



Universidad de Chile
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas
Depto. de Ciencia de los Alimentos y Tecnología Química
Área Ingeniería en Alimentos

Cálculo de la Fracción de Agua Congelada y de la Temperatura Normal de Congelación de Alimentos Congelados

Eduardo Castro Montero
Prof., Ingeniero Civil de Industrias, Mención Química (PUC de Chile)
Magíster (U. de Chile)

Juvenal León Silva
Ingeniero en Alimentos (U. de Chile)

2008

Dedicado a
Patricia Bravo R.,
Luz de mi vida

Prólogo

El Ingeniero en Alimentos debe predecir como se va a comportar el alimento antes, durante y después del proceso a que está sometido.

En la Industria de Alimentos congelado es primordial el cálculo de la fracción de agua congelada y de la temperatura inicial de congelación para el diseño de procesos de congelación. La fracción de agua congelada (FWF) es importante en la predicción de propiedades del alimento congelado, tiempo de congelamiento del producto y el tamaño de los cristales en el alimento congelado.

El trabajo de Boonsupthip y Heldman (2007) es esencial para profundizar en esta materia.

E. Castro

Esperando que esto sea de beneficio para todos los Ingenieros involucrados en los procesos de los alimento congelados y que además despierte el interés de los que recién se están involucrando en este tema, es que se da a conocer este trabajo basado en la metodología de Boonsupthip y Heldman (2007).

Con esto también buscamos que los Ingenieros en Alimentos estén siempre alerta a los nuevos trabajos de investigación y metodología que se presentan en este y otros campos en el área de alimentos.

J. León

Cálculo de la Fracción de Agua Congelada y de la Temperatura Inicial de Congelación de Alimentos Congelados

La metodología presentada está basada en el trabajo de Boonsupthip y Heldman (2007). En este trabajo se desarrolló un modelo para la predicción de la fracción de agua congelada basada en la concentración y peso molecular de los componentes del alimento.

Se verificó que la suma de las relaciones másicas de los solutos del alimento con el peso molecular respectivo pueden representar la molalidad del alimento, la que puede ser utilizada para predecir el descenso del punto de congelación del agua en el alimento estudiado, el punto obtenido es la temperatura inicial de congelación. También puede establecerse la relación entre temperatura y fracción de agua no congelada.

Aplicando la termodinámica a un sistema de dos fases (agua no congelada con solutos disueltos y agua congelada) en equilibrio a la temperatura de congelación se puede establecer que el potencial químico del sólido puro del solvente (μ_1^s) es igual al potencial químico del solvente líquido en la solución:

$$\mu_1(\text{sólido}) = \mu_1(\text{solución}) \quad (1)$$

$$\text{y } \mu_1^s = \mu_1^0 + R^*T_A \ln a_1 \quad (2)$$

en que μ_1^0 es el potencial químico del agua pura no congelada. R es la constante de los gases ideales ($R = 1,978 \text{ kcal/kg-mol}^*K$ o $8,314 \text{ kJ/kg-mol}^*K$). La temperatura absoluta (T_A) y a_1 es la actividad del agua pura no congelada.

Si se divide la ecuación (2) por la temperatura y se diferencia con respecto a la temperatura, a presión constante se obtiene:

$$(\partial \ln a_1 / \partial T_A)_P = \Delta H_{\text{Fusión}} / T_{A0} \quad (3)$$

en que $\Delta H_{\text{Fusión}}$ es el cambio de entalpía de la fusión del solvente puro.

Si la ecuación (3) se multiplica por ∂T_A y se integra entre la temperatura de fusión del solvente puro (273,15 K) a una temperatura inferior T_A se logra lo siguiente:

$$\ln a_1 = \ln p_1/p_0 = \ln a_w = -L/R^*(1/T_A - 1/T_{A0}) \quad (4)$$

Para una solución ideal $a_1 = p_1/p_0 = a_w$ donde p_1 , p_0 y a_w son respectivamente la presión parcial de vapor del agua, presión de vapor de agua pura y la actividad de agua. El cambio de entalpía molar por fusión llega a ser el calor latente de fusión del agua ($L = 18.515 \text{ J/mol}$). Al aplicar la ley de Raoult $p_1 = n_1 p_0$ donde n_1 es la fracción molar del agua en la solución, la ecuación (4) queda:

$$\ln n_1 = -L/R^*(1/T_A - 1/T_{A0}) \quad (5)$$

Para este desarrollo n_1 es:

$$n_1 = \frac{m_U / M_W}{m_U / M_W + \sum_i (m_i / M_i)} \quad (6)$$

donde m y M son la masa y el peso molecular de los componentes del alimento. Los subíndices U , W e i son respectivamente el agua no congelada, agua y los componentes claves del alimento. Los componentes i son los componentes del sólido seco con impacto significativo en la temperatura de congelación del alimento.

Una parte significativa del agua en muchos alimentos no se congela aunque esté a muy bajas temperaturas. Para tomar en cuenta este efecto la masa del agua no congelada (m_b) debe considerarse en la ecuación (5) y en la ecuación (6) ocupando el valor de n_1 siguiente:

$$n_1 = \frac{(m_U - m_b) / M_W}{(m_U - m_b) / M_W + \sum_i (m_i / M_i)} \quad (7)$$

El agua no congelada se define como el agua que no se congela a las temperaturas que se congelan los alimentos (Wolfe y otros, 2002). En este estudio el agua no congelable es definida como el agua que no se congela a -40°C (Heldman, 1974). Entre los modelos propuestos (Schwartzberg, 1976; Chen, 1985a) se va aplicar el de Schwartzberg (1976), que es una relación lineal entre el agua no congelable y el total de fracción másica de sólido seco (X_s):

$$X_{U, -40^\circ\text{C}} = X_b = aX_s \quad (8)$$

donde a es un coeficiente experimental definido para tipos específicos de productos alimenticios y X_s es la suma de fracciones de masas de sólidos secos de proteínas, carbohidratos, lípidos, cenizas y fibras (Schwartzberg, 1976; Chen, 1985b; Pham, 1987; Mannapperuma y Singh, 1989).

Los valores de a son:

0,24 a 0,27 para carnes y pescados.

0,18 a 0,25 para vegetales.

0,15 a 0,20 para glucosa.

0,30 para sacarosa.

0,11 para compuestos de huevo.

0,13 para pan.

0,40 para gel de tylosa.

(Schwartzberg, 1976; Chen, 1985b; Pham, 1987).

Heldman (1974) descubrió que las carnes y productos marinos tienen relativamente cantidades grandes de agua no congelable.

La masa de agua congelada (m_i) puede ser calculada por:

$$m_i = m_W - m_b - m_U \quad (9)$$

donde m_W es el contenido inicial de agua del alimento. Luego, FWF puede ser escrito como:

$$FWF = m_i / m_T \quad (10)$$

Donde m_T es la masa total de sólidos y FWF en función de la temperatura es:

$$FWF(T) = m_i(T) / m_T \quad (11)$$

Para obtener los valores de FWF se necesitan los pesos moleculares de los elementos claves del alimento (Ec. 5 y 7).

Más adelante se presentan los pesos moleculares bajos de los componentes críticos de los solutos del alimento. Los componentes del alimento con pesos moleculares grandes por ejemplo proteínas, carbohidratos y fibra se le asignó un peso molecular de 50 kDa. Los lípidos no tienen influencia significativa en la congelación de alimentos.

Es necesario conocer la composición de los alimentos que se encuentra en las tablas de composición de alimentos.

Para los componentes claves de los alimentos se aplicó el criterio de seleccionarlos de acuerdo a su influencia en la disminución del punto de fusión. Las suposiciones fueron:

1. Sólo los componentes alimenticios solubles en agua, de bajo peso molecular influyen significativamente en la temperatura inicial de congelación del agua.
2. Sólo los componentes alimenticios informados en las tablas de composición de alimentos existen en el alimento en cantidades significativas.

Una molalidad mínima está definida como la molalidad en que sus modificaciones no produce cambios significativos en las magnitudes de las propiedades del alimento.

La masa de agua no congelada en función de la temperatura ($m_U(T)$) se cuantifica ocupando las ecuaciones 5 a 7. Para calcular la temperatura inicial de congelación la ecuación 5 fue introducida en la ecuación 7, que ordenada da:

$$\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_{A0}} - \frac{RM_W}{\lambda} \ln \left[\frac{(m_U - m_b) / M_W}{(m_U - m_b) / M_W + \sum_i (m_i / M_i)} \right] \quad (12)$$

y m_U es cambiado por el contenido inicial de agua (m_W) y λ es el calor latente de fusión del agua (333,64 kJ/kg).

El criterio aplicado es que los componentes claves son los solutos con molalidades de 50 $\mu\text{mol} / 100\text{g}$ de alimento o superiores son los elementos claves.

La tabla 1 presenta componentes que tienen molalidades mayores que 50 $\mu\text{mol} / 100\text{g}$ de alimento. Son los elementos claves que se incorporan en el término de molalidad total de soluto $\sum_i (m_i / M_i)$ de las ecuaciones 7 y 12. El resto de componentes claves son proteína total, carbohidratos y fibras cuyos pesos moleculares se pueden estimar en 50 kDa (también van en el término $\sum_i (m_i / M_i)$).

La cantidad m_b puede ser calculada utilizando la ecuación 8 (aplicando $m_b = X_b * m_T$).

Tabla 1: Características de composición de alimentos, peso molecular (MW), cantidad (en un total de 100 g de alimento) y fuente del alimento.

Componente de alimento ^a	Cantidad ^a	MW	Fuente del alimento ^a
Minerales y elemento			
Sodio, Na	mg	22,99	General
Magnesio, Mg	mg	24,31	General
Fósforo, P	mg	30,97	General
Cloro, Cl	mg	35,45	General
Potasio, K	mg	39,10	General
Calcio, Ca	mg	40,08	General
Carbohidratos			
Monosacáridos, C ₆ H ₁₂ O ₆	g	180,07	General
Disacáridos, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	g	342,11	General
Ácido y base			
Nitrato, NO ₃	mg	62,00	Vegetales y carne curada
Ácido oxálico, HOCCOOH	mg	90,03	General
Ácido láctico, CH ₃ CH(OH)COOH	mg	90,08	General
Ácido málico, C ₄ H ₆ O ₅	mg	134,10	General
Ácido ascórbico, C ₆ H ₈ O ₆	mg	176,10	General
Ácido cítrico e isocítrico, HOC(COOH)(CH ₂ COOH) ₂	mg	192,10	General

^aFuente: Souci y otros (1994).

La Tabla 1 presenta las características de composición de alimentos, peso molecular (MW), cantidad (en un total de 100g de alimento) y fuente de alimento (Boonsupthip y Heldman, 2007).

En los alimentos pueden existir solutos que contribuyan más que los 50 $\mu\text{mol} / 100\text{g}$ además de los recomendados como elementos claves y este nivel es el que permite incluir o excluir el componente en la predicción de propiedades de alimentos congelados. El caso más típico es un producto con alto contenido de alcohol (jugo fermentado de frutas contiene niveles de alcohol mayores que 50 $\mu\text{mol} / 100\text{g}$ de alimento). En este caso el alcohol es otro elemento clave.

No olvidar que todo lo planteado está basado en molalidad y no en concentraciones.

Boonsupthip y Heldman (2007) afirman que las diferencias entre lo predicho y el experimental se deben a diferencias de la composición de los elementos claves con los de las tablas de composición de alimentos.

Fracción de agua congelada

El cálculo de FWF (fracción de agua congelada) es el siguiente: Primero, sustituir T_A en la ecuación 5 con la temperatura de interés y calcular n_1 . En segundo lugar, sustituir el valor de n_1 en la ecuación 7 y calcular $m_U (T_A)$. Colocar estos componentes en la molalidad total del soluto ($\Sigma (m_i / M_i)$) en la ecuación 7 y el valor de m_b puede ser al utilizar el factor a de 0,15, y m_T es igual a 100. En tercer lugar utilizar las ecuaciones 9 y 10 para calcular la fracción de agua congelada.

El procedimiento presenta pequeñas diferencias con los alimentos de humedad intermedia.

El valor predicho para frutas, vegetales, carnes y productos marinos fue muy cercano al dato experimental para todas las categorías de alimentos con error Standard entre 0,020 y 0,037.

En conclusión los modelos propuestos dan una muy buena aproximación para optimizar relaciones entre la formulación de productos y el proceso de congelación.

Bibliografía

- Boonsupthip W. y Heldman (2007). "Prediction of frozen food properties during freezing using product composition". J. Food Sci 72, 5, E 254 E 263.
- Chen CS (1985_a). Thermodynamic analysis of the freezing and thawing of foods: enthalpy and apparent specific heat. J. Food Sci 50: 1158 – 62.
- Chen CS (1985_b). Thermodynamic analysis of the freezing and thawing of foods: ice content and Mollier diagram. J. Food Sci 50: 1163 – 6.
- Heldman DR. (1974). Predicting the relation ship between unfrozen water fraction and temperature during freezing using freezing point depression Trans. ASAE 17: 63.
- Pham QT (1987). Calculation of bound water in frozen foods. J. Foods Sci 52: 210 – 12.
- Schwartzberg HG (1976). Effective heat capacities for the freezing and thawing of food. J. Food Sci 41: 152 – 6.
- Souci SW, Fachmann W, Kraut H. (1994). Food composition and nutrition tables. London, U.K. CRC Press. 1091p.
- Wolfe S., Bryant G., Koster K. (2002). What is "unfreezable water", how unfreezable is it and how much is there? Cryo Letters 23: 157 – 66.