

Rossetti: struttura, sineresi e *fat blooming*

PIETRO ABBÀ, ENZO BIRAGHI, DAVIDE QUAGGIO - Cosmetologi

Comprendere la struttura di un rossetto per elaborare strategie che limitino i fenomeni di sineresi e *fat blooming*

Lattice ceroso e lipogel sono le due forme che analizzeremo nella loro chiave strutturale per comprendere come prevenire la sineresi e il *fat blooming*. Inoltre, delle indicazioni sull'architettura chimico-fisica di un rossetto possono aiutarci a elaborare sistemi di collaggio migliori e prodotti

qualitativamente superiori con performance sensoriali amplificate.

Lattice ceroso

Il rossetto è una miscela tra pigmenti, sostanze lipidiche liquide, semi-solide e solide a temperatura ambiente. Le sostanze liquide sono solitamente oli o esteri, le sostanze semi-solide sono in gran parte esteri ramificati, infine le cere naturali e sintetiche appartengono alla componente solida. L'aggiunta di resine, siliconi o polimeri esalta gli effetti ottici o conferisce peculiarità applicative. La struttura chimica prevalente nel mondo dei lipidi è quella del trigliceride, caratterizzato da un glicerolo esterificato con tre acidi grassi. I trigliceridi possono esistere sotto due conformazioni spaziali: a sedia o a diapason (fig.1). Queste molecole, in forma satura o con insaturazioni trans si impaccano le une sulle altre, come stratificandosi seguendo un impaccamento di tipo doppio o triplo (fig.2). Questi «impacchi» molecolari a loro volta si dispongono nello spazio formando diverse strutture e meso-strutture cristalline. Le tre strutture cristalline sono α , β^1 e β . La prima ha struttura esagonale (bassa densità cristallina), la seconda ortorombica (media densità cristallina) mentre la



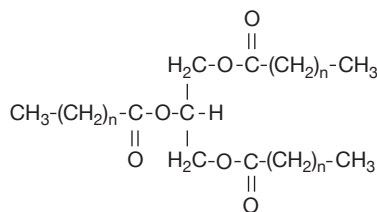
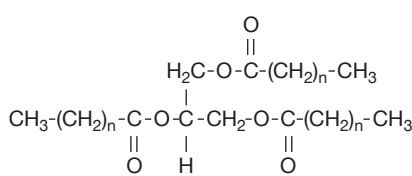


Fig.1 - Illustrazione delle conformazioni spaziali a sedia (a sinistra) e a diapason (a destra).

Fig.2 - Illustrazione dell'impaccamento doppio (a sinistra) e triplo (a destra).

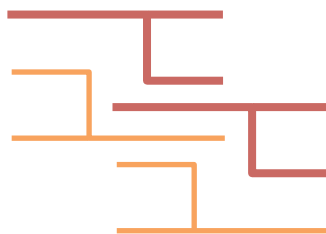
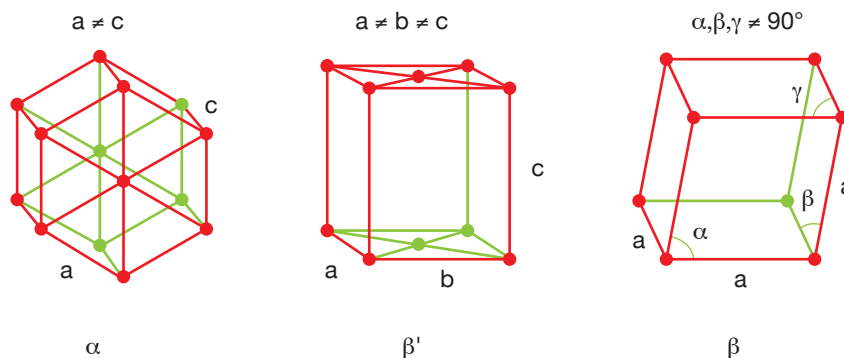


Fig.3 - Illustrazione delle strutture cristalline α , β' e β .



terza triclinica (elevata densità cristallina) (fig.3). Le tre strutture cristalline comportano differenti caratteristiche meccaniche e ottiche del rossetto. La stabilità di una determinata struttura cristallina è rappresentata dal valore di energia libera di Gibbs (G). Solitamente, la forma β presenta G inferiore alle altre due, la β' intermedia, mentre la forma α ha G superiore. Inoltre, l'entità della variazione di questo termine (ΔG) fra una forma e l'altra, indica la spontaneità con il quale una forma cristallina si trasforma in un'altra più stabile. Tutte e tre le forme cristalline sono in relazione con la forma liquida, come possiamo vedere in (fig. 4). Grazie a questa illustrazione possiamo interpretare che è possibile il passaggio diretto dalla forma liquida a ognuna delle tre versioni cristalline e il processo è reversibile (conferendo calore). Sono poi possibili i passaggi $\alpha \rightarrow \beta'$ e $\beta' \rightarrow \beta$. La capacità di una stessa sostanza di assumere differenti strutture cristalline è chiamata *polimorfismo*. Il processo di cristallizzazione è quell'insieme di fenomeni fisici e chimici che portano un lipide dallo stato liquido alla formazione di cristalli tramite raffreddamento. Esso coincide con la solidificazione del prodotto (fig.5) ed è suddiviso nelle seguenti fasi:

- Nucleazione; partendo dallo stato liquido a una certa temperatura, diminuendo la temperatura, le molecole lipidiche soli-

de e quelle semi-solidi a temperatura ambiente iniziano a incontrarsi e unirsi tramite legami intermolecolari deboli generando appunto dei nuclei lipidici di piccole dimensioni.

- Aggregazione; più nuclei si congiungono per creare sub-strutture cristalline di piccole dimensioni.

- Network; le sub-strutture interagiscono attraverso legami deboli che generano una sorta di ragnatela.

- Formazione cristalli; i legami fra più sub-strutture si intensificano fino a creare una vera e propria struttura cristallina. Essendo che, generalmente, la forma β è la più stabile e immutabile (a meno che non

LIPOGEL POLIMERICO

Al fine di costruire una struttura solida per il rossetto oggi esistono un insieme di gelificanti per oli che creano dei gel anidri solidi sostituendosi ai corpi cerosi. I gelificanti, il più delle volte sono lunghe catene polimeriche che si raggomitolano. Essi sono solidi a temperatura ambiente e una volta miscelati a oli o esteri a elevate temperature e raffreddata la miscela generano

un network polimerico che interagisce tramite legami intermolecolari e intrappola all'interno delle maglie tridimensionali le componenti lipidiche liquide (fig. 6). Il principio della solidificazione, quindi, risulta chimicamente del tutto differente. Le interazioni polimero-polimero e polimero-lipide liquido, variano a seconda della tipologia di polimeri impiegati. Inoltre, lo stesso polimero interagisce tramite

legami più o meno forti con esteri e oli sulla base della loro composizione chimica. Queste specie polimeriche sono innumerevoli e vanno dai polietileni alle poliammidi. Essendo che, non vengono a generarsi cristalli, i lipo-gel non sono soggetti a polimorfismo e presentano un SFC (*Solid Fat Content*) più lineare al crescere della temperatura. Ciò significa che presentano lo stesso SFC per intervalli termici superiori.

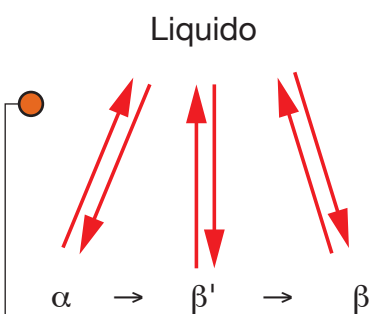


Fig.4 - Relazioni fra strutture cristalline e stato liquido.

si proceda a riscaldamento, quindi a liquefazione), diventa obiettivo comune raggiungere tale predisposizione cristallina. Questo processo però richiede un raffreddamento molto lento e spesso termicamente altalenante, ciò provocherebbe tempi eccessivi per una produzione in scala. Da qui, considerando la possibilità di raggiungere direttamente la forma β solo a scapito dell'efficienza produttiva e preso atto che la predetta forma possedendo G inferiore alle altre è termodinamicamente la più stabile, dobbiamo ignorare il passaggio diretto «liquido – forma β » in quanto questa nel tempo verrà a crearsi. Nei giorni o mesi successivi, infatti, i cristalli possono agglomerare o cambiare struttura cristallina seguendo il concetto di polimorfismo precedentemente descritto. È necessario quindi concentrarci sulla manipolazione della distribuzione dimensionale e della forma dei cristalli costituenti il lattice ceroso.

La nucleazione, che è il passaggio più rapido (0-10 min) del processo di cristallizzazione influisce fortemente sulla dimensione, forma e struttura dei cristalli che verranno a formarsi. Pertanto, applicare un lento raffreddamento durante la nucleazione permette di ottenere cristalli più piccoli, fortemente aggregati frequentemente stabili e di forma lamellare. La matrice cerosa che è stata raffreddata troppo rapidamente può cristallizzare in una forma molto instabile, la quale si dissolve rapida-

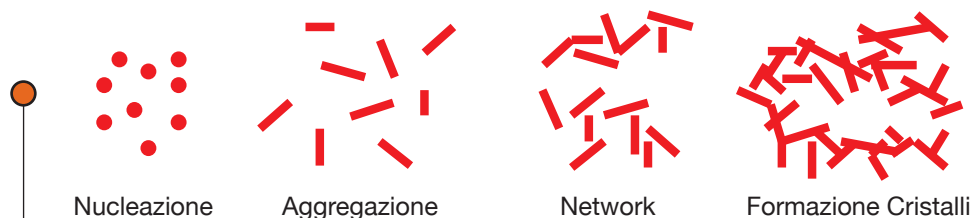


Fig.5 - Rappresentazione del processo di cristallizzazione.

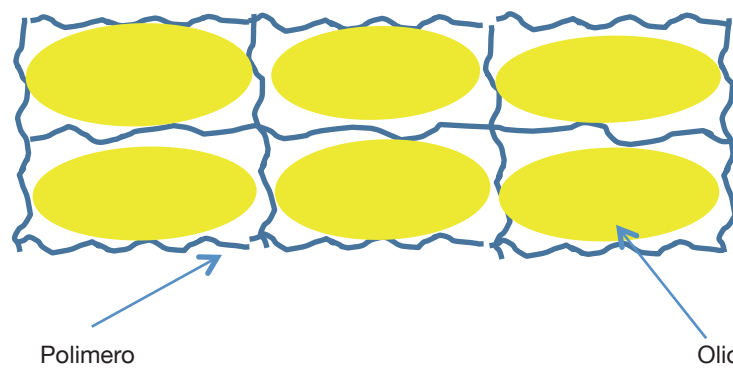


Fig.6 - Illustrazione della struttura di un lipogel.

mente, spesso attivando un ciclo di dissoluzione – ricristallizzazione. Per spostare la gaussiana della distribuzione dimensionale cristallina verso valori inferiori possiamo intervenire chimicamente con i cosiddetti inibitori di blooming. Gli emulsionanti con basso HLB, i quali presentano lunghe catene alchiliche lineari, interagiscono con i lipofili durante la cristallizzazione creando aggregati cristallini con dimensione inferiore. I più noti inibitori sono trigliceridi basati sull'acido grasso behenico, sul sorbitan tristearate e sulla lecitina di soia. La loro presenza incrementa il grado di crescita dei cristalli generando forme decisamente più stabili. La complessità delle miscele lipidiche che costituiscono i rossetti rende particolarmente difficoltoso e incerto lo studio preventivo degli effetti reologici possibili. Così, dobbiamo affidarci a test empirici sulla durezza del lattice svolti su miscele binarie e agire, come descritto, su quelle variabili sempre presenti durante la cristallizzazione.

Sineresi e fat blooming

La sineresi corrisponde alla migrazione di lipidi i quali si presentano come gocce sul-

la superficie del pastello, mentre il fat blooming si verifica quando vengono a formarsi degli agglomerati cristallini in superficie (fig.7). Entrambi sono delle manifestazioni di instabilità strutturale dello stick che prevedono la migrazione di componenti lipidiche verso l'esterno, questo comportamento è naturalmente accelerato con temperature elevate o fluttuanti. La migrazione lipidica è una **diffusione interstiziale** descritta dalla legge di Fick e dall'equazione di Lucas Washburn. Mentre la prima riguarda i fenomeni diffusivi, la seconda riprende la forza capillare. Al fine di scongiurare questi fenomeni imprevedibili vengono condotti dei test di stabilità a diverse temperature superiori a 25 °C. Per verificare se il caso è di sineresi o di fat blooming il pastello viene a seguito raffreddato a temperatura ambiente, se le gocce restano liquide allora si tratta di sineresi, se solidificano siamo nell'ambito del fat blooming. Capire la differenza fra le due in fase di stabilità è importante per capire come intervenire sulla formula. Nel caso della sineresi infatti sono solo le componenti lipidiche liquide a temperatura ambiente a migrare, nel fat blooming anche delle frazioni solide a tem-

peratura ambiente, ma liquide alla temperatura applicata durante il test, vanno a migrare e a risolidificare in seguito. Le ragioni che provocano l'essudazione dello stick sono principalmente delle incompatibilità fra uno o più oli e una o più cere in formulazione. Questi non riuscendo a impaccare con efficienza lasciano volumi liquidi all'interno del pastello che all'aumentare della temperatura tendono a migrare fra i cristalli del lattice fuoriuscendo in superficie. Anche il polimorfismo può influire, infatti la maggior parte delle trasformazioni fra diverse strutture cristalline passa attraverso la fase liquida, quando queste componenti sono in questo stato potrebbero migrare verso l'esterno. Anche la presenza dei pigmenti in formulazione influisce pesantemente, infatti i coloranti, in particolare quelli organici, favoriscono il fenomeno della sineresi se presenti in elevate percentuali (superiori al 20%). Nel fat blooming, i lipidi che vengono a formarsi in superficie ricristallizzano generando disomogeneità superficiali, con l'apparizione di un film biancastro, cristalli visibili e superficie opaca. La temperatura di colaggio e la velocità di raffreddamento hanno una forte influenza sulla probabilità che si verifichi la sineresi e/o il fat blooming. Lo stesso prodotto può presentare migrazione lipidica se subisce



Fig.7 - Immagine del fat blooming (sinistra) e della sineresi (destra).

anche un moderato shock termico, al contrario potrebbe essere perfetto se colato a temperature moderatamente superiori alla sua temperatura di fusione e raffreddato gradualmente. Questo, rende di centrale attenzione l'attività di colaggio. Se il raffreddamento è lento e volto alla creazione delle strutture cristalline più stabili, queste non passeranno allo stato liquido per trasformarsi, limitando così la migrazione lipidica. Inoltre, in un raffreddamento lento, i cristalli che vengono a formarsi sono più piccoli e compatti fra di loro, ciò li rende più adatti a ostacolare la migrazione lipidica. I due fenomeni possono avvenire anche nel caso di lipogel polimeri-

ci, le motivazioni però sono relative a un'incompatibilità tra polimeri e oli oppure a una scarsa presenza di gelificante. Le incompatibilità fanno in modo che le catene polimeriche intrappolino meno oli. In questo caso però il fat blooming avrà luogo solo nel momento in cui inseriremo in formulazione lipidi medio o basso fondenti che ricristallizzano in superficie se non sono perfettamente compatibili con il polimero.

Conclusioni

La complessità delle variabili che intervengono durante il processo di solidificazione di un rossetto rendono inefficaci degli studi preventivi sistemici sulla cristallizzazione, ma conoscere e saper manipolare i metodi di intervento renderà efficiente la formulazione e il colaggio degli stick. Temperatura, velocità di raffreddamento ed equilibrio nei componenti sono le chiavi della realizzazione di un rossetto di qualità oltre che driver di innovazione relativi ai processi su scala.

© RIPRODUZIONE RISERVATA

BIBLIOGRAFIA

- Xia Zhang, Lin Li, He Xie, Zhili Liang, Jianyu Su, Guoqin Liu and Bing Li; Comparative Analysis of Thermal Behavior, Isothermal Crystallization Kinetics and Polymorphism of Palm Oil Fractions. *Molecules* 2013, 18, 1036-1052; doi:10.3390/molecules18011036
- Controlled Crystallization of Complex Confectionery Fats. Daniel Ehlers. Dipl.-Ing. University of Karlsruhe (TH), Germany. 2012
- Sa'dhana™ Vol. 38, Part 6, December 2013, pp. 1287-1337.c Indian Academy of Sciences. Crystallization: Key thermodynamic, kinetic and hydrodynamic aspects.
- M.S. MISKANDAR, Y.B. CHE MAN, R. ABDUL RAHMAN, I. NOR AINI and M.S.A. YUSOFF, EFFECTS OF EMULSIFIERS ON CRYSTALLIZATION PROPERTIES OF LOW-MELTING BLENDS OF PALM OIL AND OLEIN. 19, 2005. 1Department of Food Technology Faculty of Food Science and Technology University Putra Malaysia.
- Fat bloom on chocolate confectionery systems From core to surface. Hanna Dahlenborg Department of Food Technology, Engineering and Nutrition Faculty of Engineering LTH Lund University, Sweden 2014 Doctoral Thesis
- K. Sato, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Japan Copyright 2000 Academic Press – fats crystallization
- Trends in Food Science & Technology 14 (2003) 79-92; Imogen Fouberty, Koen Dewettinck and Peter A. Vanrolleghem. Modelling of the Crystallization kinetics of fats
- Tuyen Truong School of Agriculture and Food Sciences The University of Queensland. Crystal structures and morphologies of fractionated milk fat in nanoemulsions
- Advances in Colloid and Interface Science 122 (2006) 3-33. Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization C. Himawan, V.M. Starov, A.G.F. Stapley Department of Chemical Engineering, Loughborough University, Ashby Road, Loughborough, Leicestershire, LE11 3TU, United Kingdom Available online 14 August 2006
- Lina Svanberga, Niklas Loréna, Lilia Ahrnéa, Erich Windhabb. Pre-crystallization to control the fat crystal structure and its relation to storage stability in dark chocolate.
- Food Research International 35 (2002) 1015-1048. Review Lipid shortenings: a review Baljit S. Ghotra, Sandra D. Dyal, Suresh S. Narine. Received 14 August 2002; accepted 27 August 2002.
- Alejandro G. Marangoni University of Guelph, Guelph, Ontario, Canada. Structure and Mechanical Properties of Fat Crystal Networks
- Suzana Caetano da Silva Lannes and Rene Maria Ignácio. Structuring Fat Foods.