è favorito a elevate concentrazioni del soluto (C), per elevati fattori di affinità (K - la cui unità di misura è l'inverso di quella impiegata per la concentrazione) dello stesso con il substrato solido. L'equazione di Langmuir esprime il quantitativo di adsorbato che viene

adsorbito all'equilibrio, in relazione alla concentrazione dello stesso nella soluzione, fino a ottenere il massimo adsorbimento possibile (Γ_{max} - mol/m²), individuabile come plateau su di un diagramma Γ/C (Fig.5).

Perché le energie coinvolte nell'adsorbimento fisico sono significativamente inferiori a quelle interessate dal rivestimento chimico (4), un consistente desorbimento dell'adsorbato è un evento tutt'altro che improbabile.

Proprio a causa di questo comportamento, il successo dell'adsorbimento è enormemente influenzato dalla natura del solvente (18). Nello specifico, il polimero deve essere affine al pigmento e solubile nel solvente, in maniera tale che sia quanto più facilitato l'adsorbimento e sfavorito al contempo l'eccessivo perdurare in soluzione dello stesso (18). In altre parole: se il polimero è molto più affine al solvente di quanto non lo sia con il solido, esso resterà in soluzione senza ancorarsi al pigmento. Orbene, ci troviamo dinanzi alla necessità di un compromesso fra l'affinità del polimero con il pigmento, il quale promuove l'adsorbimento, e con il solvente, il quale sostiene la distribuzione della polvere rivestita nel solvente.

Questo ragionamento è concretizzabile a mezzo del modello matematico-geometrico di Hansen (19). Egli suggerì il computo della radice quadrata della densità di energia coesiva fra molecole della stessa specie sommando tre contributi: l'uno conseguente alle forze di dispersione di London [$\delta_d - (J/cm^3)^{1/2}$], l'altro alle forze polari [$\delta_p - (J/cm^3)^{1/2}$] e l'ultimo ai legami idrogeno [$\delta_h - (J/cm^3)^{1/2}$]. Il parametro di solubilità di Hansen [$\delta - (J/cm^3)^{1/2}$] per un composto chimico sarà:

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (9)$$

il quale è rappresentabile come vettore in uno spazio tridimensionale di coordinate (d;p;h). Il vettore ivi indicato è dunque il raggio (R) di una "sfera di solubilità"; cosicché un certo solvente potrà solubilizzare quel polimero solo se il proprio δ ricadrà nella summenzionata "sfera di solubilità" del polimero. Allora, per l'interazione polimero (pl) -solvente (sl) avremo:

$$[4(\delta_{d-pl} - \delta_{d-sl})^2 + (\delta_{p-pl} - \delta_{p-sl})^2 + (\delta_{h-pl} - \delta_{h-sl})^2]^2 \leq R \quad (10)$$

Anche per i pigmenti sarà possibile individuare il rispettivo parametro di solubilità di Hansen (20). Lo scopo, tuttavia, non potrà essere quello di selezionare un solubilizzante, bensì di confrontare i termini del parametro di solubilità di Hansen del pigmento in oggetto con la "sfera di solubilità" del polimero, così da acquisire informazioni circa i reciproci gradi di affinità fra le specie chimiche coinvolte.

Il calcolo del grado di solubilità del polimero è ancor più prezioso quando apprezziamo il fatto che la stabilizzazione sterica è correlata alla configurazione geometrica delle catene polimeriche depositate sul substrato (21): una distensione elevata delle catene polimeriche adese al solido all'interno del solvente, ordunque uno spessore significativo del monostrato adeso, in questo caso identificabile con il raggio di girazione del polimero (R_g - m), incrementa la stabilità della

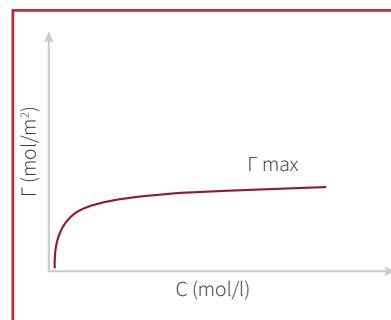


Figura 5 - Esempio dell'isoterma di adsorbimento di Langmuir

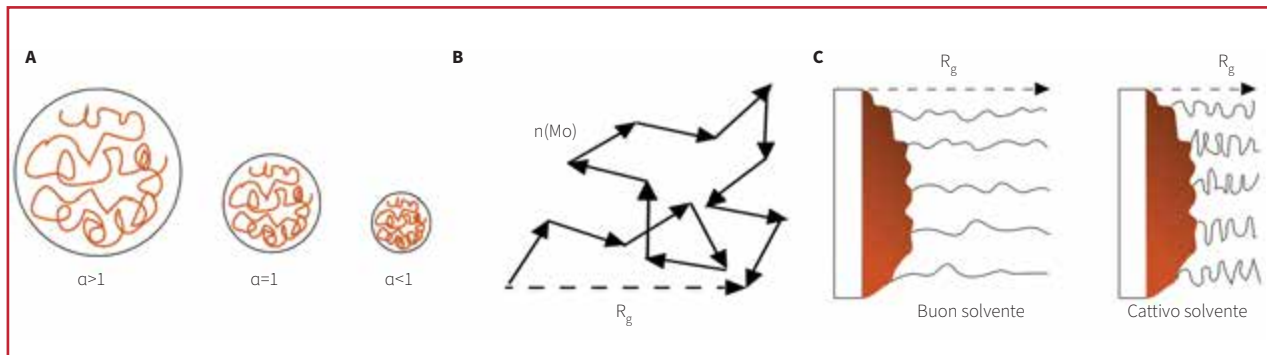


Figura 6 - Illustrazione del significato del parametro α (A); schema illustrativo del raggio di girazione di un polimero (B); illustrazione di catene polimeriche adesive immerse in differenti solventi (C)

dispersione. Infatti, l'effetto sterico si ottiene per distanze fra monostrati di polimero adeso ($\Delta - m$) inferiori di $2R_g$. Di seguito richiamiamo l'equazione del raggio di girazione del polimero, considerato come gomitolato statistico, in un solvente (21):

$$R_g = \frac{\alpha \sqrt{\frac{M}{M_0}} l}{\sqrt{6}} \quad (11)$$

Dove M (g/mol) è la massa molare del polimero, M_0 (g/mol) è la massa molare del segmento di polimero; il rapporto M/M_0 è il numero di segmenti del polimero, mentre l è la lunghezza del segmento di polimero. Nel caso ideale (nessuna interazione fra i segmenti delle catene polimeriche) $\alpha = 1$; altrimenti: $\alpha > 1$ se il polimero è solvatato in un buon solvente, viceversa sarà $\alpha < 1$ (Fig.6). Si comprende che un polimero scarsamente solubile avrà un raggio di

girazione inferiore, perciò depositerà con una geometria contratta sul pigmento, minimizzando l'efficacia della stabilizzazione entropica; all'opposto, sarà accresciuta la stabilizzazione sterica quando il polimero adeso assumerà una conformazione distesa, in conseguenza di una migliore solubilizzazione. Il modello matematico della stabilità sterica sotto richiamato consentirà di stimare con ulteriore efficacia quanto detto, considerando che lo spessore del rivestimento ($\delta - m$) equivale al raggio di girazione delle catene polimeriche.

La stabilizzazione sterica deriva dalla preminenza dei contributi energetici potenziali repulsivi (G_{mix} ; G_{el} - entrambi, per convenzione, con segno positivo - J) su quello potenziale attrattivo ($G_a(\Delta)$ - segno negativo - J) quando le particelle solide coinvolte si trovano a una certa distanza Δ (m) (Fig.7), come da bilancio energetico che segue per l'energia libera di interazione $G_T(\Delta)$ (22):

$$G_T(\Delta) = G_{mix} + G_{el} + G_a(\Delta) \quad (12)$$

Il contributo attrattivo $G_a(\Delta)$ (J) per due particelle sferiche di uguale raggio ($R - m$), aventi la medesima costante di Hamaker ($A_p - J$), cioè costituite dallo stesso materiale, a una distanza Δ (m), rivestite con uno strato di polimero dello spessore ($\delta - m$), avente costante di Hamaker ($A_s - J$) immerse in un liquido con costante di Hamaker ($A_m - J$) (Fig.8), è (4):

$$G_a(h) = - \frac{[(\sqrt{A_m} - \sqrt{A_s})H_s + (\sqrt{A_s} - \sqrt{A_p})H_p + 2(\sqrt{A_m} - \sqrt{A_s})(\sqrt{A_s} - \sqrt{A_p})H_{ps}]}{12} \quad (13)$$

Dove i termini geometrici (H_s , H_p e H_{ps}) sono calcolati come segue:

$$H(x,y) = \frac{y}{x^2 + xy + x} + \frac{y}{x^2 + xy + x + y} + 2 \ln \frac{x^2 + xy + x}{x^2 + xy + x + y} \quad (14)$$

$$\text{Per } H_s: x = \frac{\Delta}{2(R+\delta)}; y = 1 \quad (15)$$

$$\text{per } H_p: x = \frac{\Delta + 2\delta}{2R}; y = 1 \quad (16)$$

$$\text{mentre per } H_{ps}: x = \frac{\Delta + \delta}{2R}; y = \frac{R + \delta}{R} \quad (17)$$

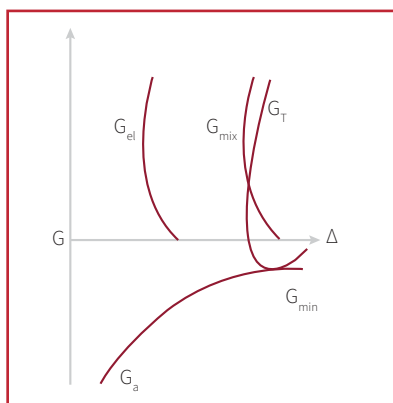


Figura 7 - Variazione dell'energia con la distanza in un sistema stericamente stabilizzato

G_{mix} riguarda la miscelazione polimero-polimero, la quale comporta un incremento della pressione osmotica a patto che il parametro di Flory-Huggins (χ) sia inferiore a 0,5, ovvero il polimero si trovi in un buon solvente; pertanto, sarà $G_{mix} > 0$, mentre se $\chi > 0,5$, allora $G_{mix} < 0$, nel volume entro cui entrano in relazione materiale le catene polimeriche,

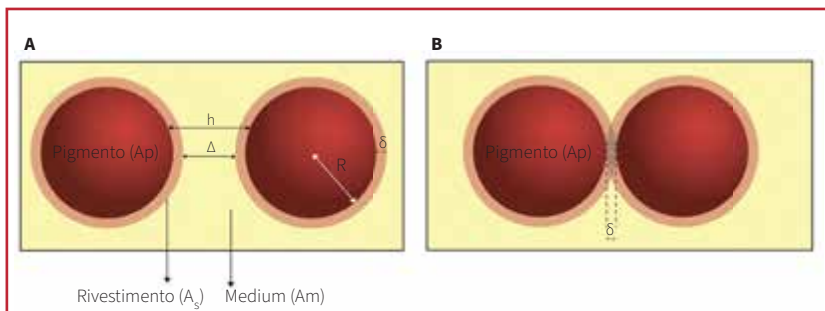


Figura 8 - Modello della stabilizzazione sterica (A); sovrapposizione delle catene polimeriche adesive al pigmento nella stabilizzazione sterica (B)

così da seguirne un allontanamento delle particelle rivestite entrate in contatto, a causa della diffusione del solvente nel volume interessato. Di seguito l'espressione di G_{mix} (22):

$$G_{mix} = KT \left(\frac{2V_{m,P}^2}{V_{m,l}} \right) v_p^2 (0,5 - \chi) \left(\delta - \frac{\Delta}{2} \right)^2 (3R + 2\delta + \frac{\Delta}{2}) \quad (18)$$

Dove K è la costante di Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K), T (K) è la temperatura, $V_{m,P}$ (m^3/mol) è il volume molare del polimero, $V_{m,l}$ (m^3/mol) è il volume molare del solvente e v_p (m^{-2}) è il numero di catene polimeriche adesive per unità di superficie. È interessante notare che l'impiego di polimeri aventi un elevato peso molecolare e di solventi con basso peso molecolare (il volume molare è proporzionale alla massa molare) favorisce la stabilizzazione sterica della dispersione.

G_{el} , invece, è il contributo dovuto a una riduzione dell'entropia di configurazione a seguito della diminuzione del volume disponibile per le catene polimeriche quando queste interagiscono fra loro (21), e viene così calcolato (22):

$$G_{el} = KT 2v_p \ln \left[\frac{\Omega_{\Delta}}{\Omega_{\infty}} \right] \quad (19)$$

Dove Ω_{∞} è il numero di configurazioni possibili quando le catene polimeriche si trovano a una distanza infinita, mentre Ω_{Δ} è il numero di possibili configurazioni delle catene polimeriche quando queste vanno sovrapponendosi a causa dell'avvicinamento di due particelle solide rivestite (Fig.9). Entrambi i valori sono proporzionali al volume di cui dispongono le catene polimeriche, perciò Ω_{∞} sarà sempre maggiore di Ω_{Δ} , per cui G_{el} sarà sempre positivo.

Anche nello studio dell'adsorbimento di un polimero (o più in generale di un adsorbente non ionico) è possibile impiegare un metodo viscosimetrico per misurare la concentrazione minima di polimero necessaria acciòché si ottenga il completo rivestimento di una data quantità di pigmento (13). Infatti, all'aumento di polimero adsorbito sulla superficie del pigmento consegue una riduzione di viscosità della dispersione, finché il raggiungimento di Γ_{max} è segnato dalla mancata diminuzione di viscosità della dispersione conseguente l'ulteriore aumento di concentrazione del polimero in soluzione. Questa attività è molto utile allo scopo di accrescere l'efficienza tecnica del sistema formulativo, comparando l'attitudine di più polimeri nel rivestire i pigmenti oggetto di analisi. Il fondamento di questa pratica si riscontra proprio nella capacità sia del mezzo che del polimero adsorbito di ridurre la costante di Hamaker fra le particelle di pigmento, come è stato sopra descritto. Di più, si consideri che riducendo la viscosità della dispersione è intensificato il pay-off del prodotto colato.

Infine, giova menzionare che sotto il profilo termodinamico, giacché il processo di adsorbimento è esotermico e avviene con abbassamento di entropia, esso risulta favorito a basse temperature (17). È questa una delle ragioni per cui i macchinari destinati alla micronizzazione dei pigmenti hanno sempre incorporato un sistema refrigerante.

Effetti sulla cristallizzazione

Quando il prodotto colato si trova a una temperatura superiore a quella di inizio solidificazione, le polveri disperse nel bulk sono delle interfacce fra i solidi e la soluzione madre allo stato liquido. Il raffreddamento provoca una nucleazione eterogenea, ovvero la formazione di nuclei solidi sulla superficie delle polveri disperse (23,24). Le polveri solide disperse, siano essi filler o pigmenti, non trattati oppure rivestiti, sia chimicamente che fisicamente, fungono da catalizzatori della nucleazione, riducendo in maniera

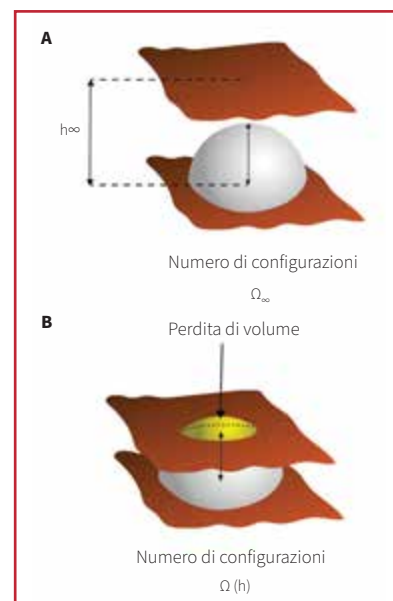


Figura 9 - Modello rappresentativo della perdita di entropia configurazionale per Ω_{∞} (A) e per Ω_{Δ} (B)

più o meno significativa l'energia libera di formazione dei nuclei a parità di sovraturazione, temperatura di raffreddamento applicata e tensione interfaciale fra flocculo solido e soluzione madre liquida (23-25).

Nel caso della nucleazione omogenea (Fig.10), ove l'unica interfaccia è fra il nucleo solido generato (fase β) e la soluzione entro cui è immerso (fase α), l'aumento di energia libera del sistema dovuto alla formazione di un nucleo stabile ($\Delta G_n - J$) si descrive attraverso l'equazione di Gibbs-Thomson, come riportato (23,24,26).

$$\Delta G_{n,om} = \frac{f \gamma_{\beta\alpha}^3 V_{m,\beta}^2 T_f^2}{\Delta H_f^2 (\Delta T)^2} \quad (20)$$

Dove f è un fattore geometrico del nucleo cristallino (esso varia in ragione delle diverse forme dei nuclei cristallini: sferica, cubica, ecc.), $\gamma_{\beta\alpha}$ è la tensione interfaciale fra il nucleo cristallizzato e la soluzione madre (J/m^2), $V_{m,\beta}$ è il volume molare del solido cristallizzato (m^3/mol), $T_f(K)$ è la temperatura di fusione del solido cristallizzato, $\Delta H_f (J/mol)$ è l'entalpia di fusione del solido cristallizzato, mentre $\Delta T (K)$ è la differenza fra la temperatura di fusione del solido cristallizzato e la temperatura cui è sottoposto il bulk in raffreddamento. Invece, la variazione di energia libera totale del sistema nella nucleazione eterogenea ($\Delta G_{n,et} - J$) (Fig.11), ove è presente anche una fase δ , comprende un fattore di bagnabilità S_θ , variabile fra 0 e 1 (26,27). Allora si avrà:

$$\Delta G_{n,et} = \Delta G_{n,om} S_\theta \quad (21)$$

Dove $S_\theta=1$ è il caso della nucleazione omogenea.

Il fattore di bagnabilità S_θ (Fig.12), quando si considera per semplicità la forma di un'emisfera che cristallizza su un substrato solido, è così calcolato:

$$S_\theta = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \quad (22)$$

A partire dalla seguente relazione per il coseno dell'angolo di contatto:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{\alpha\delta} - \gamma_{\beta\delta}}{\gamma_{\beta\alpha}} \quad (23)$$

Per possedere una migliore comprensione del fenomeno, si osservi dall'equazione di Dupré (23) il calcolo per ottenere la tensione interfaciale fra il solido cristallizzato e la polvere dispersa:

$$\gamma_{\beta\delta} = \gamma_\beta + \gamma_\delta - E_{ads} \quad (24)$$

Dove $E_{ads} (J/m^2)$ è l'energia di adesione, la quale viene restituita al sistema dalla formazione dell'interfaccia fra il solido cristallizzato e la polvere dispersa. Procedendo dall'equazione di Dupré a ritroso, si mostra come un incremento dell'energia di adesione fra il solido cristallizzato e la polvere dispersa comporta una riduzione dell'energia libera di formazione di un nucleo cristallino.

Nell'ambito della cinetica di cristallizzazione dei lipidi, la quale è una trasformazione del primo ordine (24), per la nucleazione eterogenea si ha (27):

$$v = A e^{-\frac{\Delta G_{n,et}}{KT}} \quad (25)$$

Dove v è il numero di nuclei formati per unità di tempo (s^{-1}), A è il coefficiente cinetico globale (s^{-1}), K è la costante di Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} J/K$), $T (K)$ è la temperatura di esercizio, h è la costante di Planck ($6,6 \times$

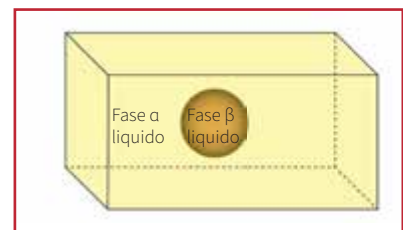


Figura 10 - Modello rappresentativo della nucleazione omogenea

$10^{-34} J s$) e ($\Delta G_n - J$) è l'energia libera di attivazione per la formazione di un nucleo stabile.

Possiamo allora fissare come una diminuzione dell'energia libera di attivazione per la formazione di un nucleo cristallino avente una determinata dimensione critica (Fig.13) produce un incremento della velocità di nucleazione, overosia verranno formandosi molti più nuclei cristallini, adesi al substrato costituito dalle polveri solide, nell'unità temporale (Fig.14).

La complessità e la complicazione dei sistemi formulativi costituenti i prodotti anidri colati rende certo difficoltosa un'interpretazione ancorché qualitativa dell'insieme di

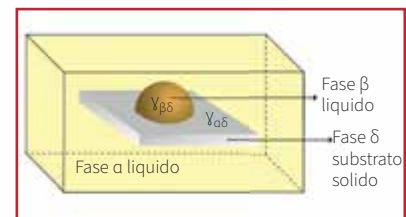


Figura 11 - Modello rappresentativo della nucleazione eterogenea

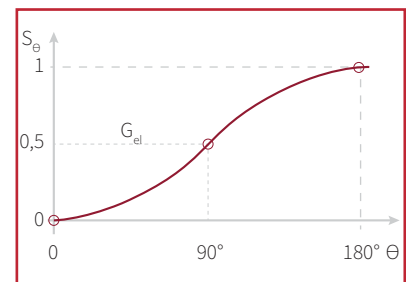


Figura 12 - Funzione del fattore di bagnabilità

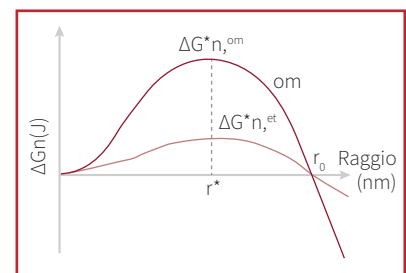


Figura 13 - Energia di attivazione per la nucleazione omogenea ed eterogenea

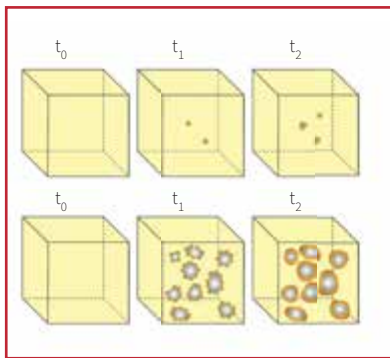


Figura 14 - Illustrazione dell'effetto di polveri disperse sulla cinetica di nucleazione

variabili interessate dal processo di cristallizzazione. Però, abbiamo focalizzato come l'inserimento di polveri in un bulk sottoposto a solidificazione modifichi enormemente la tipologia di reticolo cristallino che viene formandosi, anche sotto un punto di vista geometrico quantunque si consideri il teorema di Gibbs-Curie-Wulff (23,28). Non sarebbe nulla di notevole se non fosse dimostrato come la configurazione spaziale dei cristalliti impatti decisamente la stabilità (29) e le proprietà reologiche (30), dunque sensoriali, del prodotto finito. Per questa ragione la selezione delle polveri disperse e del loro eventuale rivestimento non può glissare una valutazione dell'influenza esercitata da questi sui meccanismi coinvolti nella cristallizzazione.

Conclusioni

Perché si possano alterare a piacimento le proprietà tecniche del prodotto makeup colato, sono necessarie considerazioni circostanziate e sistemiche afferenti alla bagnatura delle polveri immerse, la dispersione delle stesse, l'eventuale rivestimento fisico applicato e la cristallizzazione eterogenea conseguente. Anche la micronizzazione dei pigmenti, per quanto sia stata qui affrontata solo

nella forma di alcune delle sue conseguenze, concorre in maniera determinante alla qualità del prodotto finito.

Bibliografia

1. April 2008, World's oldest oil paintings in Afghanistan, Reuters.
2. Piva G (1985) La tecnica della pittura ad olio e del disegno artistico. Hoepli, Milano.
3. Hiemenz PC, Rajagopalan R (1997) Principles of Colloid and Surface Chemistry. Marcel Dekker, Boca Raton.
4. Winkler J (2021) Dispersing Pigments and Fillers. Vincentz Network, Hanover.
5. Schröder J (1979) Interaction parameters of powder surfaces at the solid—liquid interface. *J Colloid Interface Sci* 72(2):279-286
6. Birdi KS (2010) Surface and Colloid Chemistry. Principles and applications. Taylor and Francis Group, Boca Raton.
7. Tadros TF (2018) Formulation science and technology. Volume 2: Basic principles of formulation types. Walter de Gruyter, Berlin/Boston.
8. Lyklema J (2000) Fundamentals of Interface and Colloid Science. Volume III. Liquid-Fluid Interfaces. Academic Press, London.
9. Lyklema J (1995) Fundamentals of Interface and Colloid Science. Volume II. Liquid-Fluid Interfaces. Academic Press, London.
10. Tadros TF (2012) Dispersion of powders in liquids and stabilization of suspensions. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim.
11. Tadros TF (2018) Formulation science and technology. Volume 4: Agrochemicals, paints and coatings and food colloids. Walter de Gruyter, Berlin/Boston.
12. Gysau D (2017) Fillers for paints. Fundamentals and applications. Vincentz Network, Hanover.
13. Tadros TF (2008) Colloids in Cosmetics and Personal Care: Colloids and Interface Science, Volume 4. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim.
14. Paschetto S, Patrone L (1999) Chimica Fisica, Vol. 2. Zanichelli, Bologna.
15. Amandola G, Terreni V (1999) Analisi chimica strumentale e tecnica. Zanichelli, Bologna.
16. Obukowho P, Woldin B (2001) Selecting the Right Emollient Ester. *Cosm Toil* 116(8):61-72
17. Kontogeorgis GM, Kil S (2016) Introduction to Applied Colloid and Surface Chemistry. John Wiley & Sons, Chichester.
18. Lyklema J (2005) Fundamentals of Interface and Colloid Science. Volume V. Soft Colloids. Elsevier, London.
19. Hansen CM (2007) Hansen Solubility Parameters. A User's Handbook, Second Edition. CRC Press, Boca Raton.
20. Enekvist M, Liang X, Zhang X *et al* (2021) Estimating Hansen solubility parameters of organic pigments by group contribution methods. *Chin J Chem Eng* 31:186-197
21. Cosgrove T (2021) Colloid Science: Principles, Methods and Applications. John Wiley & Sons, Chichester.
22. Tadros TF (2010) Rheology of dispersions. Principles and applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim.
23. Nissim G, Kiyotaka S (2001) Crystallization process in fats and lipid system. Marcel Dekker, Boca Raton.
24. Marangoni AG (2005) Fat Crystal Networks. Marcel Dekker, New York.
25. Kelton KF, Greer AL (2010) Nucleation in Condensed Matter. Applications in Materials and Biology. Volume 15. Pergamon, Amsterdam.
26. Sato K, Yoshimoto N, Arishima T (1989) Crystallization phenomena in fats and lipids, Volume 10. *J Dispers Sci Technol* 4-5:363-392
27. West R, Rousseau D (2017) The role of nonfat ingredients on confectionery fat crystallization. *Crit Rev Food Sci Nutr* 58(11):1917-1936
28. Li R, Zhang X, Dong H *et al* (2016) Gibbs-Curie-Wulff Theorem in Organic Materials: A Case Study on the Relationship between Surface Energy and Crystal Growth. *Advanced Materials* 28(8):1697-1702
29. Rajah KK (2014) Fats in food technology. John Wiley & Sons, Oxford.
30. Kloek W (1998) Mechanical properties of fats in relation to their crystallization. Thesis, Wageningen University.