

L'organizzazione geometrica microscopica del rossetto condiziona abbondantemente le proprietà tattili e l'aspetto visivo dello stesso. Perciò, è quanto mai utile individuare le relazioni che dal microcosmo conducono al percepire sensibile.

La reologia funge da ponte fra le caratteristiche tecniche dell'oggetto e l'analisi sensoriale al tatto; così, è da considerare che la deformazione impartita da uno sforzo è fortemente influenzata della disposizione spaziale dei costituenti microscopici del rossetto

Rossetti

dalla microstruttura
alla sensorialità

A riguardo, la numerosità delle componenti indipendenti, il loro relazionarsi e l'impronta delle variabili di processo rendono estremamente difficoltoso un qualsivoglia approccio teorico. Ciò nonostante, da esso non è dato prescindere se ci proponiamo di analizzare le caratteristiche del prodotto e di mutarle a piacimento.

Il rossetto è concettualizzabile come un sistema colloidale multifase. La fase continua, allo stato liquido, è rappresentata dall'insieme dei solventi (fluidi newtoniani) e dai film former (materiali viscoelastici a basso De); mentre coesistono plurime fasi solide disperse, raggruppabili in gelificanti (maggiore De), corpi di colorazione e polveri texturizzanti. Altri additivi partecipano al continuo o al disperso. Dagli studi afferenti i colloid, nella reciprocità fra reologia e geometria microscopica dell'oggetto, provengono modelli che nel tempo sono stati traslati fra contesti industriali differenti, perfezionati ed adattati. Così, Marangoni et. al. hanno dimostrato come al reticolo cristallino di lipidi solidi ad elevato SFC siano applicabili le correlazioni elaborate da Shin et. al. sui gel colloidali nel regime Weak link.

Microstruttura

Per microstruttura si intende la configurazione della materia nella mesoscala, cioè fra $1\mu\text{m}$ e $200\mu\text{m}$; mentre con nanostruttura, l'organizzazione della materia nella nanoscala ($<1000\text{nm}$). Le molecole della fase solida organica si organizzano in una lamella nanometrica: l'elemento nanostrutturale. La sovrapposizione ordinata di lamelle genera una piastrina, anch'essa nanometrica.

Le piastrine aggregano fra loro disordinatamente ed incorporano la fase liquida. La dimensione dell'aggregato di piastrine è all'incirca $1-5\mu\text{m}$, questo è l'elemento microstrutturale. Gli elementi microstrutturali sono fra loro organizzati in flocculi, all'incirca sulla mediana della mesoscala. Più flocculi sono fra loro agglomerati in cluster. Le piastrine e gli elementi nanostrutturali sono nettamente visibili con cryo-TEM, mentre l'elemento microstrutturale è individuabile con PLM. L'autosimilarità della microstruttura in un certo range dimensionale è visibile tramite PLM e microscopio SEM.

Le polveri impiegate nei rossetti, sono dello stesso ordine di grandezza dei flocculi. Per avere un quadro complessivo, si osservi la figura 1.

Modello di Marangoni

La deformazione macroscopica di un corpo elastico soggetto ad una forza è dovuta allo spostamento microscopico degli elementi che lo costituiscono. Superata la regione lineare della curva sforzo-deformazione si verifica una deformazione permanente, conseguenza del cedimento strutturale ad un certo livello microscopico.

Allo scopo di relazionare i moduli elastici macroscopici e la microstruttura, le dispersioni colloidali sono idealizzate come insieme di punti rigidi connessi da molle; dunque $Kl_M \sim Kl_m$. Per gel colloidali al di sopra della soglia di gelificazione, Shih et.al. individuarono due regimi reologici: strong link regime e weak link regime. Nel primo, sono le connessioni interne ai flocculi a provocare la rottura, nel secondo sono le "molle" fra i flocculi. Il regime reologico dipende dalla dimensione dei flocculi; se molto grandi saremo nello strong link regime, se piccoli saremo nel weak link regime (vedi equazione 4). Infatti, molte piccole particelle fra loro connesse sono molle molto più rigide di pochi aggregati grandi. La fase solida organica del rossetto appartiene alla fattispecie del weak link regime. In quest'ultimo regime reologico, per una forza che provoca deformazione si avrà:

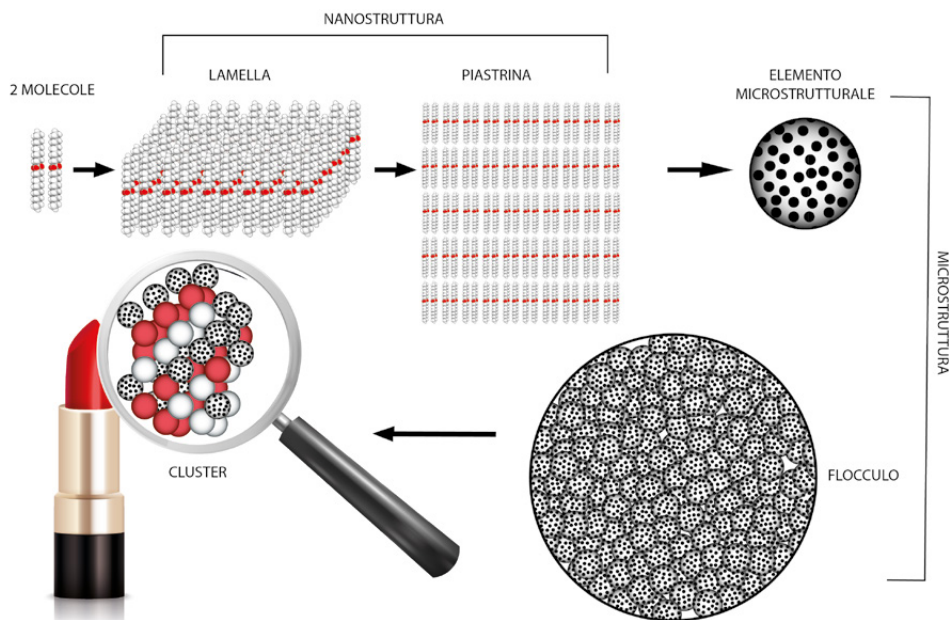


Fig. 1 - Dalla molecola al rossetto

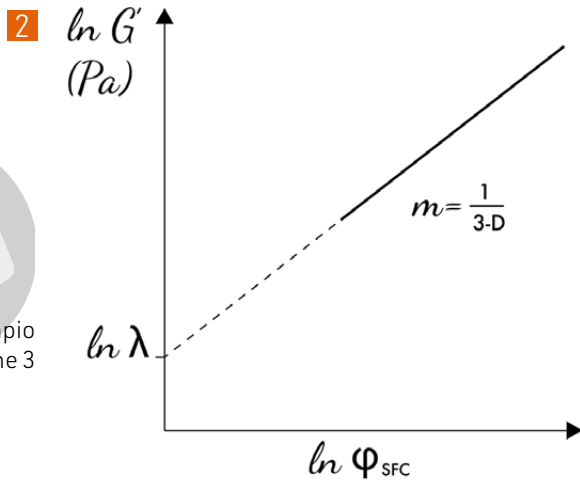


Fig. 2 - Esempio di equazione 3

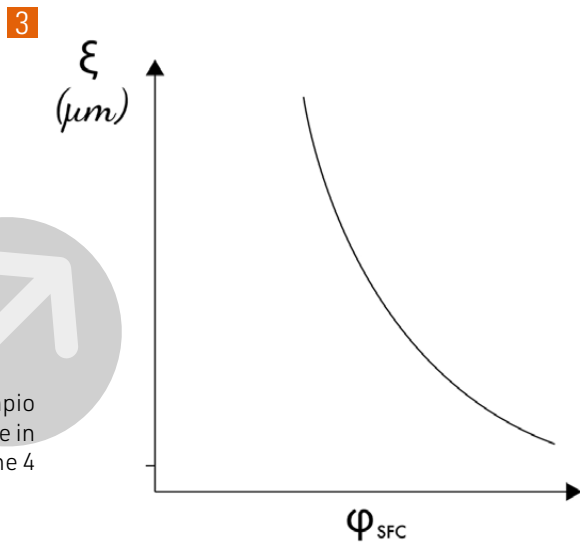


Fig. 3 - Esempio della funzione in equazione 4

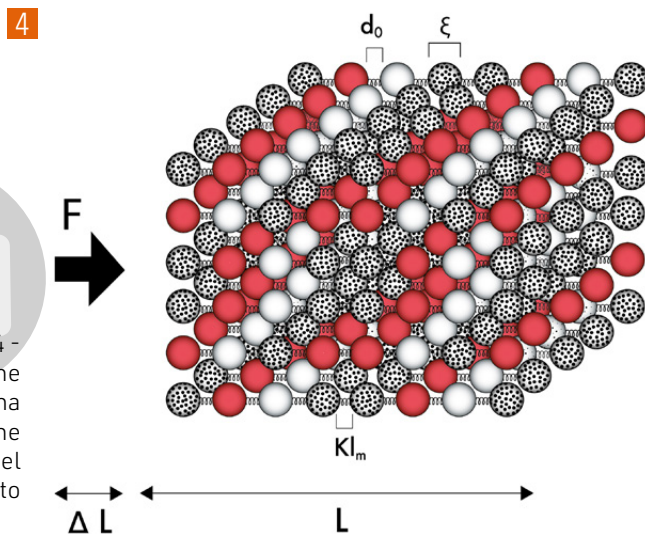


Fig. 4 - Rappresentazione di una deformazione microscopica nel rossetto



$$Kl_M \sim \left(\frac{L}{\xi}\right)^{d-2} Kl_m \quad [1]$$

Agendo la forza in una sola dimensione, $d = 3$. Al limite di linearità si avrà

$$\gamma_0 \sim \sigma_0 \sim \theta^{\frac{1}{d-D}} \quad [2]$$

Dove $(d - D)$ è la codimensione frattale. Vreeker et.al. furono i primi a trasportare le correlazioni di Shih et.al. negli studi dei reticoli cristallini lipidici, applicando tuttavia lo strong link regime nel calcolo di D . Compresero che i moduli elastici macroscopici sono proporzionali a θ_{SFC} secondo una legge di potenza. Successivamente, Marangoni e Rousseau applicarono il weak link regime nello studio di reticoli cristallini di grassi con elevato SFC sottoposti a deformazione oscillatoria a bassa ampiezza. Essi trovarono la seguente relazione:

$$G^1 \sim \lambda \theta_{SFC}^{\frac{1}{d-D}} \quad [3]$$

Si noti che $\theta \neq \theta_{SFC}$, eppure $\theta \sim \theta_{SFC}$; così, in letteratura i termini sono usati in maniera interscambiabile.

In figura 2 si esprime la legge di potenza dell'equazione 6, la quale consente di calcolare D e λ . Agendo nella LVR ed assumendo $\nu = 0,5$, tutti i moduli elastici sono calcolabili. Si consideri inoltre che:

$$\xi \sim \theta_{SFC}^{\frac{1}{D-d}} \quad [4]$$

In figura 3, è riportata l'equazione 4. Tutte queste relazioni di proporzionalità suggeriscono un insieme di indici appartenenti al mondo microscopico ($\xi; D; \lambda$) correlati ai moduli elastici ma-



macroscopici ($E; G; \beta$).

Indici microscopici applicati

Nel modello di Marangoni, l'indice λ è correlato alle forze di vdW – prevalentemente forze di dispersione di London - che si instaurano fra gli elementi microstrutturali, determinando Kl_m ; dunque i moduli elastici macroscopici.

L'interpretazione di questo dato non è granché argomentata, nondimeno appare ragionevole il trarre la pressione macroscopica in una densità di energia coesiva media del materiale: $Kg/ms^2 = J/m^3$. Si consideri che λ può essere sostituito nell'equazione 3 da Kl_m proprio per dar vigore al principio

secondo cui il fattore è relazionato alla natura ed alla geometria degli elementi microstrutturali. Applicando la teoria DLP è descritto λ , da G in equazione 3, per flocculi approssimati alla sfericità come:

$$\lambda = \frac{A}{6\pi a \gamma_0 d_0^2} \quad [5]$$

Poiché le polveri solide disperse si relazionano con gli elementi microstrutturali ed hanno lo stesso ordine di grandezza dei flocculi cerosi, il modello meccanico a livello microstrutturale risulterà profondamente modificato dall'intensità delle forze di vdW

instauratesi (figura 4).

D è relazionata alla dispersione degli elementi microstrutturali nel bulk ed è da interpretare come una dimensione frattale di cluster. Agendo sul trasferimento di massa e calore, il particolato disperso nel bulk sottoposto a raffreddamento altera la terna degli indici macroscopici in maniera costruttiva o inibitoria. Tempo di induzione e velocità di nucleazione, velocità e meccanismo di aggregazione della crescita cristallina sono profondamente turbati. Considerate le equazioni 3 e 4 e tenuto conto di quanto suddetto, nella forma più generica sarà:

$$G^I \sim \xi^{-1} \sim \dot{Q} \quad [6]$$

Sicché le proprietà sensoriali di un medesimo bulk possono risultare significativamente diverse in ragione delle variabili di processo impiegate nel colaggio. In aggiunta, nell'impiego di burri e cere a bassa temperatura media di cristallizzazione, in taluni solventi, quando \dot{Q} è insufficiente, il *SFC* può ridursi causa intersolubilità, derivandone problemi di stabilità termica.



Conclusione

Il modello di Marangoni e lo studio degli indici microscopici suggeriscono criteri di scelta formulativi ed industriali finalizzati alla modificazione della percezione sensoriale e delle caratteristiche meccaniche del rossetto. Gestendo le dinamiche di sopra è possibile agire sulla scorrevolezza labbro pastello e tribologica, il pay-off, sul cushiony o pasty after-feel, sull'aderenza o appiccicosità. Inoltre, sul carico di rottura e lavoro di penetrazione dello stick, sulla termodinamica di stabilità. L'importanza degli indici microscopici dimostra il potenziale espressivo che la chimica computazionale e l'analisi d'immagine potrebbero avere sul nostro settore. Nel contesto della celerità richiesta alla ricerca e sviluppo, dei costi e dei tempi relativi l'analisi sensoriale e degli standard qualitativi presupposti sul prodotto finito, sempre più si fa impellente la necessità di modelli predittivi coerenti e del sostegno nell'individuare le caratteristiche chimico-fisiche

che la chimica computazionale e l'analisi d'immagine potrebbero avere sul nostro settore. Nel contesto della celerità richiesta alla ricerca e sviluppo, dei costi e dei tempi relativi l'analisi sensoriale e degli standard qualitativi presupposti sul prodotto finito, sempre più si fa impellente la necessità di modelli predittivi coerenti e del sostegno nell'individuare le caratteristiche chimico-fisiche

ELENCO DEI SIMBOLI E DELLE ABBREVIAZIONI

De = numero di Deborah (adimensionale).

SFC = solid fat content (adimensionale)

TEM = microscopio elettronico a trasmissione.

PLM = microscopio polarizzatore.

SEM = microscopio elettronico a scansione.

Kl_M = costante elastica macroscopica (N/m).

Klm = costante elastica microscopica (N/m).

L = lunghezza macroscopica dell'oggetto (m).

ξ = lunghezza del flocculo cristallino.

d = dimensione euclidea (adimensionale).

D = dimensione frattale (adimensionale).

γ_0 = deformazione al limite della LVR (adimensionale).

σ_0 = sforzo al limite della LVR - (Pa).

LVR = regione viscoelastica lineare.

θ = frazione volumetrica (adimensionale).

$$\theta_{SFC} = \frac{SFC}{100} = \text{frazione solida costituita da cristalli di lipidi.}$$

G' = modulo di taglio, modulo conservativo (Pa).

λ = quota all'origine della scala logaritmica $\log G' - \log \theta_{SFC}$ (Pa).

E = modulo elastico di Young (Pa).

β = modulo di bulk (Pa.)

ν = coefficiente di Poisson (adimensionale).

DLP = teoria di Dzyaloshinskii, Lifshitz, Pitaevski.

vdW = van der Waals.

\dot{Q} = potenza termica trasmessa all'ambiente dal bulk (W).

A = costante di Hamaker (J).

a = diametro elemento microstrutturale (m).

d_0 = distanza fra flocculi (m).

degli ingredienti in essere. Presa coscienza della necessità di assumere un atteggiamento olistico verso la realizzazione di un rossetto, asserzioni in stile panacea divengono almeno noiose, certamente sono infruttifere.

Forse, un giorno getteremo semi nel bulk come fossero note, assaporando il gusto della melodia perfetta. Dacché Pitagora realizzava l'ordine nel disordine, ci sentiamo di coltivare il desiderio di carezzare l'anima del rossetto. ●

BIBLIOGRAFIA

- Wei- Heng Shih, Wan Y. Shih, Seong- Il Kim, Jun Liu, Ilhan A. Akasay. *Scaling behavior of the elastic properties of colloidal gels. The American Physical Society. 1990. Volume 42, number 8.*
- A. G. Marangoni, N. Acevedo, F. Maleky, E. Co, F. Peyronel, G. Mazzanti, B. Quinnc, D. Pink. *Structure and functionality of edible fats. Soft Matter, 2012, 8, 1275.*
- S.P. Ratti. *Introduzione ai frattali in fisica. 2011. Springer.*
- *Advances in food and nutrition research. Vol.44. Elsevier academic press. Edited by S.L. Taylor. Pages 33-145*
- Paul C. Hiemenz, Raj Rajagopalan *Principles of colloid and surface chemistry. 3rd Edition .Marcel Dekker.*
- A.G. Marangoni. *Fat Crystal Networks. 2005. Marcel Dekker.*
- A.G. Marangoni, D. Rousseau. *Is plastic fat rheology governed by the fractal nature of the fat crystal network? 1996. JAOCS.*
- *Food colloids and polymers: stability and mechanical properties.1993. E. Dickinson and P. Walstra.*
- D. Johansson. *Weak gels of fat crystals in oils at low temperatures and their fractal nature. 1995. JAOCS.*
- A.G. Marangoni, D. Rousseau. *The influence of chemical interesterification on the physicochemical properties of complex fat system.3. Rheology and fractality of the crystal network.1998. JAOCS.*
- T. Vicsek. *Fractal growth phenomena.1991. 2nd edition. World Scientific Publishing Co Pte Ltd.*
- Alexander Ya. Malkin. *Rheology Fundamentals. 1994. ChemTec Publishing.*
- S.S. Narine, A.G. Marangoni. *Fractal nature of fat crystal networks. 1999. Physical review E. The American physical society.*