

Esferas e Fractais.

Coloides no prato

Bermejo Patiño, Manuel R.¹; Fernández García, M^a Isabel¹; Fernández Fernández, Beatriz²; García Seijo, M^a Inés³; Gómez-Fórneas, Esther¹; González Noya, Ana M. ¹; Maneiro Maneiro, Marcelino¹; Pedrido, Rosa¹; Rodríguez Silva, Laura¹, Romero Castro, María José¹.

¹*Departamento de Química Inorgánica, Universidade de Santiago de Compostela*

²*I.E.S. Anxel Fole Lugo*

³*IES Monte Castelo (Burela)*

INTRODUCCIÓN

Un xel é un sistema coloidal onde a fase continua é sólida e a dispersa é líquida. Os xeles presentan unha densidade similar aos líquidos, con todo a súa estrutura aseméllase máis á dun sólido(1). O exemplo máis común de xel é a xelatina comestible.

A descrición máis usual de hidroxelos refírese a eles como materiais poliméricos entrecruzados en forma de rede tridimensional de orixe natural ou sintética, que se inchan en contacto coa auga formando materiais brandos e elásticos, e que reteñen unha fracción significativa da mesma na súa estrutura sen disolverse. Os hidroxelos son polímeros que posúen unhas características particulares. Son hidrófilos, é dicir afíns á auga, así como brandos, elásticos e en presenza de auga ínchanse, aumentando considerablemente o seu volume, pero mantendo a súa forma ata alcanzar un equilibrio físico-químico, mentres que en estado deshidratado (xeroxel) son cristalinos. Os hidroxelos son sistemas en estado coloidal con aparencia sólida como a albúmina coagulada polo calor, a xelatina xelificada por arrefriado, etc.

Estes polímeros abarcan un gran abanico de aplicacións por exemplo as aplicacións biomédicas. Pola súa estrutura e propiedades, os hidroxelos son biocompatibles polo que son utilizados como estadas na enxeñería de tecidos, portadores na administración de fármacos e outras moitas aplicacións que requiren propiedades mecánicas excepcionais como materiais de substitución do cartílago ou músculos e nervios para robots brandos, deformables.

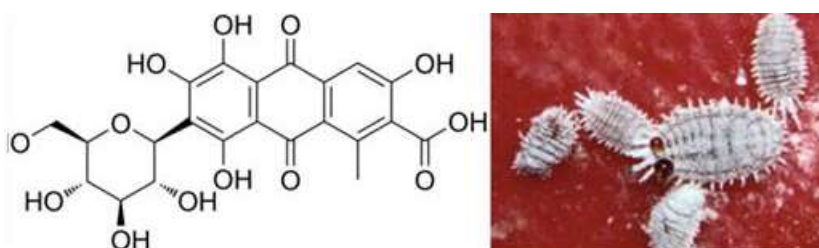
Os hidroxelos en base á natureza dos grupos laterais poden clasificarse en neutros ou iónicos. Neste obradoiro mostraremos mediante dous experimentos sinxelos as diferenzas entre xeles neutros e xeles iónicos

1. Xeles neutros

No noso primeiro experimento temos dous líquidos: o transparente é hidromel, que preparamos con auga, xantana e mel, e está moi frío. A mestura xantana/auga baixo condicións de axitación e temperatura adquire carácter de xel neutro. É como unha especie de xarope doce. O líquido vermello é unha preparación doce con viño ou vodka

e a cor débeo á cochinilla. Este líquido está quente. Cando sobre ese xel engadimos unha mestura de auga con vermello cochinilla, esta vaise expandindo polo prato, formando un fractal, Un fractal é un obxecto xeométrico cuxa estrutura básica, fragmentada ou irregular, repítese a diferentes escalas.

Analicemos a composición e función dos compostos menos coñecidos de ambas fases. O reactivo que se engade sobre a base de hidromel está formado por auga, azucre e cochinilla. A cochinilla é o colorante alimentario E-120, unha sustancia extraída da cochinilla (*Dactylopius coccus*) que lle proporciona unha cor vermella aos alimentos



aos que se engade.

Figura 1 A estrutura química do ácido carmínico consiste nun núcleo de antraquinona enlazado a unha unidade de glicosa

Pero a clave deste experimento atópase na base de hidromel sobre a que vertemos o reactivo rico en cochinilla. Esta base componse de auga, mel, xilitol e goma xantana. De todos estes ingredientes destacan os dous últimos.

O xilitol é un polialcohol que se obtén da madeira de bidueiro. Quimicamente o xilitol é un carbohidrato hidroxenado cuxo grupo carbonilo foi reducido a un grupo hidroxilo (é dicir, a un alcohol). Unha das súas principais características é que presentan contidos calóricos moi baixos debido a que os polioles son parcialmente absorbidos no intestino delgado. Ademais, a súa pouca fermentabilidade fai que non contribúan ao desenvolvemento da carie dental. Por último, o xilitol posúe aproximadamente o mesmo poder edulcorante ca sacarosa. Por todas estas razóns o xilitol emprégase para a elaboración de chicles, caramelos, pastas dentífricas, etc

Pero o compoñente fundamental para conseguir o efecto fractal é outro compoñente da base de hidromel: a goma xantana.

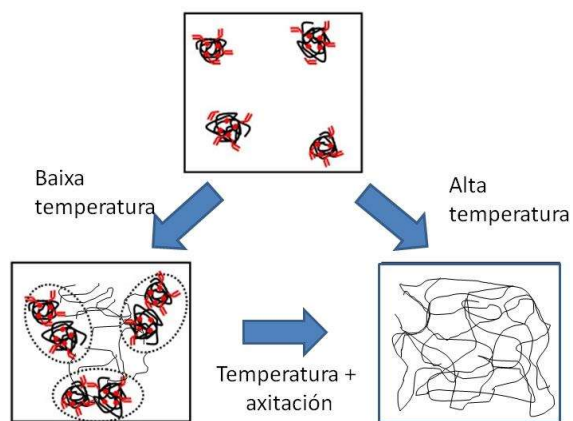
Ao contrario da xelatina tradicional que é unha complexa mestura de proteínas, moitos dos xelificantes e espesantes agora empregados en cociña son polisacáridos, polímeros ou longas cadeas de átomos nas que unha unidade sinxela repítese moitas veces. O clásico exemplo de polisacárido é o propio almidón que é unha longa cadea de unidades de glicosa.

Entre os polisacáridos tidos por espesantes podemos citar a goma xantana, a goma guar ou diversos tipos de almidón. Entre os tidos por xelificantes podemos falar dos carragenatos (Iota e Kappa), os alxinatos, a pectina, etc.

Do parágrafo anterior parece derivarse que xelificantes e espesantes son dous tipos de aditivos ben diferenciados en canto a propiedades e usos. Con todo, a barreira que separa a unha e outra familia é un tanto difusa e a goma xantana é un bo exemplo.

A xantana é un exopolisacárido producido por *Xanthomonas campestris*, un patóxeno das coles. Nos libros de cociña creativa a xantana defínese xeralmente como espesante e como non formadora de xeles. A principal diferenza entre unha mestura polisacárido/auga que forma xeles ou que se mantén como un líquido convencional (servindo como espesante) é que a primeira mestura ten un certo carácter elástico. É unha especie de sólido que se o desprazamos da súa posición co dedo volve a ela cando quitamos a forza aplicada. Pois ben, as disolucións de xantana adecuadamente manexadas poden comportarse polo menos lixeiramente cun carácter elástico.

Para conseguir que as mesturas xantana/auga teñan ese carácter de xeles elásticos, polo menos parcialmente, hai que disolver ben a xantana en auga, xa sexa por quecemento e axitación suave ou, alternativamente, por axitación violenta que tamén sobe a temperatura do conxunto. Con iso destruímos a súa estrutura orixinal na que as longas cadeas están enroscadas sobre sí mesma en formas de hélices e formando agregados entre elas (ver a seguinte figura). Se non quentamos ou non axitamos, só chegamos a unha situación como a do gráfico inferior á esquerda, onde o carácter de xel é moi débil



Pola contra, se quentamos ou axitamos suficientemente, as cadeas sóntanse dando lugar a unha disolución homoxénea máis ou menos transparente. Cando se arrefría ao redor de 8°C, as cadeas empezan a estar máis quietas, interaccionan entre elas, únense fisicamente en redes que atrapan parte de



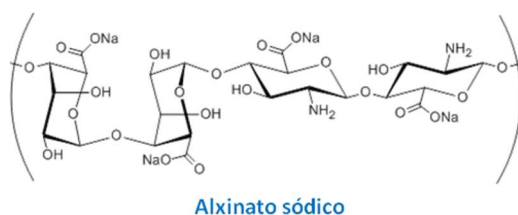
auga (gráfico inferior á dereita) e o conxunto empeza a xelificar de forma moderada. Cando sobre ese xel engadimos unha mestura de auga con vermello cochinilla, esta vaise expandindo polo prato, formando a figura xeométrica dun fractal.

O fenómeno está descrito na literatura científica. Un grupo holandés especializado en fractais (2), publicou datos experimentais sobre a xeración dos mesmos a partir de disolucións doutro polisacárido (o escleroglucano) e dispersións de tinta chinesa en auga. Resumindo os resultados dese artigo podemos dicir que os autores establecen que devandito comportamento só é posible se un dos dous sistemas en contacto é unha disolución con certo carácter elástico ou de xel (o que chamamos base) e o outro é un líquido convencional (nosa auga coloreada de vermello de cochinilla).

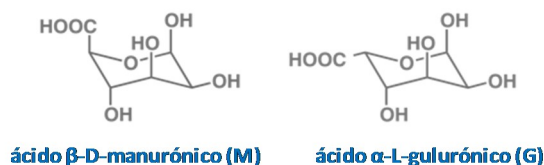
2. Xeles iónicos

Faremos reaccións químicas de formación dun xel iónico cando entran en contacto ións calcio e ións alxinato

Os hidrocoloides foron empregados como matriz nas encapsulacións debido á súa capacidade para absorber auga, doada manipulación e inocuidade. O alxinato é un hidrocoloide que posúe tanto estas características como propiedades xelificantes, estabilizantes e espesantes, razóns polas cales é de grande interese para a industria alimentaria



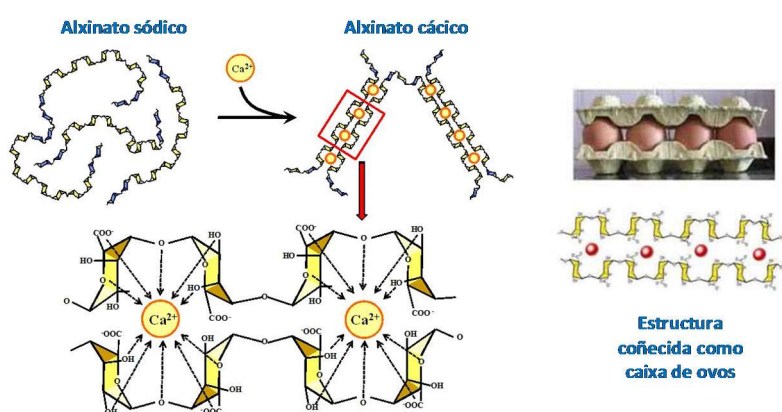
O alxinato é un dos polímeros máis empregados na microencapsulación, este forma unha matriz altamente versátil, biocompatible e non tóxica para a protección de compoñentes activos, células ou microorganismos sensibles á temperatura, pH, osíxeno e luz, entre outros factores, aos que son expostos os alimentos durante o procesamento e almacenaxe. Obtense a partir de algas mariñas pardas tales como: *Macrocystis*, *Fucus* e *Laminaria ascophillum*, que se atopan en mares e océanos de augas frías. O alxinato é un polisacárido aniónico conformado por dous monómeros na súa estrutura, o ácido α -L-gulurónico (G) e o ácido β -D-manurónico (M)



Entre os sales de alxinato máis empregadas atopáronse o sal de sodio debido á súa alta solubilidade en auga fría e característica transición sol-xel de forma instantánea e irreversible ante o ión calcio. O proceso de xelificación ocorre en presenza de catións

multivalentes (excepto o magnesio) onde o ión calcio é o máis empregado pola industria alimentaria. Cando o alxinato de sodio se fai reaccionar con sales de calcio, obtense o alxinato de calcio, que ten unha estrutura que permite xelificalo e dar unha substancia elástica. Estas propiedades fan de uso moi amplo na industria, en medicina, para o deseño de sistemas de liberación de fármacos, ou para aumentar a viscosidade dos alimentos, por exemplo en sopas, Non ten sabor, e isto é unha vantaxe. Como aditivo alimentario ten o número E-401.

A química é moi simple. Cada un dos ácidos manurónico e gulurónico posúe un grupo ácido carboxílico que pode desprotonarse no medio básico e formar os correspondentes carboxilatos, que en presenza de sodio precipitan en forma de sal. Este produto polimerizado é o alxinato sódico.



O calcio ao ser divalente poderá enlazar dous carboxilatos e non un só como o sodio. Deste xeito ao poder coller o dobre de grupos carboxilatos poderá asumir dous alxinatos de forma paralela e multiplicar deste xeito o peso molecular do polímero provocando a súa precipitación, formando unhas estruturas xelificadas coñecidas como "caixa de ovos", nas que os ions calcio se sitúan como pontes entre os grupos con carga negativa do ácido gulurónico, e iso provoca que as dúas cadeas moleculares queden entrelazadas, formando unha estrutura xelificada similar á xelatina. ou como neste caso o "encapsulado" do alimento formando esferas (Esferificacións).

Este fenómeno está descrito na literatura, o artigo titúlase "From Material Science to Avant-Garde Cuisine. The Art of Shaping Liquids into spheres"(3). Os autores son: Haohao Fu, Yingzhe Liu, Ferrán Adriá (sí, o que Ud. coñece), Xueguang Shao, Wensheng Cai e Christophe Chipot. O artigo profundiza na formación desa "costra" mediante métodos de Dinámica Molecular, chegando á conclusión de que o catión calcio, polo seu carácter divalente, é o que actúa como nexo de unión entre dous grupos carboxilato das longas cadeas dos alxinatos (polímeros ao fin), facendo así que se forme unha maraña estable destas cadeas que encapsulan ao líquido que queremos esferificar. E que o catión sodio non o pode facer porque é monovalente e non serve de ponte de unión entre alxinatos. Conclusión á que podemos chegar por métodos menos sofisticados

Mecanismos de xelificación con alxinato

O proceso de esferificación con alxinato lévase a cabo a través de dous mecanismos de xelificación iónica (4) a xelificación externa (directa) e a xelificación interna (inversa), dependendo de se o calcio se subministra dende fóra das cápsulas ou no interior destas. Como consecuencia desta unión prodúcese un reordenamento estrutural no espazo resultando un material sólido coas características dun xel.

2.1.- Xelificación básica (directa)

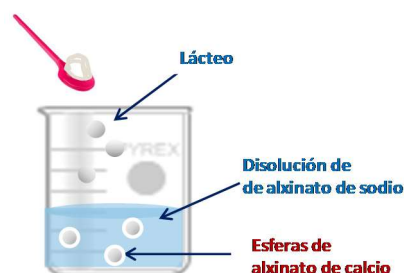
É a aplicación do alxinato ao líquido que se desexa esferificar e que mediante a acción da disolución do cloruro cálcico produce a xelificación e a forma de esfera. Aínda que, a fonte de calcio máis empregada é o CaCl_2 debido á súa maior porcentaxe de calcio dispoñible, existen outros sales empregados con menor frecuencia tales como o acetato monohidratado e o lactato de calcio.



En resumo: *alxinato sódico + líquido → introdúcese en disolución de cloruro cálcico.*

2.2.- Xelificación interna (inversa)

Defínese como a aplicación inversa da anterior, se o líquido que se desexa esferificar contén calcio (por regra xeral calquera lácteo), neste caso somérxese nunha disolución de alxinato. Pero se o líquido non posúe calcio e se lle engade gluconolactato de calcio pode procederse de igual forma mediante este proceso inverso.



En resumo: *gluconolactato de calcio + líquido → introdúcese en disolución de alxinato*

PARTE EXPERIMENTAL

HIDROMEL E FRACTAL FLUÍDO

- Ferver 500 mL de auga e 100 g de mel, deixar arrefriar, posteriormente incorporar os 100 g de xilitol e 1,5 g de xantana, mesturando coa axuda dun batedor . Gardar a mestura na neveira durante 6 horas para eliminar o exceso de aire.
- Quentar unha mestura de 1,7 g de cochinilla, 2 g de azucre con 5 mL de auga, e 10 mL de viño tinto.
- Envorcamos sobre un vidro de reloxo 50 gr. de hidromel frío e sobre esta mestura, engadimos a disolución de cochinilla en quente coa axuda dunha xiringa.

ESFERIFICACIONES

Esferificación directa:

- Preparar unha disolución 2 g de cloruro de calcio en 250 mL de auga
- Mesturar 200 mL de zume de froita con 1 gr de alxinato de sodio
- Deixar caer sobre a disolución de cloruro cálcico gotas da mestura do alxinato coa froita e recoller as esferas formadas cunha culler-coador
- Lavar as esferas cun pouco de auga, deixar escorrer e depositar sobre un vidro de reloxo

Esferificación inversa:

- Preparar unha disolución de 1,25 g de alxinato de sodio en 250 mL de auga
- Deixar caer sobre a superficie da disolución pequenas culleradas de iogur
- Lavar as esferas cun pouco de auga, deixar escorrer e depositar nun vidro de reloxo.

Material

- 4 Vasos de precipitado 250 mL
- Xiringa pequena sen agulla
- Frasco lavador
- Vidro de reloxo
- Batedor

Reactivos

- Cloruro de calcio
- Alxinato de sodio
- Zume de froita
- iogur
- Mel
- Xantana
- Xilitol
- Vermello de cochinilla
- Alcol ou viño

BIBLIOGRAFÍA:

- 1) M. R. Bermejo, B. Fernández, M. I. Fernández, M. Fondo, A. M. García, E. Gómez, A. M. González, M. Maneiro, J. Sanmartín, “Manual de Laboratorio de Química Xeral e Agrícola”, Tórculo Edicións, 2001.
- 2) G. Daccord, J. Nittmann and H.E. Stanley, Phys. Rev. Lett. 56, 336, 1986.
- 3) Haohao Fu, Yingzhe Liu, Ferrán Adriá, Xueguang Shao, Wensheng Cai y Christophe Chipot. J. Phys. Chem. B 2014, 118, 11747-11756, 2014.
- 4) J. Amich-Galí, “Los elementos científicos de la gastronomía”. Barcelona: Ediciones Científico-Promocionales EOPRO, 2006.