

CRISTALES EN LOS ALIMENTOS

“Los fenómenos relacionados con la cristalización son esenciales para obtener el producto con las propiedades deseadas”.

**POR MIGUEL ÁNGEL CUEVAS-DIARTE,
LAURA BAYÉS-GARCÍA
Y TERESA CALVET**

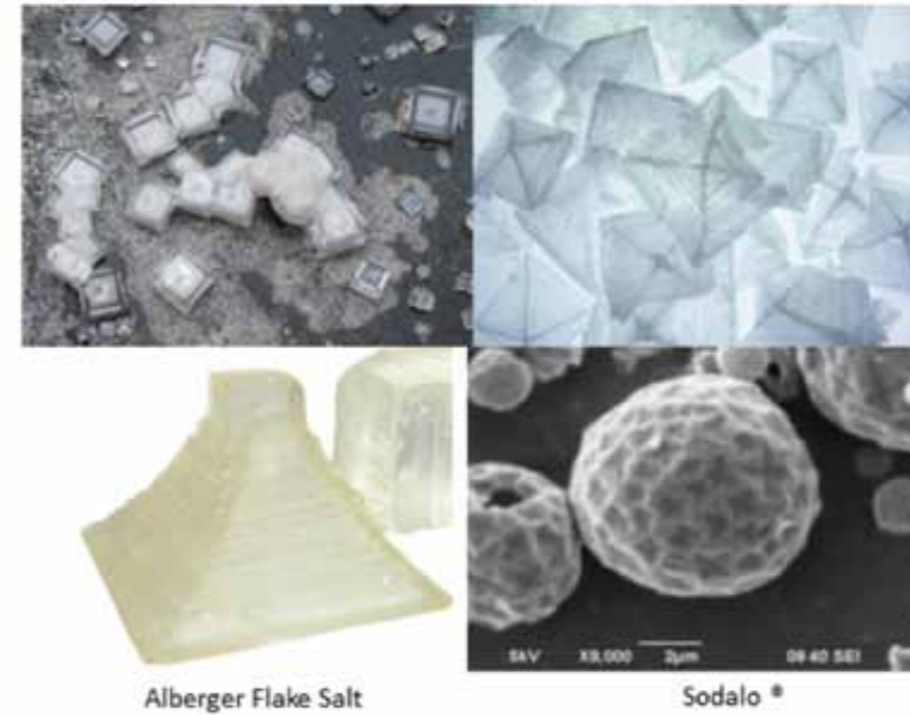
Cristales en los alimentos

La Asamblea General de las Naciones Unidas, en su sesión de 15 de junio de 2012, declaró 2014 como Año Internacional de la Cristalografía. La Unión Internacional de Cristalografía y las sociedades que de ella dependen estableció un amplio y ambicioso programa de actividades que se desarrollaron por todo el mundo para divulgar la Cristalografía y sus aplicaciones.

En este contexto este artículo pretende acercar al lector a la Cristalografía de los alimentos, o como mínimo de algunos de ellos. No siempre somos conscientes de la importancia de los cristales en nuestra alimentación y del esfuerzo científico y tecnológico que hay detrás.

LA SAL COMÚN

Cuando se trata de relacionar los cristales con los alimentos resulta inmediato pensar en la sal común y en el azúcar. A todos nos consta que son dos alimentos cristalizados. A simple vista diremos que en ambos casos se trata de una sustancia en polvo. Pero si miramos algunos granos con ayuda de una lupa, veremos que se trata de cristales, en el caso de la sal cubos más o menos perfectos. Si los observamos al microscopio los podremos ver con mucho más detalle y si realizamos una difracción de rayos X obtendremos un diagrama típico de una sustancia ordenada (cristalina) a partir del cual podremos determinar la posición de los átomos o iones en el espacio. La estructura cristalina del cloruro sódico fue confirmada por William Henry Bragg (1862-1942) y William Lawrence Bragg en 1913 en uno de los trabajos pioneros en la difracción de rayos X por los cristales¹. Las distancias entre



Diferentes morfologías de la sal común.

Imágenes cedidas por el autor.



Logo del Año Internacional de la Cristalografía.

sodios y cloros son del orden del Angstrom (Å). Recuerden, un metro son diez mil millones de Angstroms. Estamos hablando de una realidad inalcanzable al ojo humano.

¿Y qué importancia tiene todo esto en cuanto a la sal común como alimento? Pues mucha. Resulta que en los cristales la morfología o forma externa es un reflejo de la estructura interna y de su simetría. Por eso vemos a la lupa cubos, porque la estructura interna es cúbica, está formada por millones de cubos de sodio y cloro de algún Angstrom de arista. Estamos habituados a comernos estos diminutos cubos de sal aderezando las ensaladas, carnes o pescados y nos produce placer siempre y cuando no suframos algún problema médico que nos lo impida. La humanidad lo ha hecho desde tiempos muy remotos y la sal común ha sido en muchas ocasiones centro de un comercio muy prospero e incluso motivo de guerras por su posesión.

Pero desde hace un cierto tiempo los grandes cocineros nos hablan de otros tipos de sal que parecen incrementar las sensaciones organolépticas y en los supermercados encontramos una oferta variada de diferentes productos. Se trata siempre de sal común, pero en algunos casos con algunos componentes adicionales y en otros con una variación de la morfología externa de los cristales. La "flor de sal" por ejemplo, tiene una morfología en forma de láminas de cristales más grandes que los que forman la sal común. Cristaliza en la superficie del agua de mar de las salinas, formando una fina capa de diminutos cristales y se recoge manualmente utilizando unas pértigas provistas de una fina malla en su extremo. Se dice que su sabor es menos salado que el de la sal común, no se apelmaza, es suave al paladar y se utiliza siempre vertiéndola en la última fase del emplatado, justo antes de servirse, ya que suele disolverse fácilmente con los jugos de los alimentos.

Cristales en los alimentos

Por otra parte, aunque a un precio más alto, se utiliza también la sal Maldon. Wikipedia explica que procede del estuario del río Blackwater, en el municipio de Maldon, en el condado de Essex (Inglaterra). Suele formar unos cristales suaves en forma de escamas (a veces se la denomina *escamas de sal* por esta razón) ideales para emplear en los asados de carne (al salir de la parrilla y justo antes de servir). Para su recolección es necesario que existan unas condiciones climatológicas especiales y su obtención es laboriosa. Durante las épocas de tiempo seco, la hierba y la tierra de las marismas que bordean el estuario del río Blackwater se cubren de una fina capa de sal marina. Las grandes mareas de primavera inundan las marismas arrastrando hacia el río aguas con un alto contenido salino, lo que convierte el río Blackwater al final de su recorrido en uno de los más salados de Inglaterra. Esa agua, que se bombea desde el centro del cauce del río, es el origen de la sal de Maldon. La salmuera extraída del río se

deja decantar primero en grandes contenedores metálicos, donde se procede a su filtrado. Luego es conducida hasta las llamadas "sartenes de evaporación", unos grandes recipientes cuadrados de poca altura donde se calienta la salmuera hasta el punto de ebullición. La cocción aumenta la salinidad mediante evaporación del agua, formándose poco a poco los cristales de sal en la superficie. Se mantiene el hervor durante 15 o 16 horas, hasta completa evaporación del agua.

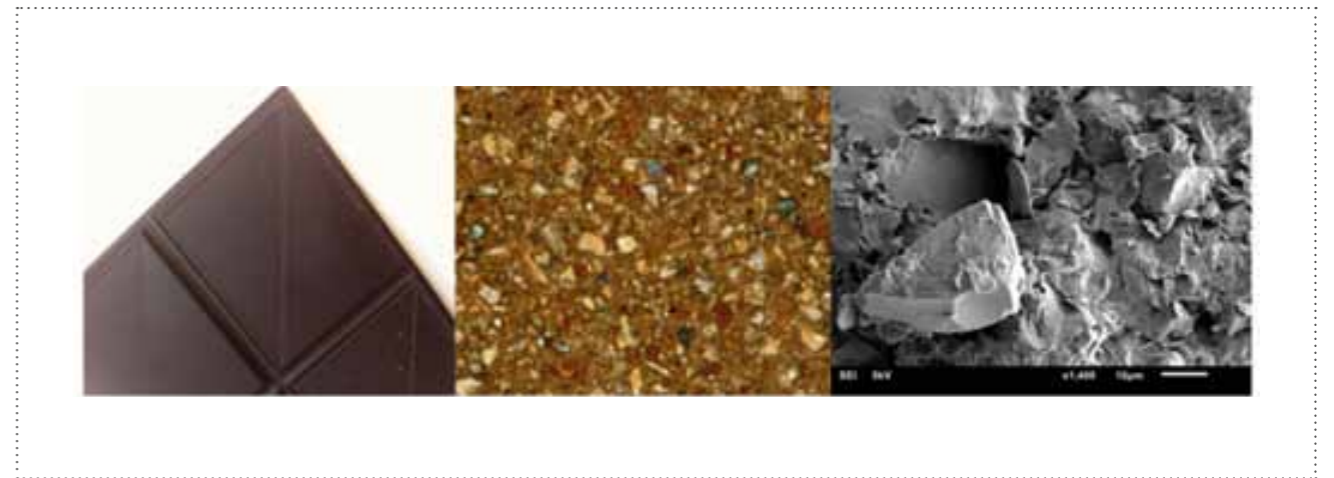
Otros tipos de sal son más exóticos y provienen de lugares lejanos como la sal mineral negra o Sanchal que se encuentra en la India. Se trata de una sal de color gris rosado. Su coloración se debe a la presencia de una pequeña proporción de minerales ferruginosos. No es excesivamente salada y posee un sabor sulfuroso particular.

En Internet podemos encontrar empresas que comercializan sal común con otros tipos de morfología: por ejemplo en pirámides o en esferas huecas²⁻³.

Hay que tener en cuenta que la sal común se utiliza en una variedad inmensa de alimentos: aperitivos, embutidos, frutos secos, bollería, bombones, etc. ¿A qué viene ese interés en la diversificación de la morfología de la sal? Pues parece ser que se trata de evitar el consumo excesivo de sal para prevenir problemas de salud. Ingerir partículas de sal con una mayor superficie puede aportarnos el gusto salado sin necesidad de consumir la cantidad que requeriría la utilización de la sal tradicional. Ya ven que la Cristalografía puede ayudar a mejorar nuestra salud no tan solo con los fármacos.

“La Cristalografía puede ayudar a mejorar nuestra salud no tan solo con los fármacos”.

en.wikipedia.org



EL CHOCOLATE

La materia prima del chocolate es el cacao, cuyo nombre genérico es *Teobroma* que significa "alimento de los dioses". Muchos somos los adictos al chocolate. Sus propiedades beneficiosas varían según los autores pero, sin duda, el chocolate es objeto de interés desde muchos puntos de vista y mueve cantidades enormes de dinero alrededor del mundo.

Originario de América, donde era utilizado incluso como moneda de cambio, procede del fruto de un árbol imposible de cultivar en Europa, por lo que fue importado en forma de grano, originando un activo comercio de cacao que generó importantes beneficios. Hasta llegar a las formas que consumimos actualmente, inicialmente era una bebida amarga, reservada fundamentalmente a la aristocracia, que se obtenía por disolución del cacao en agua añadiéndole algunas especias.

El chocolate se trata, básicamente, de una mezcla de pasta de cacao (cacao en polvo y manteca de cacao), azúcar y otros aditivos, en función del chocolate que queramos obtener. Cuando el etiquetado de una tableta de chocolate nos indica que contiene un 70% de cacao, éste se refiere al porcentaje de pasta

Chocolate visto macroscópicamente, al microscopio óptico y al microscopio electrónico.

Imagen cedida por el autor.

de cacao (constituida por manteca de cacao y cacao en polvo) y manteca de cacao adicional. De este modo, un chocolate de estas características contendrá aproximadamente un 60% de pasta de cacao y un 10% de manteca de cacao adicional, que constituyen el 70% que se especifica en el envase. El 30% restante es azúcar. Así mismo, se entiende que un chocolate con leche contenga menos pasta de cacao y, por tanto, menos cacao en polvo. En cambio, en un chocolate blanco no encontraremos pasta de cacao y su composición aproximada será de un 30% de manteca de cacao, un 25% de leche en polvo y un 45% de azúcar.

La manteca de cacao es una suspensión de partículas sólidas estables (cristales) de grasa en aceite. La proporción de partículas sólidas proporciona una textura frágil por debajo de 20°C, y pasa a ser blanda cuando se aumenta la temperatura para ser totalmente fluida cuando funde completamente (45-50°C). Estos cristales son de triglicéridos, también de-



“Cuando la manteca de cacao se enfría, los triglicéridos que contiene pueden cristalizar de diferentes formas en función de la temperatura y de la velocidad de enfriamiento”.

nominados triacilgliceroles, que son componentes mayoritarios, así mismo, de otros aceites y grasas alimentarias.

¿Dónde están los cristales en el chocolate? La escala de observación es importante. Como muestra la figura, una tableta de chocolate, a simple vista parece totalmente lisa, brillante y homogénea. Si hacemos un corte y la observamos al microscopio, nos aparecen diferentes componentes, una base que lo llena todo donde están insertados los cristales de azúcar y de triglicéridos que resaltan por sus colores cuando se observan entre niches cruzados. Para verlos mejor deberemos utilizar un microscopio electrónico en donde los cristales aparecen con todo su esplendor. Parece magia. Hemos hecho un viaje ampliando cada vez la escala de observación.

Las moléculas de los triglicéridos son bastante complejas. Consisten en una estructura de glicerol esterificado con tres ácidos grasos. La diversidad de ácidos grasos existentes y la posibilidad de que estos ocupen distintas posiciones en el grupo glicerol, da como consecuencia una gran variedad de triglicéridos. La nomenclatura que se utiliza para designar e identificar los triglicéridos se basa en la secuencia de ácidos grasos que los forman. Por ejemplo, el triglicérido POS es el que contiene ácido palmítico (P), ácido oleico (O) y ácido esteárico (S). Los triglicéridos presentes en la manteca de cacao son numerosos, pero mayoritariamente (entre el 85 y el 95%) se trata de tres que forman una mezcla eutéctica de POS, SOS y POP. Esta mezcla está formada por un 34% de ácido oleico, un 36% de ácido esteárico, y un 25% de ácido palmítico⁴. Esta proporción puede variar dependiendo, entre otros factores, de la variedad y origen geográfico del cacao.

Cuando la manteca de cacao se enfría, los triglicéridos que contiene pueden cristalizar de diferentes formas en función de la temperatura y de la velocidad de enfriamiento. Este es un fenómeno bien conocido en Cristalografía, denominado polimorfismo, según el cual una sustancia química, sin cambiar de composición, puede cristalizar en diferentes formas cristalinas por efecto de agentes como la presión o la

temperatura; cada una de ellas con propiedades más o menos diferentes, de gran importancia no tan solo en el cacao sino también en la industria farmacéutica por ejemplo.

El caso del chocolate es bastante complejo. De hecho, son seis las formas posibles de la manteca de cacao. Es importante seleccionar la forma polimórfica adecuada para obtener las propiedades físicas y texturales deseadas por el consumidor en el producto alimentario final. Como ejemplo, cabe destacar el caso de la margarina, en la cual se requiere una forma con un punto de fusión intermedio, que nos aporta la plasticidad que permite untarla fácilmente en una tostada.

Las diferentes formas polimórficas pueden ser distinguibles y caracterizadas utilizando técnicas adecuadas de análisis: fundamentalmente de análisis térmico, difracción de rayos X, y espectroscopia de infrarrojos o Raman en algunos casos. Seamos conscientes de que las diferencias se establecen a escala molecular.

Hay muchos factores que influyen en las propiedades físicas de las grasas: la composición en ácidos grasos, la estructura, la capacidad de mezclarse, la temperatura de fusión,



veja.abril.com.br

Cristales en los alimentos

la solubilidad, velocidad de enfriamiento, fluctuación de la temperatura, aditivos, presión, etc. Por ejemplo, la cinética de cristalización afecta a las formas que cristalizan. Variando las velocidades de calentamiento y/o de enfriamiento, se puede observar que a velocidades rápidas de enfriamiento la tendencia es que cristalicen formas menos estables, mientras que velocidades lentas favorecen la presencia de formas más estables. A velocidades lentas de calentamiento se observan más transiciones entre formas polimórficas⁵.

Las formas que cristalicen jugaran un papel muy importante en las características del chocolate que fabriquemos: brillo, naturaleza crujiente y rotura, textura fina, fusión suave y refrescante en boca, vida útil adecuada, etc. De aquí la importancia de cristalizar correctamente el chocolate. Se trata de un tema fundamentalmente cristalográfico.

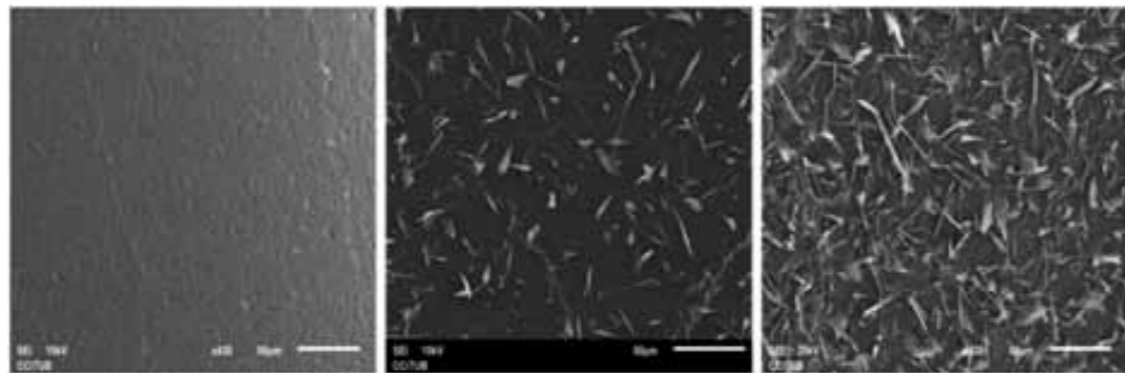
De forma general, para obtener un buen chocolate se pretende cristalizar la forma V. Este es el polimorfo con características más cercanas a los objetivos que se persiguen. Por ejemplo, es la que tiene una temperatura de fusión ligeramente inferior (32-33°C) a nuestra temperatura corporal (recordemos que es de 36-37°C). Los

chocolateros gastan mucho dinero para asegurar este objetivo, y los investigadores muchas horas. El proceso se denomina "temperado". Consiste en calentar el chocolate como mínimo hasta unos 45°C para que funda, enfriar hasta 27°C, temperatura a la que cristalizará la forma inestable IV, calentar hasta los 32°C para conseguir que los cristales de la forma IV se transformen en la forma estable V, y finalmente enfriar a 20 °C para que estos nuevos núcleos cristalinos induzcan la cristalización del líquido restante en forma V. Cada chocolatero introduce su saber hacer, pero básicamente este es el camino térmico a seguir.

Una vez obtenido un buen chocolate, los quebraderos de cabeza no se acaban. Su conservación y almacenamiento es crucial para conservar todas sus propiedades. Mantenerlo a temperaturas superiores a 19-20°C, o inducir variaciones bruscas y repetitivas de temperatura producidas, por ejemplo, al tener el chocolate en la nevera (aproximadamente 4°C) y

Evolución del "fat bloom" con el tiempo.

Imagen cedida por el autor.



sacarlo para consumirlo a una temperatura alrededor de 20°C, pueden deteriorar el chocolate. Pensemos en una pieza de buen chocolate. Imaginemos cómo funde agradablemente en nuestra boca y nos produce una sensación refrescante. Esta sensación refrescante es un fenómeno propio de la fusión en sí misma, ya que para que un material funda necesita absorber energía o calor de su entorno (se trata de un fenómeno *endotérmico*). Si el chocolate nos "roba" calor de nuestra boca, la enfriará ligeramente y nos aportará esa sensación de frescor que nos agrada. La sensación es deliciosa. Ahora, pensemos en la misma imagen, pero en este caso el chocolate está recubierto de una pátina blanquecina en su superficie. Esta pátina se ha producido por una cristalización no deseada cuando el chocolate se ha guardado en las condiciones no adecuadas que comentábamos. La sensación es diferente. No funde tan rápidamente, y notamos una cierta aspereza en la lengua. Este chocolate es menos agradable al paladar, sin duda. No se trata de moho. Se trata del fenómeno conocido como "fat bloom", que representa uno de los problemas más importantes para los chocolateros. El chocolate puede consumirse sin ningún peligro, pero notaremos propiedades organolépticas diferentes que no lo hacen tan placentero. Lo que sucede es que, al conservar el chocolate a una temperatura ligeramente alta, se produce una proporción demasiado elevada de manteca de cacao líquida (aceite), de la que una parte sube por capilaridad entre los intersticios y canales creados por los cristales de azúcar, grasa y partículas

"Este chocolate es menos agradable al paladar, sin duda. No se trata de moho. Se trata del fenómeno conocido como *fat bloom*".

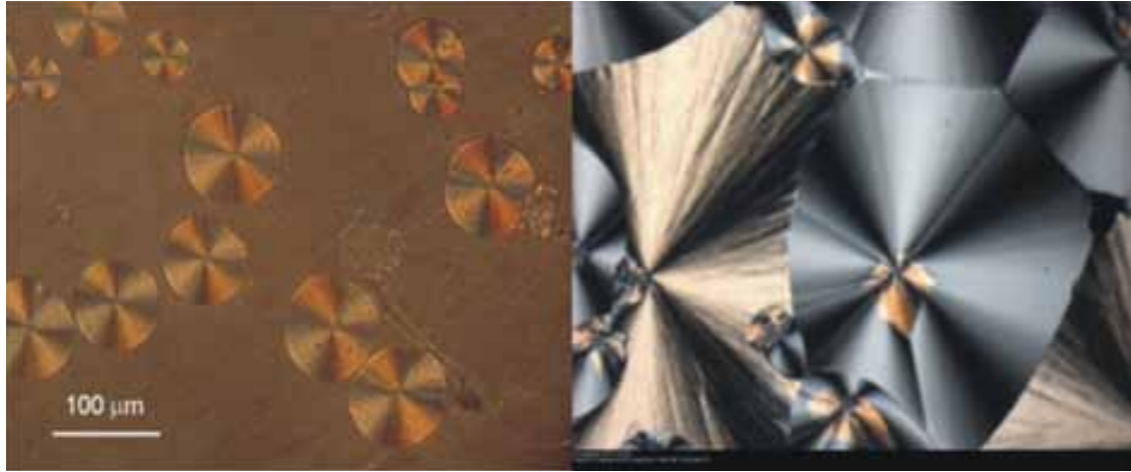
Chocolate con el efecto "fat bloom".

www.chocolatao.com

REFERENCIAS:

1. Bragg W. L., *The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays*. Proc. R. Soc. Lond. A. 1913;89:248-277
2. Ver: <http://www.cargill.com>
3. Ver: <http://www.eminate.co.uk>
4. Smith K. W., K. Bhaggan and Talbot G., *Phase behavior of symmetrical monounsaturated triacylglycerols*. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2013, 115, 838-846
5. Bayés-García L., Calvet T., Cuevas-Diarte M. A., Ueno S., Sato K. *In situ observation of transformation pathways of polymorphic forms of 1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl glycerol (POP) examined with synchrotron radiation X-ray diffraction and DSC*. CrystEngComm. 2013, 15, 302-314
6. Bayés-García L., *Sorprement, mengem cristalls!*. Ciència i Xocolata, Edicions Universitat de Barcelona, Barcelona, 2013.





Esferulitos de cristales de triglicéridos.

Imagen cedida por el autor.

de cacao existentes en la microestructura del chocolate y, al disminuir la temperatura, esta fracción líquida cristaliza en una forma polimórfica no adecuada⁶. Estamos, pues, comiendo cristales de una forma polimórfica diferente. Se han formado cristales de otro polimorfo tipo VI, que tiene una temperatura de fusión superior y una morfología diferente a los de la forma V. Las diferencias en los cristales no se observan a simple vista, hay que recurrir a imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM). Con el tiempo los cristales de la forma VI cada vez son más abundantes. Son como agujas. No es

“En muchos otros alimentos, como la leche, el almidón, los helados, etc., la Cristalografía juega igualmente un papel importante”.

de extrañar que nos rasquen en el paladar. El fenómeno es más complejo de lo que hemos explicado aquí, no está bien conocido y se sigue trabajando para aportar soluciones. Y no es este tan solo el único problema. Pero eso lo dejaremos para otra vez.

Los cristales de triglicéridos de la manteca de cacao, en determinadas condiciones, cristalizan en forma de esferulitos, en particular las formas polimórficas más estables. Se trata de un hábito cristalino que se puede observar en muchos materiales diferentes, naturales como algunos minerales y sintéticos como algunos polímeros, que se obtiene por cristalización a partir de un punto de múltiples agujas que se distribuyen radialmente. En el caso de la manteca de cacao estos esferulitos están formados por cristales de diferentes triglicéridos que se distribuyen de formas particulares según los casos.

En los mismos términos podríamos hablar de otros alimentos como el jamón, los aceites, la margarina, etc. donde el polimorfismo cristalino juega también un papel destacado. En cada uno de estos

alimentos los triglicéridos presentes son radicalmente o ligeramente diferentes y las formas polimórficas pueden variar.

Existen otros alimentos en los que el polimorfismo también es importante y que no están constituidos por grasas con triglicéridos. Por ejemplo, algunas personas echan azúcar al café; este azúcar es sacarosa. Pero también hay azúcares (sorbitol, manitol y otros) que se utilizan como sustitutivos de la sacarosa en pastelería, chicles, caramelos, etc., que también presentan polimorfismo. En muchos otros alimentos, como la leche, el almidón, los helados, etc., la Cristalografía juega igualmente un papel importante.

En definitiva, los fenómenos relacionados con la cristalización, la morfología, el tamaño de los cristales, sus formas polimórficas, su miscibilidad en estado sólido, y muchos otros, son esenciales para obtener el producto con las propiedades deseadas y nosotros debemos ser capaces de obtener los cristales adecuados y favorecer que estos sean estables en el tiempo.

Miguel Ángel Cuevas-Diarte,
Laura Bayés-García y Teresa Calvet

Dpto. Cristalografía, Mineralogía
y Depósitos Minerales
Facultad de Geología
Universidad de Barcelona