

# REVISIÓN

## Naturaleza fractal en redes de cristales de grasas

Por C. Gómez Herrera

Instituto de la Grasa (CSIC). Apartado 1078. Sevilla

### RESUMEN

#### Naturaleza fractal en redes de cristales de grasas.

La determinación de las características mecánicas y reológicas de ciertas grasas plásticas requiere conocimientos detallados sobre las microestructuras de los agregados que forman la red de cristales grasos. El estudio de la naturaleza fractal de estas microestructuras resulta útil para su caracterización.

Este artículo de información se inicia con descripciones de la dimensión fractal y de la "autosimilitud estadística". A continuación se describe el cálculo de la dimensión fractal mediante ecuaciones que relacionan la fracción en volumen de grasa sólida con el módulo de recuperación ( $G'$ ) dentro de un comportamiento viscoelástico lineal.

Se destaca la influencia que la interesterificación ejerce sobre la dimensión fractal de una mezcla de grasa láctea y aceite de canola (que pasa de 2,64 a 2,15). Esta influencia no se presenta en mezclas sin grasa láctea.

Se insiste sobre la necesidad de incrementar las investigaciones sobre la relación entre reología y estructura fractal en grasas plásticas.

**PALABRAS-CLAVE:** *Dimensión fractal - Estructura fractal con autosimilitud estadística - Fracción en volumen de grasa sólida - Grasa plástica - Interesterificación - Módulo de recuperación viscoelástico  $G'$ .*

### SUMMARY

#### Fractal nature in fat crystal networks.

The determination of the mechanical and rheological characteristics of several plastic fats requires a detailed understanding of the microstructure of the fat crystal network aggregates. The fractal approach is useful for the characterization of this microstructure.

This review begins with information on fractality and statistical self-similar structure. Estimations for fractal dimension by means of equations relating the volume fraction of solid fat to shear elastic modulus  $G'$  in linear region are described.

The influence of interesterification on fractal dimension decrease (from 2,64 to 2,15) for butterfat-canola oil blends is notable. This influence is not significant for fat blends without butterfat.

The need for an increase in research concerning the relationship between fractality and rheology in plastic fats is emphasized.

**KEY-WORDS:** *Fractal dimension - Interesterification - Plastic fat - Shear elastic modulus  $G'$  - Statistic self-similar fractal structure - Volume fraction of solid fat.*

## 1. INTRODUCCIÓN

La formación de una red macroscópica de agregados de partículas de grasas cristalizadas presenta

una importancia clave para la fabricación de grasas plásticas, pues les facilita firmeza y propiedades de sólidos viscoelásticos, muy adecuadas para sus utilidades prácticas.

Durante la cristalización que se produce al irse enfriando ciertas grasas fundidas, se van estableciendo diversos niveles estructurales. El crecimiento de una red de cristales de grasas puede describirse teóricamente en términos generales de la siguiente forma:

A - A partir de la masa fundida, las moléculas de triacilglicerol, con dimensiones del orden de 4 nm, mediante un proceso limitado por transferencias de calor y de masa, forman cristales en un estado polimórfico determinado ( $\alpha$ ,  $\beta'$ ,  $\beta$ ), cuyos tamaños pertenecen a un nivel submicrométrico.

B - Estos cristales se van reuniendo en flóculos microestructurales con tamaños comprendidos entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ .

C - Los flóculos, con formas más o menos esféricas, establecen entre sí contactos directos que los mantienen en posiciones relativamente fijas. Esto conduce principalmente a sartas de flóculos, lineales y ramificadas, con forma de agregados microestructurales (clusters) de estructura abierta y tamaños comprendidos entre 50  $\mu\text{m}$  y 140  $\mu\text{m}$ . Si se mantienen las condiciones de la agregación, el número de flóculos en un agregado va subiendo hasta que se alcanza un cierto tamaño.

D - Los flóculos y los agregados microestructurales se desplazan en el interior de la fase oleosa líquida continua por movimiento browniano. Los flóculos no se unen directamente a los agregados ya formados; pero estos últimos se van asociando entre sí para formar agregados de mayor tamaño.

Este proceso se repite hasta que el volumen total de la grasa solidificada está formado por una red de agregados en cuyo interior se encuentra la fase oleosa líquida continua. En esta situación, la descripción cuantitativa de una red de cristales grasos resulta difícil.

Ni la composición química de los triacilglicerol, ni la forma polimórfica de los cristales que forman, ni las características de fusión determinadas por calorimetría diferencial de barrido, ni la fracción en volu-

men de grasas sólidas, determinan bien las propiedades mecánicas y reológicas de ciertas grasas plásticas. Para esta determinación resulta necesario conocer detalles sobre la microestructura de los agregados que forman la red. La geometría de fractales está resultando muy útil para caracterizar en ocasiones esta estructura.

El Diccionario de la Real Academia Española define el fractal como "figura plana o espacial, compuesta de infinitos elementos, que tiene la propiedad de que su aspecto y distribución estadística no cambian cualquiera que sea la escala con que se observe".

La geometría de fractales, propuesta por el matemático francés Benoit Mandelbrot (1975), es una forma de cuantificar objetos naturales con una estructura geométrica compleja, para los que no es aplicable la geometría clásica de Euclides.

## 2. FORMACIÓN TEÓRICA DE UN FRACTAL DE GRASA SÓLIDA

La comprensión del carácter fractal de ciertas grasas sólidas se facilita mucho considerando un ejemplo teórico de formación de una red cristalina de grasa por enfriamiento de una mezcla líquida de triacilglicerol extendida con espesor uniforme y muy pequeño sobre una superficie plana horizontal a la que no moja.

Primera etapa - Los cristales de triacilglicerol, formados según el proceso descrito anteriormente, se van reuniendo en flóculos microestructurales en forma de discos, designados en lo sucesivo como "microdiscos".

En los cuatro esquemas inscritos en circunferencias de la Figura 1 todos los microdiscos tienen un mismo radio "a", del orden de algunos micrómetros.

Etapas superiores - Cada microdisco dispone de cuatro puntos de enlace para otros microdiscos iguales, situados en los extremos de dos diámetros perpendiculares entre sí. La saturación de los cuatro enlaces de un microdisco conduce al agregado (cluster) de primer orden. En cada uno de estos agregados, representado en el esquema inscrito en la circunferencia más pequeña de la Figura 1, hay  $N_1 = 5$  microdiscos. El valor del radio de esta circunferencia es " $R_1 = 3a$ ". Se denomina "nivel de escala" al cociente " $L_1 = R_1 / a = 3$ ".

Etapas superiores - Cada agregado de primer orden no enlaza directamente con un microdisco aislado, pero tiene cuatro puntos de enlace con otros agregados de primer orden, situados en los puntos de contacto del agregado con la circunferencia de radio  $R_1$ . La saturación de los cuatro enlaces de un agregado de primer orden con otros cuatro agregados iguales conduce al agregado de segundo orden, representado en el esquema inscrito en la circunferencia de radio  $R_2 = 9a$  de la Figura 1.

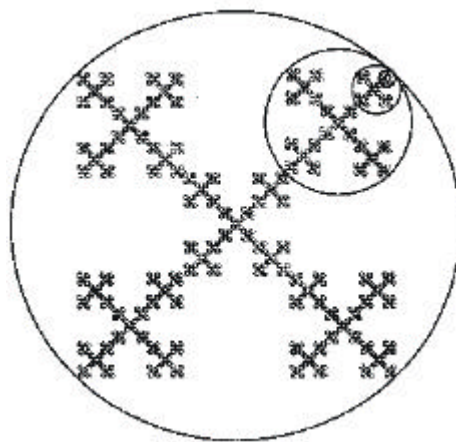


Figura 1

Estructura fractal con autosimilitud perfecta. En un espacio bidimensional contiene esquemas para agregados de microdiscos a cuatro niveles de escala: 3, 9, 27 y 81. Los esquemas para los tres niveles superiores presentan forma de cruz griega trebolada. Dimensión fractal  $D = 1,465$ .

En cada uno de los agregados hay  $N_2 = 25$  microdiscos. El "nivel de escala" de estos agregados es " $L_2 = R_2 / a = 9$ ".

Etapas superiores - Consideraciones iguales a las anteriores, confirmadas por observación de la Figura 1, indican que los agregados de tercer orden presentan un "nivel de escala"  $L_3 = 27$  y contienen 125 microdiscos; que los agregados de cuarto orden con "nivel de escala"  $L_4 = 81$  contienen 625 microdiscos, y así sucesivamente.

Puede observarse fácilmente que todos los agregados de orden superior al primero presentan forma de cruz griega trebolada, cualquiera que sea su "nivel de escala".

El proceso de cristalización prosigue hasta que toda la grasa solidificada forma una red continua de agregados. Para cualquier "nivel de escala", el cociente

$$D = \log N_i / \log L_i$$

denominado "dimensión fractal" del sistema es 1,465.

Siempre debe tenerse en cuenta que la definición de "D" es solamente una *relación de escalas*, no una ecuación.

En el caso de un sistema espacial tridimensional, siendo los elementos estructurales microesferas de radio "a" y seis los puntos de enlace de cada microesfera situados en los extremos de tres ejes perpendiculares entre sí, para los niveles de escala  $L_i = 3; 9; 27; 81; \dots$ , los números de microesferas que forman los distintos agregados, inscritos en las superficies esféricas de radios " $3a$ ", " $9a$ ", " $27a$ ", " $81a$ ", ..., serán respectivamente  $N_i = 7; 49; 343; 2.401; \dots$

En este sistema la dimensión fractal resulta valer

$$D = \log N_i / \log L_i = 1,77$$

Interesa destacar que, para un sistema con una dimensión fractal constante, la fracción en volumen de microesferas disminuye al ir aumentando el "nivel de escala".

### 3. SISTEMAS CON "AUTOSIMILITUD ESTADÍSTICA"

Cuando se trata de geles coloidales o de sistemas equiparables a los mismos, el concepto de "fractalidad" tiene que modificarse; en lugar del término "autosimilitud" debe emplearse el término "autosimilitud estadística" o "autosimilitud media", pues los objetos fractales, formados por agregados de flóculos de partículas más pequeñas solamente son similares desde un punto de vista medio o estadístico.

Para el caso teórico de la red obtenida por enfriamiento de una mezcla líquida de triacilglicerolos extendida con espesor uniforme y muy pequeño sobre una superficie plana horizontal que no se moja, puede caracterizarse la dimensión fractal de un sistema con "autosimilitud estadística", tal como el representado en la Figura 2.

Esta figura está formada por agregados de microdiscos en forma de sartas lineales y ramificadas, más o menos abiertas, cuyos agregados de primer orden están formados generalmente por cinco microdiscos. La función que relaciona un radio "r" con el número de microdiscos "<M>" presentes dentro de un círculo con este radio puede expresarse como

$$\log \langle M \rangle \sim D \log r$$

donde "D" es la dimensión fractal del sistema y el símbolo "~" indica "aproximadamente proporcional a".

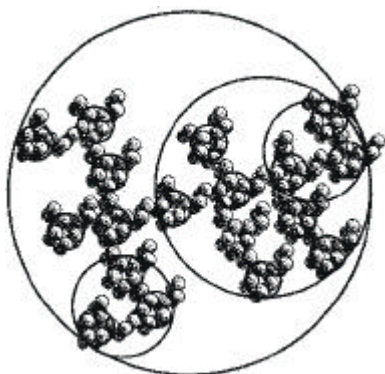


Figura 2

Estructura fractal con autosimilitud estadística, análoga a la de un fragmento de red de cristales de grasas.

La dimensión fractal se calcula a partir de los números de microdiscos contenidos en círculos con centros situados en determinados puntos. Los niveles de escala medios se estiman en 3, 8, 17 y 28. Dimensión fractal entre 1,44 y 1,50.

El valor medio de "D" puede situarse en  $1,48 \pm 0,02$ . En los diversos casos estudiados los valores medios de "D" suelen ser del orden de 1,5.

Con frecuencia la expresión anterior se hace más exacta si se admite que

$$\log \langle M \rangle \approx \log C + D \log r$$

con un valor de C próximo a la unidad.

En un sistema formado por una estructura espacial tridimensional de sartas de microesferas del mismo radio, puede aplicarse la misma expresión anterior, siendo "<M>" el número de microesferas situadas en el interior de una esfera de radio "r". Su dimensión fractal puede alcanzar valores bastante superiores a 2.

La geometría fractal con "autosimilitud estadística" se aplica a sistemas naturales, tales como árboles, nubes, líneas costeras, conjuntos de estrellas en la Vía Láctea, así como en agrupaciones de partículas en un coloide (Shih, 1990). Pueden obtenerse informaciones muy valiosas sobre un sistema a partir de la determinación de la dimensión fractal del mismo.

### 4. DIMENSIONES FRACTALES EN GRASAS

De los resultados de numerosas investigaciones, así como de la observación de microfotografías, obtenidas con luz polarizada, de elementos microestructurales en sebo, manteca de cacao, aceite de palma y grasa de leche (Narine, 2002). así como de interesterificados de mezclas de aceites de palma y de soja (Marangoni, 1999 a), se deduce fácilmente que muchas grasas plásticas deben presentar fractalidad a causa de su "autosimilitud estadística".

La dimensión fractal de una grasa puede determinarse por diversos métodos, tales como observaciones en microscopio de luz polarizada y análisis de imagen de la red grasa "in situ" (Narine, 2002).

Interesa destacar los estudios efectuados sobre mezclas de 0,5 % en peso de triestearato de glicerol con aceite de oliva. Esta mezcla presenta una dimensión fractal de 1,7 determinada por dispersión luminosa. Esta dimensión crece con el tiempo hasta un valor de 2,0, demostrando que la estructura se hace más compacta al envejecer. La agitación no afecta significativamente la estructura del agregado (Vreeker, 1992).

### 5. DIMENSIÓN FRACTAL Y REOLOGÍA DE GRASAS

Un método usado frecuentemente para establecer la dimensional fractal de una grasa sólida consiste en establecer una relación entre el módulo de recuperación "G'" determinado dentro del comportamiento viscoelástico lineal y la fracción en volumen

de grasa sólida " $\Phi$ " (Toro-Vázquez, 2002) (Narine, 1999) (Marangoni, 2001) (Vreeker, 1992).

Esta relación suele ser del tipo

$$\log G' = \log C + m \log \Phi$$

donde "C" es una constante que no depende de " $\Phi$ ", sino de las propiedades mecánicas de los elementos microestructurales y de los agregados que forman la red cristalina tridimensional.

La relación entre el valor de "m" y la dimensión fractal depende del mecanismo de formación de la estructura de "autosimilitud estadística".

Cuando " $\Phi$ " es grande, la relación entre "m" y la dimensional fractal "D" para un sistema tridimensional suele ser

$$m = 1 / (3 - D)$$

La Tabla I contiene datos comparativos sobre los resultados obtenidos por este método y por el método basado en datos de un análisis de imagen de la red de grasa (Narine, 2002).

La dimensión fractal de la mezcla de grasa láctea y aceite de canola sin interesterificar es  $D = 2,46$ . Si esta mezcla se interesterifica químicamente, se obtiene  $D = 2,15$ . Este cambio importante en la "estructura" de la red de cristales causa un gran descenso en la dureza medida por penetrometría de cono (Marangoni, 1996) (Marangoni, 1999 b) (Rousseau, 2002).

Por el contrario, en las mezclas de aceites de palma y de soja, así como en las mezclas de manteca de cerdo y aceite de canola, la dimensión fractal, del orden de 2,8, no varía significativamente con la interesterificación química (Marangoni, 1999 a).

Cuando el volumen de grasa sólida es pequeño, la relación entre "m" y "D" es

$$m = (3 + x) / (3 - D)$$

Tabla I  
Comparación entre dimensiones fractales calculadas por reología y dimensiones fractales calculadas por análisis de imagen

Muestra a 5°C	D por reología	D por análisis de imagen
Manteca de cacao	2,37 ± 4,0 %	2,31 ± 1,7 %
Grasa láctea	2,01 ± 15,7 %	2,02 ± 1,2 %
Aceite de palma	2,82 ± 0,6 %	2,82 ± 0,6 %
Manteca de cerdo	2,88 ± 0,5 %	2,86 ± 0,6 %

La determinación de "x" no tiene todavía un método libre de dificultades. En muchos casos se aconseja usar como referencia el valor de "m" en lugar de "D" (Marangoni, 1999 a).

## 6. CONCLUSIÓN

Según lo indicado anteriormente y la gran cantidad de artículos publicados sobre este tema, parece evidente que la dimensión fractal, al describir la distribución espacial de los elementos microestructurales dentro de los agregados de la red cristalina en ciertos tipos de grasas plásticas, así como una relación entre el comportamiento reológico y el porcentaje de grasa cristalizada, puede contribuir a elaborar modelos de gran interés práctico en la planificación de las condiciones de procesamiento para obtener los comportamientos reológicos deseados, por ejemplo, en margarinas, cosméticos y otros productos que se aplican y extienden superficialmente.

Conviene advertir, no obstante, que una década de investigaciones sobre dimensiones fractales en grasas es un periodo de tiempo insuficiente para poder establecer conclusiones concretas sobre todos los aspectos teóricos y prácticos relacionados con el significado físico, aspectos reológicos y aplicaciones prácticas de la fractalidad en grasas sólidas (Wals-tra, 2003).

## BIBLIOGRAFÍA

- Marangoni, A.G. y Rousseau, D. (1996). Plastic Fat Rheology Is Governed by the Fractal Nature of the Fat Crystal Network: Interesterification Decreases the Fractal Dimension of Butterfat-Canola Oil Blends. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73**, 991-994.
- Marangoni, A.G. y Rousseau, D. (1999 a). Plastic Fat Rheology Is Governed by Fractal Nature of the Fat Crystal Network and by Crystal Habit, en *Physical Properties of Fats, Oils, and Emulsifiers*, p. 96-111. Widlak, N. (Ed.) AOCS Press, Champaign.
- Marangoni, A.G. y Rousseau, D. (1999 b). The Influence of Chemical Interesterification on the Physicochemical Properties of Complex Fat Systems. 3. Rheology and Fractality of the Fat Crystal Network. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **76**, 1633-1636.
- Marangoni, A.G. y Narine, S.S. (2001). Elasticity of Fractal Aggregates Networks: Mechanical Arguments, en *Crystallization and Solidification Properties of Lipids*, p. 153-159. Widlak, N, Hartel, R. and Narine, S.S. (Eds.). AOCS Press, Champaign.
- Narine, S.S. y Marangoni, A.G. (1999). Fractal Nature of Crystal Fat Networks. *Phys. Rev. E* **59**, 1908-1920.
- Narine, S.S. y Marangoni, A.G. (2002). Structure and Mechanical Properties of Fat Crystal Networks, en *Physical Properties of Lipids*, p. 63-83. A.G. Marangoni, S.S. Narine (Eds.) Marcel Dekker, Inc., New York.
- Rousseau, D. y Marangoni, A.G. (2002). The Effects of Interesterification on the Physical Properties of Fats, en *Physical Properties of Lipids*, p. 517-519. A.G. Marangoni, S.S. Narine (Eds.) Marcel Dekker, Inc., New York.

- Shih, W.H., Shih, W.Y., Kim, S.I., Liu, J. y Aksay, I.A. (1990). Scaling Behavior of the Elastic Properties of Colloidal Gels. *Phys. Rev. A*, **42**, 4772-4779.
- Toro-Vázquez, J.F., Dilbido-Alvarado, E., Charó-Alonso M., Herrera-Coronado, V., y Gómez-Aldapa, C.A. (2002). The Avrami Index and the Fractal Dimension in Vegetable Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **79**, 855-866.
- Vreeker, R., Hoekstra, L.L., den Boer, D.C. y Agterof, W.G.M. (1992). The Fractal Nature of Fat Crystal Networks. *Colloids, Surf.*, **65**, 185-189.
- Walstra, P. (2003). *Physical Chemistry of Foods*. 739-745. Marcel Dekker, Inc. New York.

Recibido: Junio 2003  
Aceptado: Julio 2003