

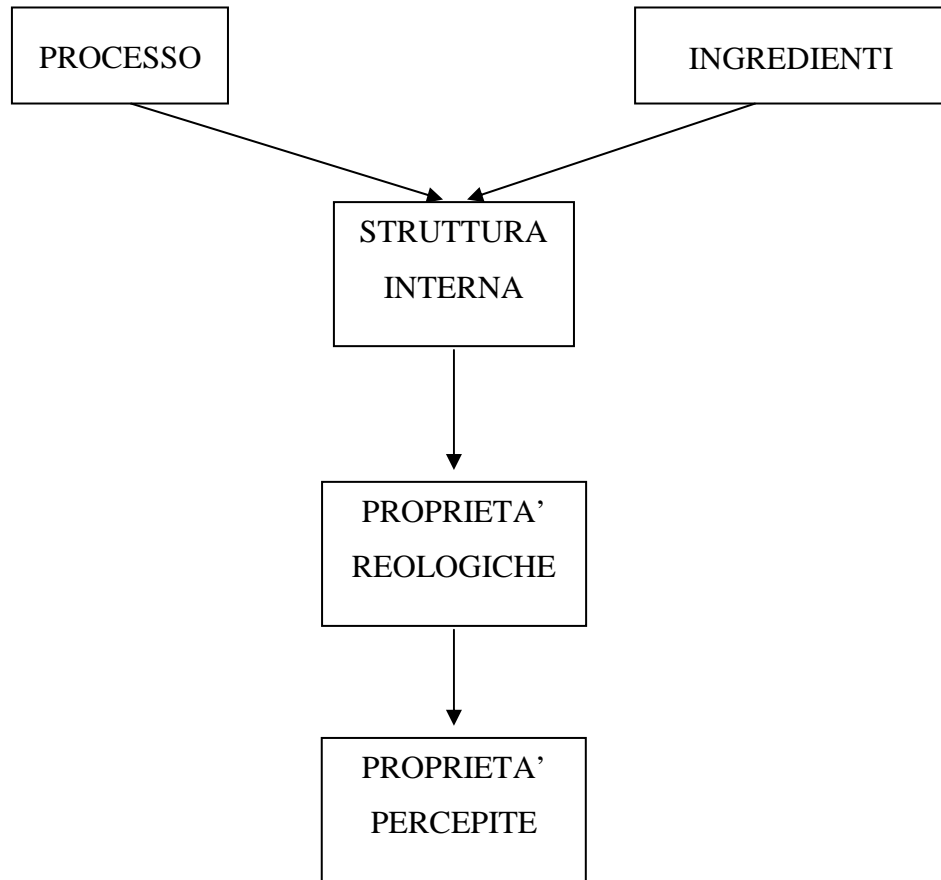
## Capitolo 6

### Reologia degli Alimenti

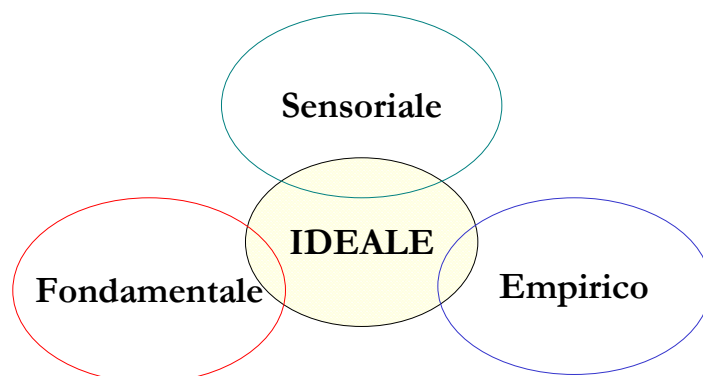
#### 6.1 Introduzione

L'applicazione della reologia nell'industria alimentare ha riguardato finora essenzialmente il controllo dei prodotti finiti anche se recentemente ne è stata riconosciuta l'importanza nella progettazione dei processi e dei materiali. In effetti le mutate abitudini dei consumi che vedono un consumatore sempre più attento ai trattamenti subiti dalle materie prime e sempre più esigente in termini di qualità percepita hanno mutato il quadro tecnologico rendendo necessaria un'innovazione dell'intero comparto industriale. Uno dei punti dove c'è un'enorme necessità di un approccio scientifico, e non basato sull'empirismo, è certamente quello relativo alle proprietà reologiche, vuoi per la loro importanza in termini di proprietà percepite dal consumatore, vuoi per una accurata, progettazione degli impianti di trasformazione.

Le sostanze alimentari sono caratterizzate generalmente da una struttura interna che opera a livello sopramolecolare e, da cui dipendono molte delle proprietà percepite quale, ad esempio, la consistenza. Questa, chiamata talvolta tessuto, si sviluppa nell'arco di tutto il processo per cui una sua progettazione non è disgiunta dalla progettazione del processo stesso. Per poterne predire il valore è necessario pertanto predisporre uno studio preliminare, sulla struttura interna del materiale e sull'identificazione dei parametri che la influenzano. In effetti, per quanto detto, sia il processo sia la composizione risultano essere funzioni di ingresso per lo sviluppo della struttura. Pertanto parametri fisici caratterizzanti ingredienti, modi e condizioni operative risultano essere essenziali nella definizione della struttura interna che, d'altra parte, è caratterizzata da opportuni parametri reologici che a loro volta possono essere relazionati alle valutazioni sensoriali di Panel specificamente addestrati. La ricerca di un modello di comportamento reologico, di tipo predittivo, è certamente impresa piuttosto ardua, anche perché al di là della complessità legata alla variabilità e diversità dei componenti, esiste una difficoltà sperimentale nel riprodurre le condizioni di consumo, laddove si valutino le proprietà reologiche.



Basti pensare che, quando si mastica un prodotto alimentare, la sua struttura interna viene distrutta e contemporaneamente esso viene miscelato con la saliva e riscaldato alla temperatura corporea. Strumenti reologici, sia teorici sia sperimentali, adatti a riprodurre queste condizioni, non esistono. Pertanto la misura reologica ideale deve essere rivista come un insieme, ottenibile dalla sovrapposizione di misure sensoriali, misure empiriche e misure fondamentali.



La situazione descritta è caratteristica peculiare della reologia degli alimenti. Ed infatti le notevoli difficoltà sperimentali hanno spinto i tecnologi del settore a ricorrere a misure che si definiscono empiriche, nel senso che sono basate su una lunga esperienza e quindi risultano affidabili solo per un controllo estremamente standardizzato. D'altra parte le proprietà percepite sono quelle che il processo deve realizzare, per cui si è sviluppata una procedura di analisi sensoriale il cui obiettivo fondamentale è rendere oggettiva una misura che è inerentemente soggettiva. Le misure, chiamate fondamentali, sono quelle proprie della reometria, laddove si usano cioè campi di flusso o di deformazione controllati, tipicamente a taglio o elongazionali, e quindi noti “a priori”, cui il materiale risponde con un campo di sforzi.

Esiste la possibilità anche di operare all'inverso e cioè applicare un campo di forze e quindi misurare il risultante campo di deformazione. Il legame tra questi due campi, in entrambi i casi, costituisce la caratteristica reologica del materiale trattato, quindi si può osservare come questo modo di procedere produca parametri e funzioni materiali che fisicamente sono ben definiti a differenza delle altre due metodologie. Resta da notare che i lavori di ricerca recenti tendono a ridurre sempre più l'area delle misure empiriche nel senso che le moderne tecniche numeriche di analisi dei campi di deformazione, anche per condizioni al contorno complesse, hanno reso possibile la conversione di molte misure empiriche in misure fondamentali.

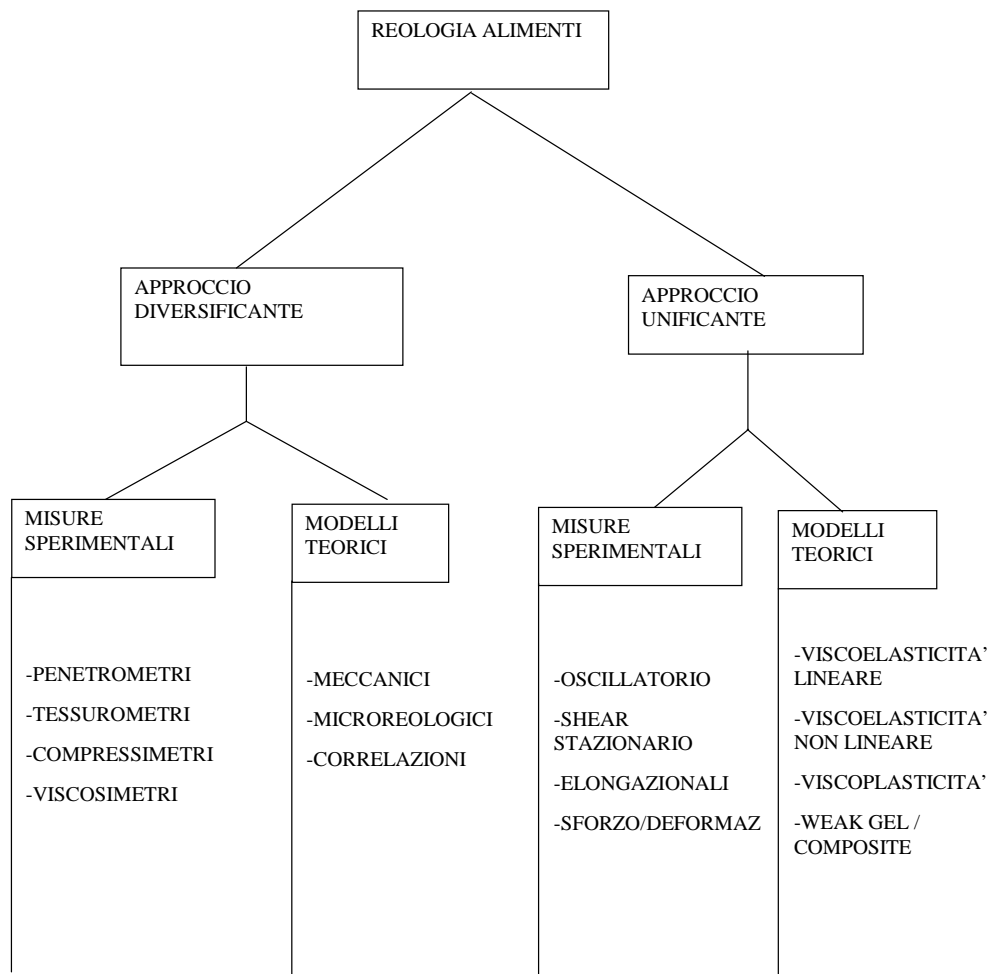
Infine bisogna ricordare che esiste tutta una serie di misure imitative, cioè eseguite con strumenti che cercano di riprodurre in maniera automatizzata il comportamento del consumatore. Tali strumenti non hanno alcun valore né tecnologico né scientifico in quanto certamente non sono misure fondamentali, ma neppure sono affidabili quanto un buon panel sensoriale. Pertanto strumenti come i masticometri o altri simili sembrano non aver alcun interesse di ulteriore sviluppo o attenzione da parte dei ricercatori. Per quanto riguarda le misure reologiche fondamentali il loro ottenimento su prodotti industriali ha in definitiva le seguenti implicazioni:

- -controllo della qualità dei materiali sia in ingresso sia in uscita
- -controllo della variazione di specifiche variabili sulle proprietà del materiale
- -progettazione del prodotto, del processo e dei relativi impianti
- -correlazione tra struttura interna e proprietà macroscopiche

Mentre i primi due punti sono realizzabili attraverso un opportuno programma sperimentale, gli ultimi due necessitano dell'ottenimento di un'equazione costitutiva

ricavata eventualmente attraverso un'appropriata generalizzazione dei risultati ottenuti dagli esperimenti precedenti.

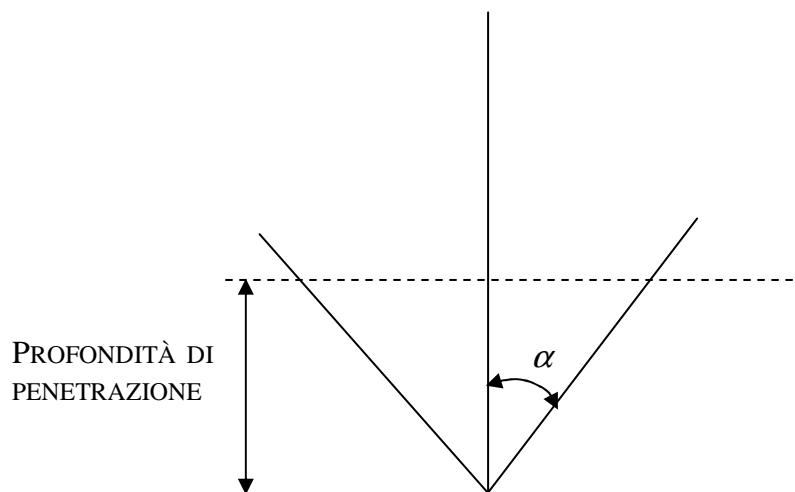
Per quanto riguarda l'approccio seguito per affrontare questa problematica, si distinguono due metodologie che sinteticamente possono definirsi come diversificante e unificante. Al primo approccio appartengono dal punto di vista sperimentale le apparecchiature sia empiriche sia imitative, mentre dal punto di vista teorico, non solo tutta quella serie di modelli meccanici che sono proposti per interpretare il comportamento reologico, quant'anche i cosiddetti modelli microreologici e le equazioni monodimensionali di correlazione. Il criterio che si segue in sostanza è quello di considerare ogni sistema diverso dagli altri e quindi modellarlo nella sua specificità. L'approccio unificante è invece basato sul riconoscimento di elementi comuni e nella creazione quindi di una classe di materiali da trattare sia sperimentalmente che teoricamente in un'unica maniera laddove la diversificazione è limitata all'intensità delle funzioni e parametri materiali misurati o previsti. In questo caso rientrano, per quel che riguarda l'aspetto sperimentale, le misure fondamentali e dal punto di vista teorico, le teorie strutturistiche e quelle della meccanica del continuo.

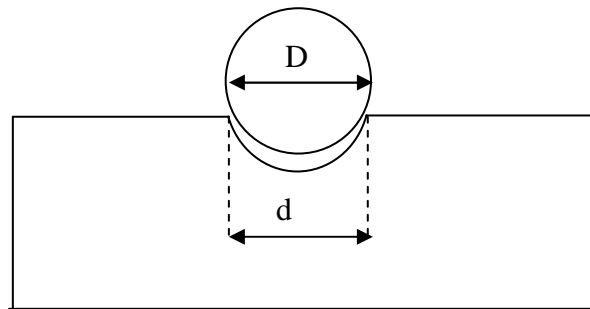


## 6.2 Approccio Diversificante: Aspetti Sperimentali.

Le difficoltà sperimentali incontrate nel trattare le sostanze alimentari ha portato a realizzare in maniera pragmatica tecniche di misure empiriche o imitative particolari per ogni singolo materiale, che sono sfociate in una varietà impressionante di strumenti. Se ci si limita per quanto detto precedentemente alle sole misure empiriche, cercando di generalizzare per quanto possibile, si ha che la consistenza viene misurata attraverso penetrometri, tessuometri, compressimetri o viscosimetri.

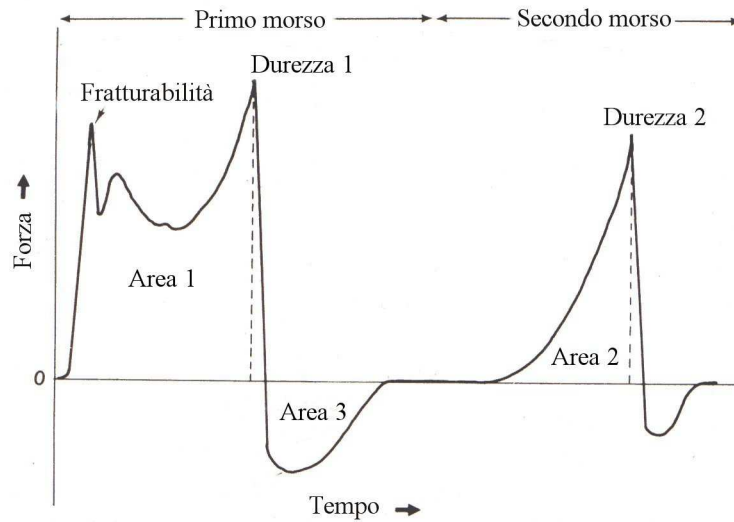
I *penetrometri* rappresentano uno dei più antichi gruppi di strumenti usati, ma anche spesso abusati, per la misura del tessuto. Come il nome stesso indica, essi sono basati sul principio di penetrare il materiale di prova con una sonda opportunamente sagomata, comunemente di forma conica o cilindrica o a lama, e misurando la forza richiesta per realizzare una predeterminata profondità di penetrazione o viceversa quella che si ottiene per un certo valore di forza applicata. Più è alta la forza misurata o più piccola è la penetrazione realizzata, più resistente è il materiale. Questo sistema può essere considerato una misura della durezza. E' evidente come non ci sia un controllo della velocità di deformazione che pure è un parametro importantissimo per la risposta del materiale. Nella figura si riportano due tipici schemi, e relativamente ad un classico penetrometro le misure dello yield che può essere qualitativamente correlato ad alcune caratteristiche sensoriali.



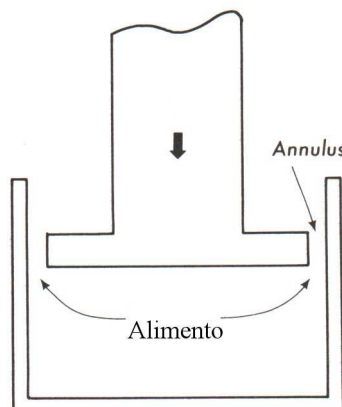
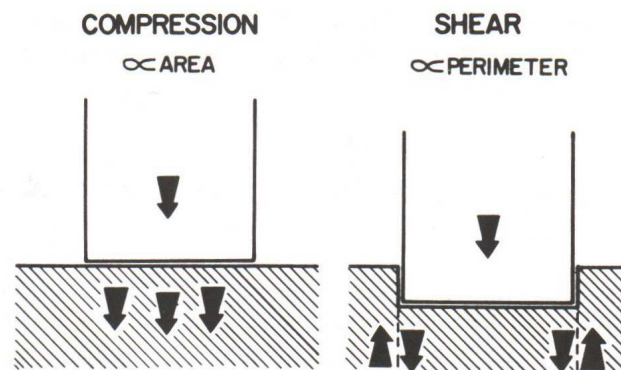


Yield value (g/cm <sup>2</sup> )	Assessment
< 50	Very soft, just pourable
50-100	Very soft, not spreadable
100-200	Soft, but already spreadable
200-800	Plastic, and spreadable
800-1000	Hard, but satisfactory spreadable
1000-1500	Too hard, limits of spreadability
> 1500	Too hard

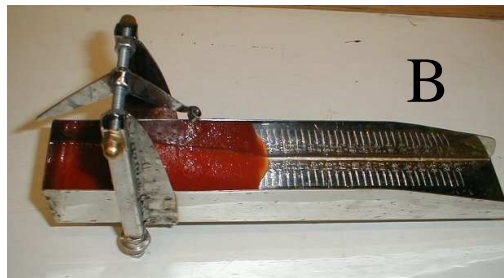
I *tessuometri* sono in pratica dei dinamometri che consentono di fornire energia meccanica a velocità costante. Il risultato è una curva forza-tempo relativa alla geometria usata e che rappresenta una registrazione permanente dello spettro del tessuto del materiale di prova. L'interpretazione delle curve è basata su di un sistema di classificazione che tenta già di correlare i parametri meccanici ad attributi del tessuto descritti dal panel sensoriale. Durezza, coesività, elasticità e adesività possono essere ricavati direttamente dalle curve mentre parametri quali gommosità o chewiness sono invece calcolati essendo una combinazione dei precedenti parametri. In figura. è mostrato un tipico esempio.



I *compressimetri* misurano la resistenza dell'alimento a compressione. Similmente alle prove penetrometriche, essa può essere ottenuta o come una forza per produrre una certa deformazione assegnata o come una deformazione causata da una certa forza imposta. I compressimetri differiscono dai penetrometri essenzialmente in quanto il materiale in prova non viene penetrato. Nelle figure successive sono riportati due tipici esempi.



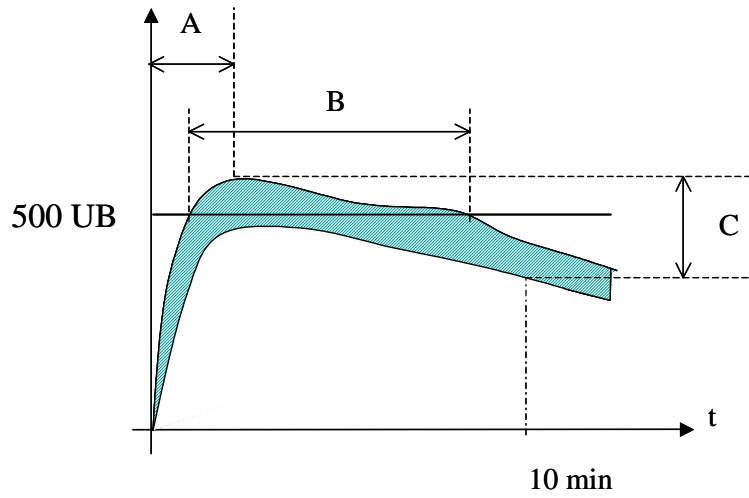
I *viscosimetri* più usati in laboratorio alimentare sono quelli rotazionali e quelli capillari. Il comportamento notevolmente non newtoniano esibito dalla maggior parte degli alimenti, ha portato alla realizzazione di celle di misura che si discostano da quelle usate nella classica reometria, i cui campi di flusso non sono sempre facilmente analizzabili. Spesso si ricorre a misure della viscosità in un sol punto, che risultano essere di valore molto limitato e spesso ingannevoli. Caratteristico è il cosiddetto indice di Bostwick per la misura della consistenza dei succhi vegetali mediante un piano inclinato su cui viene fatto scorrere il prodotto sotto un battente costituito dallo stesso materiale contenuto in un serbatoio: l'avanzamento che si realizza sul piano in un certo tempo è assunto come misura della consistenza del prodotto. In figura è riportato un esempio in cui si mostra la misura di consistenza di una passata di pomodoro.



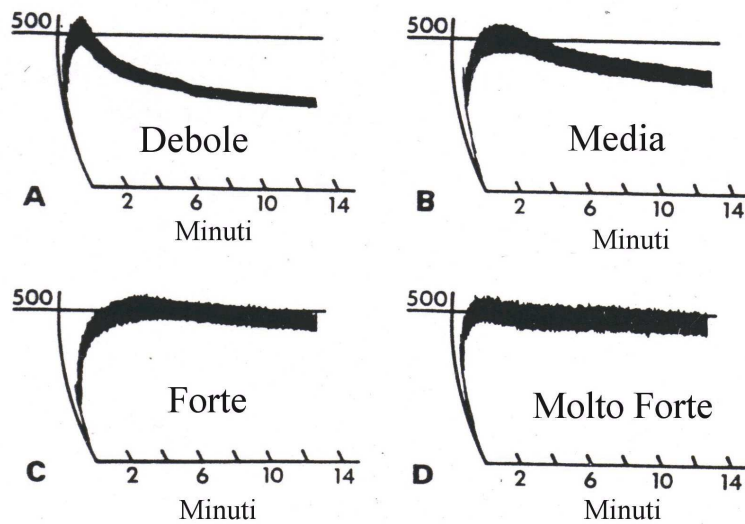
A questa categoria di strumenti possiamo far afferire anche i *farinografi*, *mixografi*, *alveografi* e *amilografi*: sviluppati specificatamente per la caratterizzazione degli impasti cerealicoli e basati sulla misura della potenza meccanica necessaria per mettere in movimento il campione di impasto in certe condizioni geometriche. Ognuna di queste apparecchiature prevede particolari condizioni di uso e accorgimenti per cui spesso appaiono più come strumenti di stregoneria che di misura. Comunque la loro utilità sta nel fatto che per produzioni standardizzate esistono una grossa quantità di dati sperimentali che possono essere utilizzati. Le tipiche curve di risposta di un farinografo sono utili per stabilire la quantità d'acqua necessaria per ottenere l'optimum reologico



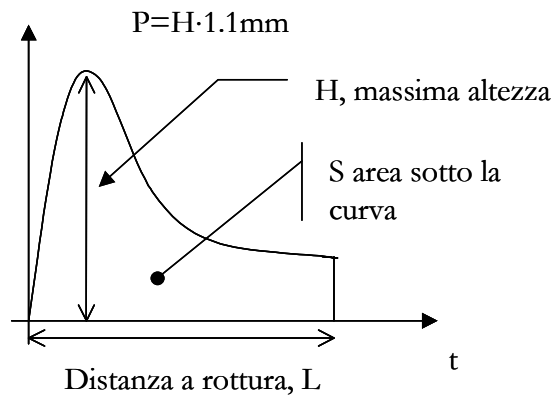
nella fase di impasto, mentre un alveogramma, viene usato per stabilire la forza di una farina.



Rappresentazione schematica di un farinogramma. A tempo di sviluppo, B stabilità, C grado di rammollimento



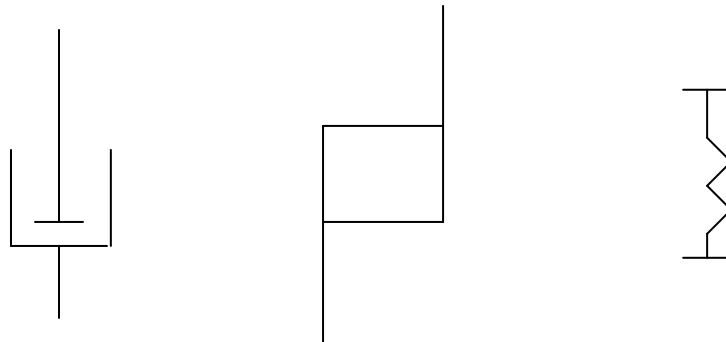
Farinogrammi di campioni con differenti "forze". Assorbimento d'acqua: A 54%, B 57%, C 64.5%, D 62.7%



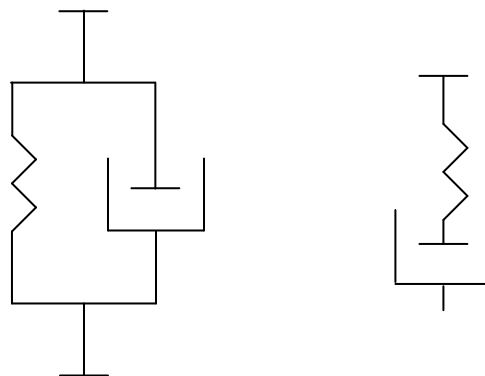
Rappresentazione schematica di un alveogramma in cui sono indicati i principali parametri, P, L S

### 6.3 Approccio Diversificante: Aspetti Teorici.

Le teorie diversificanti trattano i materiali come singoli sistemi, per cui soffrono di una congenita mancanza di generalità. Lo stesso capita se si correlano dei dati sperimentali con una curva, con l'unico scopo di riprodurla con la migliore correlazione possibile. Esistono delle tecniche di correlazione che possono essere ingannevoli se utilizzate con fini diversi, come ad esempio per predire il comportamento. Nel caso specifico degli alimenti spesso ci si trova di fronte a questo problema per cui bisogna usare molta cautela nel trarre affrettate conclusioni. Una delle tecniche più usate è la rappresentazione secondo modelli meccanici. In pratica si riconoscono tre elementi base: la molla elastica, lo smorzatore viscoso ed il corpo plastico.



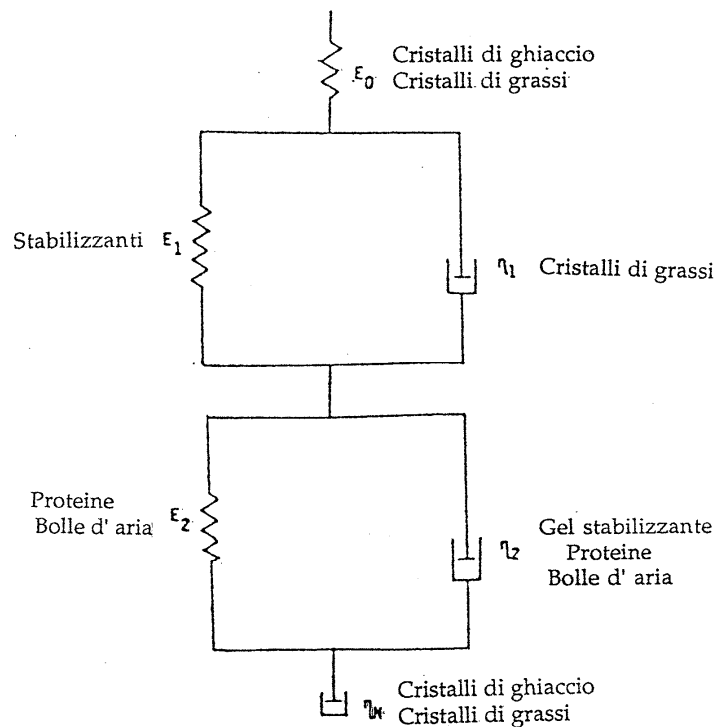
Questi possono essere messi in combinazione tra loro in un qualsiasi numero secondo schemi serie (modello di Maxwell) o parallelo (modello di Voigt). Ne risulta alla fine un modello complesso la cui risposta è la combinazione di quanto proposto.



Esistono diverse critiche su questo modo di procedere. Innanzitutto il metodo prevede di fatto una sovrapposizione degli effetti per cui effetti incrociati non sono presi in considerazione, ma ogni elemento è rappresentativo di un singolo effetto. Più grave, è

creare modelli con un numero elevato di elementi e quindi utilizzare le misure sperimentali per determinare i relativi parametri, immaginando successivamente che gli elementi siano rappresentativi di comportamenti strutturali del materiale considerato.

Con riferimento ad una tipica curva di rilassamento si possono riconoscere i seguenti comportamenti elementari: allo sforzo costante corrisponde una molla, ad un rilassamento istantaneo lo smorzatore viscoso, ad un rilassamento completo un modello di Maxwell, infine ad un rilassamento incompleto un modello con un modello di Voigt costituito da una molla ed uno smorzatore in parallelo.



Un caso emblematico è riportato per il sistema gelato in cui si immagina che cristalli di ghiaccio e di grasso siano responsabili di una certa elasticità in serie con una loro viscosità. A questi due parametri che costituiscono un modello di Maxwell si aggiungono una elasticità degli stabilizzanti in messa in parallelo sempre con una viscosità, quindi secondo un modello di Voigt, ed ancora un'altra elasticità di proteine globulari e delle celle d'aria messa in parallelo con una viscosità degli stabilizzanti. Ne risulta un modello a sei parametri abbastanza questionabile i cui valori dovrebbero essere ottenuti da una curva sforzo deformazione. Lo stesso risultato può essere ottenuto mediante una semplice tecnica numerica di correlazione di dati e sembra una forzatura

l'identificare tratti della curva sperimentale con comportamenti fisici di solo alcuni componenti l'alimento. Esistono una serie di esempi, non così drammatici come quello presentato, ma che sebbene di qualche utilità, vanno comunque intesi nell'ottica precedentemente detta. Il sempre più vasto uso di misure viscosimetriche a taglio, ha portato a proporre una notevole quantità di equazioni reologiche relative al comportamento in regime monodimensionale. Tra queste le più comuni sono:

$$\text{Legge di potenza} \quad \tau = k \left( \frac{d\gamma}{dt} \right)^n \quad (6.3.1)$$

$$\text{Modello di Bingham} \quad \tau = \tau_0 + \eta \left( \frac{d\gamma}{dt} \right) \quad (6.3.2)$$

$$\text{Modello di Herschel-Bulkeley} \quad \tau = \tau_0 + \eta \left( \frac{d\gamma}{dt} \right)^n \quad (6.3.3)$$

$$\text{Equazione di Casson} \quad \sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + k \sqrt{\left( \frac{d\gamma}{dt} \right)} \quad (6.3.4)$$

Tali relazioni vanno riviste non come modelli predittivi, ma piuttosto come particolari equazioni di correlazione di dati sperimentali. In particolare in tabella sono riportati i dati dell'indice di flusso  $n$  e dell'indice di consistenza  $k$  per una serie di alimenti liquidi.

	$n(-)$	$k \text{ (dynes s}^n \text{ cm}^2 \text{)}$
<b>Tomato puree</b>	0.55	10.80
<b>Apricot puree</b>	0.31	200
<b>Apple sauce</b>	0.64	5.0
<b>French mustard</b>	0.40	334
<b>Tomato ketchup</b>	0.28	187
<b>Guar gum, 1.5%</b>	0.16	464
<b>Xanthan gum, 1.2%</b>	0.26	39.8
<b>Sweetened condensed milk</b>	0.83	36

#### 6.4 Approccio Unificante: Flusso a Taglio Rotazionale e Oscillatorio

Per quel che riguarda gli aspetti sperimentali si cerca di ricorrere sempre più alle misure fondamentali, in pratica spesso si preferisce applicare il più semplice campo di flusso

ovvero quello di Newton. In questo caso si ottiene un legame sforzo deformazione che produce tre funzioni materiali esprimibili come:

*Viscosità Apparente*

$$\tau = \eta \left( \frac{d\gamma}{dt} \right) \tag{6.4.1}$$

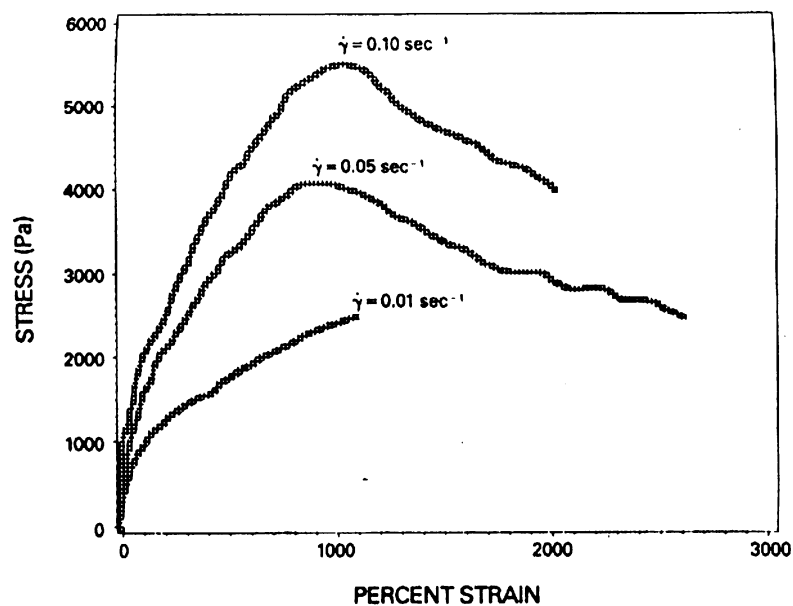
*Coefficiente Prima Differenza Sforzi Normali*

$$\tau_{11} - \tau_{22} = 2N_1 \left( \frac{d\gamma}{dt} \right)^2 \tag{6.4.2}$$

*Coefficiente Seconda Differenza Sforzi Normali*

$$\tau_{22} - \tau_{33} = 2N_2 \left( \frac{d\gamma}{dt} \right)^2 \tag{6.4.3}$$

dove  $\eta$ ,  $N_1$  e  $N_2$  sono funzioni della velocità di deformazione e caratterizzano completamente il materiale dal punto di vista reologico. La misura sperimentale può essere eseguita con opportune correzioni in un tubolare, ovvero in un sistema rotazionale sia di tipo a cilindri coassiali, sia di tipo piatto e cono, sia infine di tipo piatto e piatto. Di tutte le possibilità soltanto il cono e piatto presenta un campo di flusso uniforme oltre che con storia di deformazione costante. Le misure possono essere eseguite in un regime stazionario ovvero in transitorio, nel qual caso le predette funzioni materiali saranno funzioni anche del tempo. Spesso gli alimenti non presentano un regime stazionario, un esempio caratteristico relativo ad impasti cerealicoli è mostrato in figura.



Questa difficoltà sperimentale, legata essenzialmente alla scarsa resistenza meccanica esibita dagli alimenti, spinge ad utilizzare altre tecniche reometriche che lavorando all'equilibrio, non disturbano eccessivamente il materiale sotto prova. Si ricorre quindi a misure a taglio in oscillatorio con una ampiezza di oscillazione molto piccola. Al campo di deformazione monodimensionale periodico imposto, corrisponde un analogo campo di sforzi monodimensionale sfasato di una certa quantità:

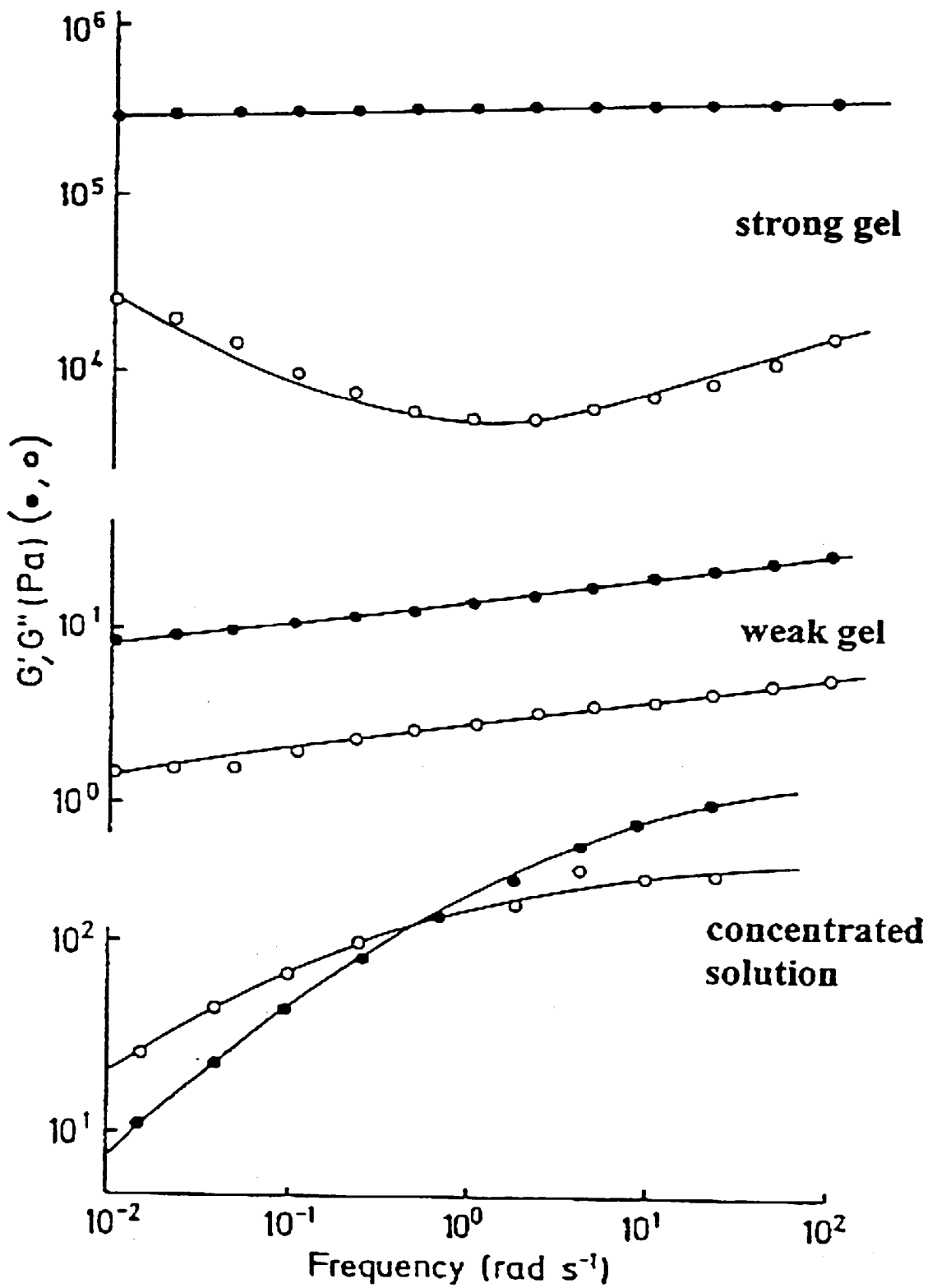
$$\gamma = \gamma_0 \cos \omega t \quad (6.4.4)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (6.4.5)$$

Da cui si ottiene:

$$\sigma = \gamma_0 (G' \cos \omega t - G'' \sin \omega t) = G' \gamma + \frac{G''}{\omega} \left( \frac{d\gamma}{dt} \right) \quad (6.4.6)$$

dove  $G'$  e  $G''$ , sono noti come modulo di accumulo e modulo dissipativo rispettivamente, e sono funzioni materiali dipendenti dalla frequenza. Essi sono rappresentativi del comportamento solido,  $G'$ , e liquido  $G''$ , come appare chiaramente dal fatto che uno è in fase con la deformazione, in accordo un comportamento tipicamente elastico, mentre l'altro è sfasato di  $90^\circ$  in accordo con un comportamento tipicamente liquido. In figura sono riportati tre tipici andamenti in funzione della forza esibita dal sistema in considerazione.



### 6.5 Approccio Unificante: Il Modello Teorico del "Weak Gel".

Le sostanze alimentari, possono essere raggruppate in un'unica classe di materiali osservando quali sono gli elementi comuni nel loro comportamento reologico macroscopico, indipendentemente dalla loro costruzione chimica. Da un punto di vista generale un alimento è approssimativamente costituito da una fase continua liquida in cui sono dispersi altri componenti.

La fase continua spesso è acquosa come ad esempio nel caso della maionese o della marmellata, oppure a base oleosa come nel caso del burro o della margarina. Gli altri componenti possono essere altri liquidi immiscibili, cristalli liquidi, fibre, lunghe molecole organiche, ecc. Sebbene sembri che tali sistemi siano molti diversi tra loro, quando essi sono soggetti ad un tipico esperimento meccanico mostrano, in un certo senso, delle inaspettate somiglianze. Ad esempio si ha spesso uno sforzo sterile ad una certa deformazione critica, una facile deformabilità, un comportamento elastico a basse deformazioni, un modulo di accumulo  $G'$  che aumenta con la frequenza mentre quello dissipativo  $G''$  mostra un plateau di valore non nullo, ed ancora  $G'$  che diminuisce aumentando la deformazione al di là della zona di comportamento lineare. Quando si raggiungono deformazioni relativamente grandi si osserva un overshoot all'inizio di un flusso a taglio, plasticità, tixotropia, orientazione della struttura fino alla filatura durante il flusso elongazionale, sineresi della fase liquida, ed infine un basso valore della resistenza meccanica se si paragonano ad altri comuni solidi. D'altra parte l'analisi strutturale di questi sistemi ha mostrato chiaramente l'esistenza di una struttura operante a livello sopramolecolare costituita da goccioline, particelle solide di diverse forme, fibre, macromolecole, micelle e lamelle, ecc. Ed è proprio l'esistenza di questa superstruttura che è responsabile del comportamento reologico simile, indipendentemente dal tipo di forze che la rendono possibile. Queste saranno rilevate solo come intensità. Si può quindi pensare ad una classe di materiali, con comportamento intermedio tra liquido e solido, in cui la superstruttura interna forma un reticolo tridimensionale che impedisce al liquido presente di fluire, mentre quest'ultimo previene il collasso del materiale in un'unica massa compatta. Tutto ciò è riassunto di seguito.



**Deformazioni Piccole** $G'$  crescente con  $\omega$  $G'' \neq 0$  $G''/G' \approx 0.1$  $G'$  decrescente con  $\gamma_0$ **Deformazioni Elevate**

Stress Overshoot in Starting shear	}	WEAK GEL MODEL
Plasticità		
Tixotropia		
Viscosità Elongazionale		
Sineresi		
Bassi Sforzi Meccanici		

Il modello teorico è quindi un reticolo dalle cui variazioni dipende il comportamento reologico. Il mezzo continuo è identificato con una serie di punti topologici rappresentativi delle giunzioni e che costituiscono l'unità reologica. I nodi sono quindi uniti da bracci con il risultato di avere un reticolo tridimensionale in tutto il mezzo continuo. Si assume che le congiunzioni si muovono come se fossero particelle e quindi si può applicare ad esse il principio di affinità della deformazione. Ciò garantisce che quanto applicato al contorno è trasferito localmente come se il sistema fosse continuo. In questo modo si riesce a scrivere un'equazione costitutiva in un continuo meccanico direttamente integrabile, ma con il vantaggio di avere introdotto delle informazioni di tipo strutturale. Alcune ulteriori ipotesi sono necessarie per scrivere l'equazione costitutiva in una forma esplicita e che riguardano:

- Caratterizzazione del comportamento dinamico dei nodi e dei bracci
- Correlazione tra il tensore degli sforzi locali ed il tensore delle deformazioni locali
- Correlazione di tutti i parametri alla concentrazione dei nodi
- Caratterizzazione del comportamento cinetico dei nodi

Le interazioni esibite dai materiali di interesse sono piuttosto deboli se paragonate ai legami chimici che si realizzano nelle strutture polimeriche, essendo essenzialmente forze di van der Waals, legami idrogeno, forze elettrostatiche. Pertanto il reticolo che si genera ha le caratteristiche di un reticolo temporaneo sensibile alla velocità di

deformazione. Il legame sforzo deformazione è suggerito direttamente dal comportamento macroscopico per cui si può ragionevolmente assumere un modello di tipo viscoelastico. Per quanto riguarda la concentrazione di nodi, altrimenti detta connettività del reticolo, bisognerà scriverne un bilancio nel tempo in termini di formazione, dipendente dalla distanza dall'equilibrio, e di una di distruzione dipendente dal campo di deformazione o sforzo applicato. Sarà quindi necessario correlare i parametri reologici a questa variabile strutturale.

La formulazione della viscoelasticità lineare riferita ad un reticolo Gaussiano, assume la seguente forma generale:

$$S_{ij}(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t') E_{ij}(t, t') dt' \quad (6.5.1)$$

dove  $S_{ij}(t)$  e  $E_{ij}(t, t')$  sono le componenti  $ij$  dello sforzo e della deformazione rispettivamente, mentre  $m(t-t')$  è la funzione memoria che dipende dalla connettività del reticolo. Se quest'ultima non cambia si può riscrivere la eq. 6.5.1 in termini di spettro dei tempi di rilassamento  $H(\lambda)$ :

$$S_{ij}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\lambda)}{\lambda} \left[ \int_{-\infty}^t \exp\left(-\frac{t-t'}{\lambda}\right) E_{ij}(t, t') dt' \right] d \ln \lambda \quad (6.5.2)$$

Il valore di  $H(\lambda)$  specifica completamente il comportamento viscoelastico di un reticolo temporaneo all'equilibrio. La sua misura può essere ottenuta attraverso le misure oscillatorie precedentemente descritte, invertendo uno dei due integrali:

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} d \ln \lambda \quad (6.5.3)$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} d \ln \lambda \quad (6.5.4)$$

La presenza di un eventuale comportamento puramente solido può essere tenuto in conto applicando la sovrapposizione degli effetti. Pertanto si può immaginare che esista un reticolo permanente caratterizzato da un modulo  $G_e$  che va semplicemente sommato al modulo del reticolo temporaneo. Ne risulta la seguente espressione generale del modulo di rilassamento per il modello weak gel all'equilibrio:

$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) d \ln \lambda \quad (6.5.5)$$

Da questo è possibile ottenere la funzione memoria che ovviamente dipende solo dal reticolo temporaneo se quello permanente è effettivamente indipendente dal tempo:

$$\frac{dG(t-t')}{dt'} = m(t-t') \quad (6.5.6)$$

Viceversa è indispensabile scrivere una equazione costitutiva anche per la funzionalità nel tempo di  $G_e$ . La conoscenza della funzione memoria consente di ricavare gli sforzi per un qualunque campo di deformazione attraverso la specificazione dell' eq. (6.5.1).

Esistono delle serie difficoltà nel valutare  $H(\lambda)$  e  $G_e$  in quanto l' inversione degli integrali nelle eq. (6.5.3-4) richiederebbe una conoscenza di un campo molto esteso di frequenze, laddove invece i dati disponibili sono sufficientemente limitati. Inoltre l'impossibilità di poter applicare la tecnica della sovrapposizione tempo-temperatura, stante la sensibilità degli alimenti a quest' ultima, non consente l'estensione dei dati sperimentali a più ampi campi di frequenza.

In questi casi si procede alla valutazione di uno spettro limitato al campo di misura mediante tecniche iterative applicate al modulo  $G''$ , quindi si procede al calcolo di una stima del modulo  $G'$  mediante il valore assunto dello spettro. La eventuale differenza è interpretabile in termini di  $G_e$  anche se questo diventa funzione della frequenza. Dal punto di vista fisico si può dire che il nuovo valore di  $G_e$  è rappresentativo sia di un reticolo effettivamente permanente, sia di uno temporaneo ma che risponde come un reticolo permanente nel campo di tempo considerato. Questo approccio è stato applicato con successo a molti alimenti. In figura è riportato un esempio relativo a sospensioni di acidi grassi.

Per tener conto della variazione di connettività come conseguenza del campo di deformazione applicato, è preferibile usare la formulazione differenziale della viscoelasticità lineare e modificarla opportunamente. In particolare si scompongono i modi di dissipare l'energia meccanica in termini finiti per cui ogni componente del tensore dello sforzo totale può essere ottenuto dalla somma di singoli contributi:

$$s(t) = \sum_{i=1}^{\infty} s_i \quad (6.5.7)$$

Ogni singolo contributo è ricavabile dall'integrazione della seguente equazione differenziale ottenuta dalla teoria della viscoelasticità lineare generalizzata:

$$\frac{s_i}{G_i} + \lambda_i \frac{\delta}{\delta t} \left( \frac{s_i}{G_i} \right) = 2 \lambda_i D \quad (6.5.8)$$

dove la derivata è quella controvariante di Oldroyd. Le relazioni tra parametro strutturale  $x_i$  e proprietà può essere variato in funzione del materiale, ma in generale per

quel che riguarda la parte elastica una proporzionalità è abbastanza ragionevole assumere:

$$\lambda_i = \lambda_{oi} \left( \frac{x_i + \alpha}{I + \alpha} \right)^b \quad (6.5.9)$$

$$G_i = G_{oi} \left( \frac{x_i + \alpha}{I + \alpha} \right) \quad (6.5.10)$$

dove il parametro “ $\alpha$ ” è una misura della densità iniziale di giunzioni, i valori con il pedice “ $o$ ” rappresentano quelli di equilibrio, mentre il valore di “ $b$ ” in alcuni casi è assunto pari a 1.4 in accordo con le teorie polimeriche. L’equazione cinetica è ottenuta assumendo una velocità di formazione di nodi proporzionale alla distanza dall’equilibrio in accordo quindi con una cinetica del primo ordine, ragionevolmente accettabile in quanto il caso è simile ad una reazione con reagente in eccesso. La velocità di distruzione si può assumere funzione dell’energia elastica, modulata da un coefficiente “ $a$ ” che grossolanamente rappresenta la dimensione di interazione. In questo senso gel forti come i polimeri fusi dovrebbero mostrare valori prossimi a 1, mentre per sistemi deboli, come gli alimenti, sono prevedibili valori decisamente più alti:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{I - x_i}{\lambda_i} - ax_i \frac{1}{\lambda_i} \sqrt{\frac{I}{2}} \operatorname{tr} \left( \frac{s_i}{G_i} \right) \quad (6.5.11)$$

Un’altra equazione cinetica proposta è la seguente che presenta, a differenza della precedente, due parametri:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{A_{cm}}{\lambda_i^{0.3}} \left[ \frac{I}{I + a \sqrt{\frac{I}{2}} \operatorname{tr} \left( \frac{s_i}{G_i} \right)} - x_i \right] \quad (6.5.12)$$

I valori di equilibrio sono ricavabili dallo spettro all’equilibrio attraverso la seguente espressione

$$G_{oi} = H_{oi} \Delta \ln \lambda_{oi} \quad (6.5.13)$$

Il modello presentato integrato quindi con il precedente comportamento all’equilibrio rappresenta una prima versione del modello “Weak Gel”. In effetti la non linearità alle alte deformazioni viene caratterizzata attraverso un troncamento dello spettro dei tempi di rilassamento, corrispondente fisicamente alla rottura definitiva di certe giunzioni e che porta ad un valore  $H(\lambda)^*$ . Bisognerebbe procedere anche alla definizione del comportamento del reticolo permanente alle alte deformazioni per poter completare il

modello proposto: ciò è ancora in fase di studio, ponendo l'attenzione sulla possibilità di incorporare direttamente nel modello un contributo plastico, e quindi applicare un tipico criterio come quello di Von Mises:

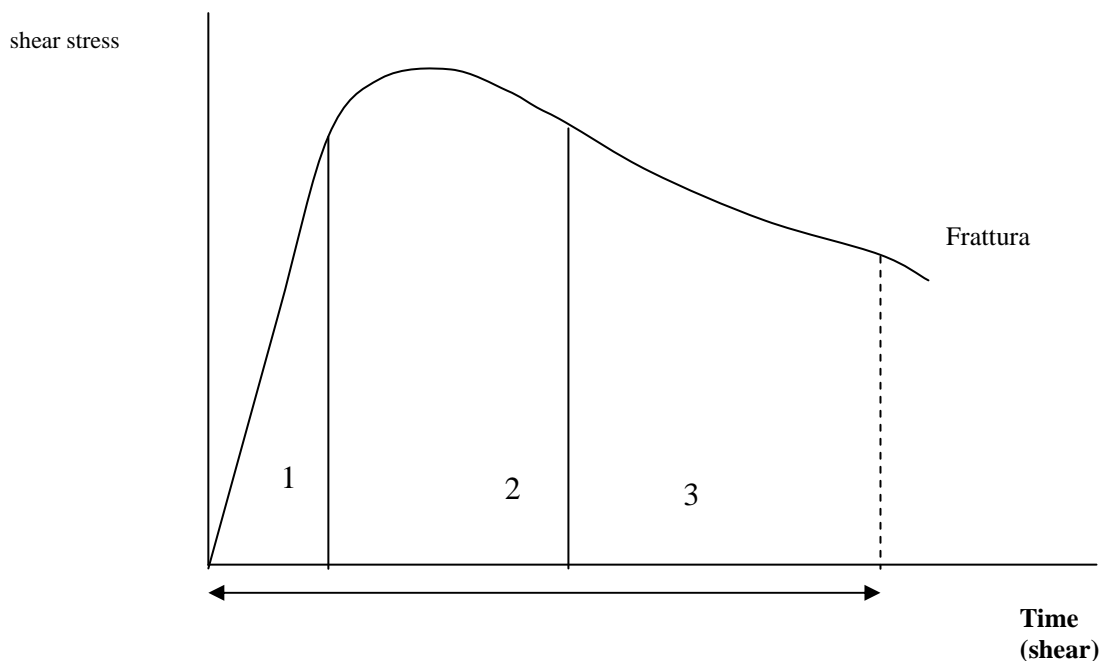
$$s(t) = \sum_{i=1}^{\infty} s_i \left[ \frac{s_i(p)}{\sqrt{\frac{1}{2} \text{tr} \left( \frac{s_i}{G_i} \right)}} + 1 \right] \quad (6.5.14)$$

In ogni caso attualmente si usano valori di  $G_e^*$ , che si presentano più piccoli di quelli di equilibrio. Il confronto tra risultati teorici e dati sperimentali, nello stesso regime cinematico, mostra come c'è reticolo sia debole, attraverso valori elevati del fattore accelerante la distruzione così come previsto, inoltre non si riesce a seguire tutta la curva a causa della rottura del materiale

## 6.6 Approccio Unificante: Conclusioni e Prospettive future

La realizzazione del legame *struttura* → *proprietà* → *funzione* è la base per lo sviluppo di un modello predittivo da poter essere usato per la progettazione sia dei prodotti sia dei processi. Per quanto riguarda il legame *struttura* → *proprietà*, bisogna osservare che l'analisi microstrutturale ha ricevuto una notevole attenzione da parte dei ricercatori con lo scopo di poter appropriatamente manipolare la struttura per produrre certe funzioni desiderate. Ciò che invece risulta ancora carente è il legame quantitativo con le proprietà in particolare con quelle reologiche. Ciò è reso particolarmente complesso dal fatto che una teoria reologica generale adatta, agli alimenti deve coprire un esteso campo di tempi, da 1 s durante la masticazione a 107 s durante la conservazione. Anche estesi sono i campi di sforzi applicati, da qualche mPa fino ai MPa che si hanno nella triturazione, e quelli della velocità di deformazione da zero a valori estremamente elevati. Infine sono diversi anche i modi di deformazione che spaziano dal semplice taglio alla elongazione. Il modello weak gel è stato ottenuto sulla base di una modifica della viscoelasticità lineare, pertanto ben si applica in campi di deformazione, non eccessivamente grandi, ma certamente il suo uso diventa sempre più complesso andando verso quelle regioni ad alti sforzi e alte velocità di deformazione, riportate come zone di non linearità. Pertanto risulta inapplicabile quando si vanno ad investigare le pur importanti proprietà di rottura/frattura o di flusso eterogeneo. Un modo di superare questa inerente difficoltà è di adottare un approccio combinato di modellazione detto "weak gel/composite solid" intendendo con ciò procedere all'integrazione tra le teorie

viscoelastiche lineari e non lineari e le teorie sviluppate nella meccanica dei polimeri e dei compositi. Infatti queste ultime sono proprio costruite per interpretare i fenomeni che avvengono alle alte deformazioni e che vengono quantificati attraverso le cosiddette proprietà ultime. Ciò consente di ottenere quella teoria reologica generale che caratterizza completamente il materiale. Per illustrare questo approccio si può considerare una tipica curva sforzo deformazione ottenuta sottoponendo il materiale ad una deformazione che varia nel tempo ad una velocità costante e misurando lo sforzo ottenuto. In pratica l'esperimento consiste nel fornire al materiale un certo ammontare di energia meccanica applicando un campo di deformazione monodimensionale per esempio a taglio o elongazionale. Parte di questa energia sarà accumulata e parte dissipata in funzione delle caratteristiche reologiche del materiale. Le principali caratteristiche, tipiche del comportamento di una sostanza alimentare sono:



- la risposta iniziale è di tipo lineare (zona 1)
- lo sforzo presenta un picco (zona 2)
- lo sforzo dopo il picco decade in maniera continua presentando in alcuni casi una vera e propria rottura (zona 3)

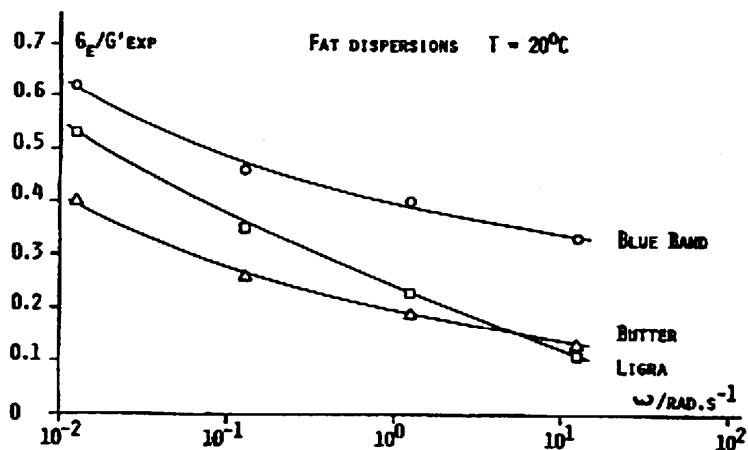
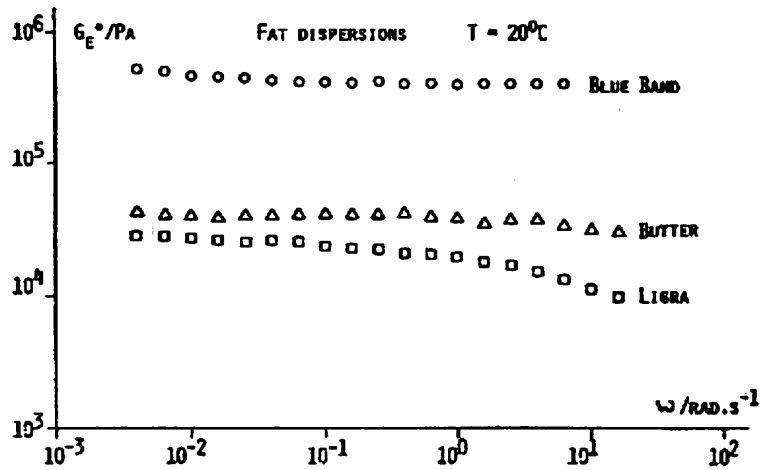
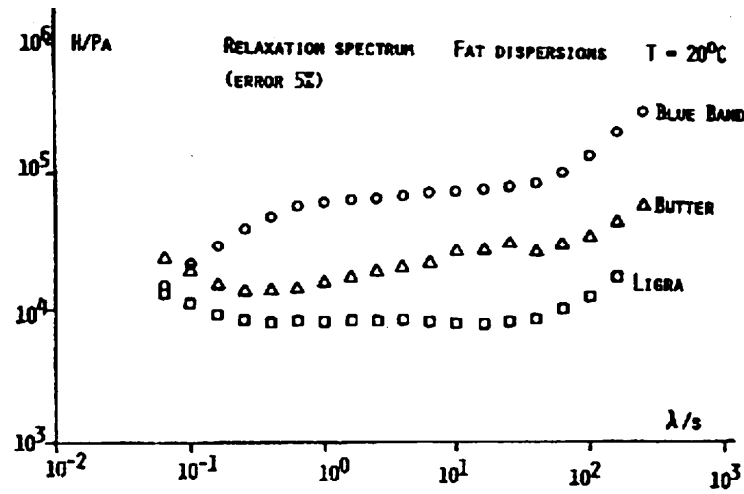
Il livello della curva dipende in generale dalla velocità di deformazione mentre la forma si presenta generalmente come quella indicata. E' quindi possibile riconoscere tre diverse zone ad ognuna delle quali corrisponde un diverso meccanismo di accumulo e

dissipazione dell'energia. Le prime due zone sono caratterizzate dal mantenimento dell'omogeneità della deformazione, ciò significa che il materiale è comunque capace di assorbire tutta l'energia fornita. Nella prima zona le deformazioni sono così piccole che il sistema può ritenersi imperturbato per cui il rapporto sforzo-deformazione rimane costante. Le proprietà esibite in questa zona sono pertanto proprietà tipicamente di equilibrio.

Viceversa nella seconda zona, che può essere più o meno estesa o addirittura totalmente assente a seconda del materiale considerato, sono presenti meccanismi di dissipazione dell'energia possibili solo a deformazioni moderatamente grandi. In questo senso si può ancora ammettere che la deformazione sia omogenea, ma la linearità tra sforzo e deformazione scompare e le proprietà misurate sono cosiddette di transizione. Infine nella zona finale si ha una situazione in cui il materiale non possiede alcun meccanismo capace di dissipare o accumulare tutta l'energia immessa, e pertanto si devono creare nuove superfici libere dove lo sforzo viene annullato. E' chiaro quindi che la deformazione diventa inhomogenea e si assiste all'insorgere di piani di slittamento, zone di frattura concentrate con presenza di cracks e crazes. In alcuni casi si può avere una vera e propria frattura del materiale oppure si ha un lento decadimento dello sforzo globale misurato. Le proprietà misurate in questa zona vengono quindi dette ultime.

La risposta reologica in un alimento è spesso una combinazione delle proprietà precedentemente dette per cui bisogna conoscerle tutte. Da un punto di vista sperimentale le prime due zone si possono caratterizzare, attraverso misure dinamiche di piccola ampiezza: la prima, e in flusso a taglio la seconda, anche se in quest'ultimo caso bisognerebbe procedere alla valutazione non solo della viscosità ma anche di un coefficiente della prima differenza degli sforzi normali. La valutazione sperimentale nella zona di inhomogenità è ancora problematica poichè tecniche quali l'impact test o similari vanno usate con molta cautela e dove è necessaria una simulazione di flusso bifasico. Dal punto di vista teorico il modello reologico temporaneo a connettività costante sovrapposto a quello permanente, ben rappresenta la prima zona, producendo le già discusse funzioni materiali  $H(\lambda)$  e  $G_e$ . La seconda zona può essere ancora rappresentata da un reticolo temporaneo di tipo Gaussiano ma a connettività variabile in accordo con una opportuna legge cinetica. Il reticolo permanente anche esso varierà in funzione del livello di deformazione applicato, quindi uno spettro di rilassamento troncato  $H(\lambda)^*$  ed una funzione  $G_e$ , possono essere di nuovo rappresentativi del

comportamento reologico del materiale. In figura sono riportati i risultati ottenuti per una sospensione di acidi grassi.



M



In definitiva le due prime zone sono interpretabili abbastanza bene da quello che può essere indicato come chiamare modello Weak Gel generalizzato.

Viceversa per quanto riguarda la terza zona allo stato attuale delle conoscenze, va solo inteso come promettente il ricorso alla teoria della laminazione dei materiali compositi, laddove il sistema è considerato come un insieme di più fasi che hanno effetti diversi sulla creazione e nucleazione dei fenomeni di frattura. In tabella sono riportate le principali caratteristiche discusse indicando anche il tipo di esperimento reologico empirico attualmente in uso.

<b>Zona 1</b>	<b>Zona 2</b>	<b>Zona 3</b>
Piccole Deformazioni Omogenee	Moderate Deformazioni Omogenee	Grandi Deformazioni Omogenee
Viscoelasticità e Viscoplasticità Lineare	Viscoelasticità e Viscoplasticità non Lineare	Teoria delle Sospensioni e dei Composti
Proprietà di Equilibrio	Proprietà di Transizione	Proprietà Ultime
Flusso Monofasico	Flusso Monofasico	Flusso Bifasico
Reticolo a Connessione Costante	Reticolo a Connessione Variabile	Piani di Slittamento, Cracks, crazes
Misure Dinamiche	Misure Dinamiche e in Shear	Misure Meccaniche
$H(\lambda)$ e $G_e$	$H(\lambda)^*$ , $G_e^*$ e $\eta$	Moduli di Impianto, Flessione
-----	Penetrometro	Pencil Test