



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"CUAUTITLAN"**

**"ESTIMACION DEL CALOR ESPECIFICO EN
ALIMENTOS CON BAJO CONTENIDO DE HUMEDAD"**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO EN ALIMENTOS
P R E S E N T A
GRACIELA ALVAREZ LEGUIZAMO

CUAUTITLAN, IZCALLI, MEX.

1985



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

- I INTRODUCCION
- II ANTECEDENTES
- III MARCO TEORICO
- IV MATERIALES Y METODOS
- V RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS
- VI CONCLUSIONES
- VII BIBLIOGRAFIA
- VIII APENDICE

I N T R O D U C C I O N

I I N T R O D U C C I O N

Una de las principales limitantes en el desarrollo de la Ingeniería en Alimentos, en el área de diseño de equipo, es la escasa información acerca de las propiedades térmicas de los alimentos; y en particular sobre el calor específico.

A pesar de la existencia de correlaciones teóricas para la predicción de calor específico, su uso para obtener datos que puedan ser utilizados más tarde en cálculos de ingeniería, nos conduce a serios errores. Esto se debe a que las correlaciones hasta ahora propuestas, funcionan para los casos en que el contenido de humedad en el alimento es muy alto, superior al 50%. Además de esto, dichas correlaciones no consideran el efecto de la temperatura.

En otras palabras, las correlaciones actuales no consideran la complejidad de los sistemas que constituyen un alimento, complejidad que se acentúa en las interacciones entre las macromoleculas y el agua.

Por estas razones surge la necesidad de establecer modelos matemáticos que puedan predecir el calor específico de ali

mentos con bajo contenido de humedad, como una función de la temperatura , de la composición del alimento y de la interacción entre las fracciones sólido-agua.

El objetivo general de este trabajo es obtener un modelo que pueda predecir el calor específico de los alimentos con bajo contenido de humedad.

Los objetivos particulares fueron estudiar las relaciones entre diferentes tipos de moléculas y el agua y su repercusión en el calor específico de alimentos con humedades inferiores al 50%. Bajo este marco se estudiaron diferentes tipos de macromoléculas: almidón, caseína y pectina y diferentes tipos de moléculas simples: sacarosa y fructosa.

A N T E C E D E N T E S

II ANTECEDENTES

Determinación Experimental de Calor Específico y Correlaciones Teóricas para su estimación.

Los diferentes procesos a los cuales son sometidos los alimentos para su conservación, involucran una serie de operaciones unitarias, desde que la materia prima entra en proceso, hasta que se obtiene el producto terminado.

En este contexto, es difícil pensar en un proceso de conservación de alimentos que no incluya un intercambio de calor, ya sea para elevar la temperatura del alimento o para disminuir la.

Así se tiene que el calentamiento de los alimentos puede tener diferentes objetivos: necesidad de destrucción de microorganismos, con el fin de aumentar la vida útil del alimento, como en el caso de la pasterización y esterilización, o destrucción de enzimas que pudiesen provocar deterioro en el producto, como en el caso del escaldado. Otros alimentos se calientan con el fin de ablandarlos y darles mejores características organolépticas como es el caso de la cocción.

Otras operaciones unitarias combinan, la transferencia de calor con la transferencia de masa, como es el caso de la deshidratación, en la cual el aire suministra la energía térmica necesaria para eliminar la humedad del producto. La refrigeración, como operación unitaria tiene como objetivo disminuir la temperatura del alimento, reduciendo así, la posibilidad de contaminación por microorganismos, así como la velocidad de reacciones enzimáticas que pueden dañar al mismo.

La mayoría de los alimentos son sensibles al calor y por consiguiente un tratamiento térmico excesivo puede ocasionar una disminución de la concentración de nutrientes termolábiles e incluso su pérdida total. Paralelamente puede resultar en detrimento de las características organolépticas del producto.

Por esto es necesario conocer el tiempo de procesamiento; esto es, la cantidad de calor sensible que es necesario suministrar o eliminar para llevar al alimento de una temperatura inicial a una temperatura final, previamente establecidas.

Para conocer la cantidad de calor sensible que debe ser suministrado en un caso determinado, es necesario conocer, además de la masa del producto y la temperatura inicial y final, el calor específico del alimento. El calor específico, es una propie

dad térmica del material, que está definido como: "la cantidad de calor que es necesario suministrar a un gramo de material, para elevar su temperatura un grado centígrado". Esta propiedad es función de la temperatura y de la composición; mayormente de su contenido de humedad. Una definición mas completa acerca del calor específico se verá en el capítulo siguiente.

A pesar de su importancia, una de las principales limitantes en el diseño y dimensionamiento de equipo de procesamiento de alimentos, es la escasa información acerca de las propiedades térmicas de estos; dada la variabilidad de las materias primas; esto es, su dependencia con el grado de madurez, estacionalidad y la influencia de la composición en las propiedades térmicas; composición que en muchos casos (congelación, evaporación y deshidratación), sufre cambios durante el procesamiento del producto.

Esto ha llevado a tomar dos posibles alternativas para el conocimiento del calor específico de los alimentos:

- 1) Efectuar determinaciones experimentales a las condiciones requeridas de temperatura y composición.
- 2) Utilizar correlaciones teóricas dadas por algunos autores, bajo ciertas restricciones.

II. 1 DETERMINACION EXPERIMENTAL DE CALOR ESPECIFICO

Existen varios métodos para la determinación de calor específico, y dentro de estos, los más comunmente utilizados son: el método de mezclas, el método de comparación y el método de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

II.1.1 Método de Mezclas

En este método el alimento sujeto a estudio, cuya masa y temperatura son conocidas, se introduce en un calorímetro cuya capacidad calorífica es también conocida mediante una evaluación previa. En la determinación el calorímetro debe contener una masa de muestra conocida a una temperatura específica.

En la figura II.1 se muestra el esquema de un calorímetro de mezclas. La determinación de calor específico se realiza de la siguiente forma: el calorímetro contiene la muestra y ambos se colocan dentro de una cámara a temperatura controlada (refrigerador) hasta que alcance una temperatura de equilibrio. Por otro lado el agua es calentada en un baño de temperatura controlada. El agua es introducida dentro del calorímetro que contiene la muestra, y se deja a que las temperaturas se equilibren.

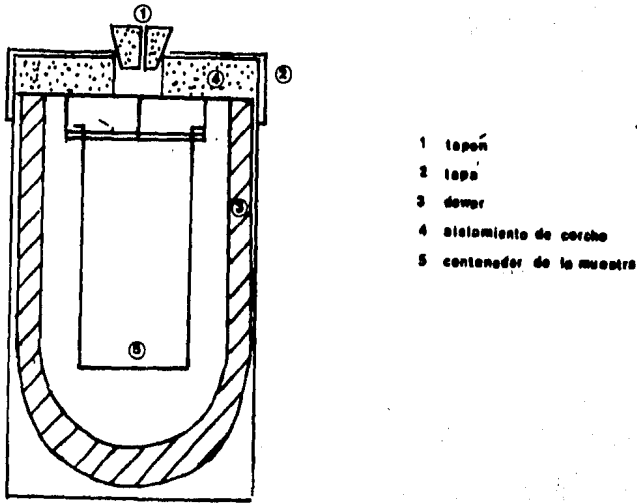


FIG. II.1. CALORIMETRO DE MEZCLAS

La capacidad calorífica del alimento puede calcularse a partir de un balance de energía entre el calor ganado por el calorímetro y la muestra y el calor cedido por el agua. Este balance puede escribirse de la siguiente forma:

Energía ganada por el calorímetro = Energía cedida por el agua y muestra.

$$C_{pC} W_C (T_i - T_e) + C_{pS} W_S (T_i - T_e) = C_{pW} W_W (T_e - T_W) \dots \dots \text{II.1}$$

Donde:

C_{pC} = Calor específico del calorímetro

W_C = Peso del calorímetro

C_{pS} = Calor específico de la muestra

W_s = Peso de la muestra

C_{pw} = Calor específico del agua

W_w = Peso del agua

T_i = Temperatura inicial del calorímetro y la muestra

T_w = Temperatura inicial del agua

T_e = Temperatura de equilibrio del sistema.

Este balance asume que las pérdidas de calor son despreciables; sin embargo, para explicar el fenómeno de transferencia de calor en forma más adecuada, debe ser introducido un término de corrección de pérdidas de calor. Este factor de corrección será más importante a medida que se consideren materiales cuyo calor específico por unidad de volumen sea menor.

Hayakawa (1979) propone un calorímetro de mezclas en el cual el alimento no está en contacto directo con el agua. El calorímetro no es otra cosa que un termo que contiene en el interior del vaso Dewar un recipiente para la muestra. Este arreglo permite que entre el agua y el alimento solo exista contacto térmico a través de la pared del recipiente.

Hayakawa (1979) introduce en el balance de energía que realiza para su calorímetro, un término de pérdidas de calor, de la siguiente forma:

$$Q_{\text{entrada}} = Q_{\text{salida}} + Q_{\text{perdido}} \quad \dots \text{II. 2}$$

Donde:

Q = Calor

La ecuación II.2 puede reescribirse como:

$$C_{p_s} W_s T_i + C_{p_w} W_w T_w + H_c T_w = C_{p_s} W_s T_e + C_{p_w} W_w T_e + H_c T_e + R \quad \dots \text{II.3}$$

Donde:

R = Término de pérdidas de calor

$H_c = (C_{p_c} W_c)$ Calor específico por masa del calorímetro.

Los demás términos han sido definidos con anterioridad.

Rearreglando la ecuación II.3 y despejando R tenemos:

$$R = (C_{p_w} W_w + C_{p_c} W_c + C_{p_s} W_s) \frac{dT}{dt} \cdot t_e \quad \dots \text{II.4}$$

Donde:

t_e = Tiempo en el que el sistema alcanza el equilibrio, y a partir del cual se miden las pérdidas de calor con el medio.

$\frac{dT}{dt}$ = Pendiente de la curva obtenida experimentalmente.

Para estimar experimentalmente el término $\frac{dT}{dt} \cdot t_e$, se procede en la siguiente forma:

Una vez alcanzada la temperatura de equilibrio (T_e), entre el agua el calorímetro y la muestra a un tiempo de t_e , se sigue la historia térmica del sistema, como se muestra en la gráfica siguiente:

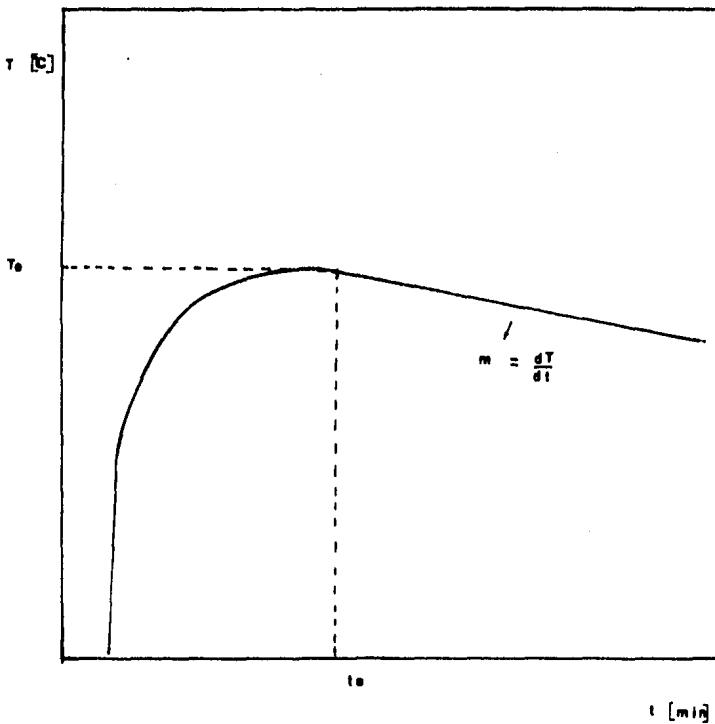


FIG. II.2 CURVA DE ENFRIAMIENTO DEL CALORIMETRO DE

HAYAKAWA (1979)

De donde la velocidad de remoción de calor $\frac{dT}{dt}$ esta dada por la pendiente de la recta obtenida despues de t_e .

Sin embargo esta técnica para la determinación de C_p tiene como principal limitante que el tiempo que tarda cada determinación es hasta de 4 hrs., por lo que resulta poco práctico.

El método de mezclas es comunmente utilizado para granos y semillas. Moshenin (1980) reporta que para la determinación de calor específico en granos de trigo, estos son introducidos en cápsulas de cobre con empaques de hule, los cuales protegen al grano del agua circundante en el cilindro.

El mismo autor ha reportado que en el método de mezclado directo, ocurre un fenómeno muy importante para efecto de la determinación; esto es, al estar en contacto directo el alimento con el agua, el alimento absorbe agua y hay una liberación de calor debido al calor de hidratación. Mientras menor es la cantidad de agua que tenga el alimento, mayor será la cantidad que absorberá y por lo tanto se producirá un mayor incremento en la temperatura. Este efecto puede alterar los resultados, ya que la determinación de calor específico depende directamente de la temperatura. Esta es la principal limitante del método de mezclas directas, de ahí la opción de algunos autores de emplear el método de mezclado indirecto.

Así, Parker y Stout (1966) determinaron el C_p de cerezas enteras utilizando el método de mezclas. Para evitar el --

contacto directo de la fruta con el agua, recubrieron cada fruta con parafina. Stitt y Kennedy (1942) también emplearon el método de mezclado indirecto, introduciendo alimentos en polvo dentro de un recipiente cilíndrico de cobre.

II 1.2 Método de Comparación

Este método es usado generalmente para determinar el calor específico de líquidos.

El experimento consiste en colocar dos recipientes juntos, dentro de un material aislante. Uno se llena con agua destilada u otro líquido cuyo calor específico es conocido. El otro recipiente se llena con el líquido del cual se desea conocer su calor específico. Ambos recipientes se calientan a la misma temperatura y son colocados en el mismo calorímetro a enfriar. Por comparación de curvas de enfriamiento, el calor específico desconocido es calculado como se discutirá posteriormente.

En la figura siguiente se muestra el esquema de un calorímetro de comparación:

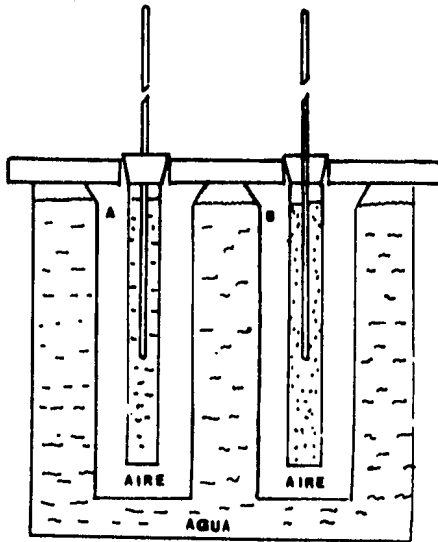


FIG. 113 CALORIMETRO DE COMPARACION

Si los dos calorímetros son del mismo tamaño y material, - se encuentran inmersos en un mismo medio bajo condiciones semejantes y contienen masas iguales de líquidos de referencia y - problema, las velocidades netas de pérdidas de calor son iguales.

Esto es:

$$\frac{Q_A}{\Theta_A} = \frac{Q_B}{\Theta_B} \quad \dots\dots II.5$$

Donde:

Q_A = Pérdida de calor del recipiente A

Q_B = Pérdida de calor del recipiente B

Θ_A = Tiempo que tarda en alcanzar la temperatura (ΔT) para A

Θ_B = Tiempo que tarda en alcanzar la temperatura (ΔT) para B

Si el cambio de temperatura de el enfriamiento de un cuerpo es suficientemente pequeño, los calores específicos son constantes y la velocidad de pérdidas de calor es proporcional al cambio de temperatura con el tiempo como indica la expresión:

$$\frac{Q_A}{\Theta_A} = (C_{PA} \cdot W_A + C_{PW} \cdot W_W) \frac{\Delta T}{\Theta_A} \quad \dots\dots II.6$$

$$\frac{Q_B}{\Theta_B} = (C_{PB} \cdot W_B + C_{PS} \cdot W_S) \frac{\Delta T}{\Theta_B} \quad \dots\dots II.7$$

Donde:

C_{PA} = Calor específico del recipiente A

C_{PB} = Calor específico del recipiente B

C_{PW} = Calor específico del agua

Cp_S = Calor específico de la muestra

W_W = Masa de agua

W_A = Masa del recipiente A

W_B = Masa del recipiente B

W_S = Masa de la muestra

ΔT = Caída de temperatura entre A y B

Igualando las ecuaciones II.6 y II.7 tenemos:

$$(Cp_A W_A + Cp_W W_W) \frac{\Delta T}{\theta_A} = (Cp_B W_B + Cp_S W_S) \frac{\Delta T}{\theta_B} \dots \text{II.8}$$

De donde el calor específico de la muestra, Cp_S , puede ser estimado a partir de los datos experimentales.

II.1.3 Método de Calorimetría Diferencial de Barrido

(DSC)

Para hablar de Calorimetría Diferencial de Barrido(DSC), se tiene que referir al Análisis Térmico.

Se define al Análisis Térmico, como el conjunto de técnicas instrumentales, que permiten la detección y cuantificación de -

cambios en las propiedades físicas o químicas de un material como una función de la temperatura. Las propiedades térmicas que pueden ser evaluadas mediante esta técnica son: coeficientes de expansión térmica, dureza, calor específico, cambios de estado (fusión, cristalización, polimorfismo), descomposiciones térmicas, entalpías de reacción, etc.

Dentro del Análisis Térmico las técnicas manejadas son:

- 1) Técnicas que dependen del cambio de peso en la muestra (Termo gravimetría TG, determinación de cambio de peso isobárico e isotérmico).
- 2) Técnicas que dependen de cambios energéticos (Análisis Térmico Diferencial (DTA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y curvas de calentamiento).
- 3) Técnicas que dependen de cambios dimensionales (Dialometría, Dialometría Diferencial y Dialometría Derivada).
- 4) Técnicas que dependen de la evolución de gas.

En nuestro caso la técnica usada: DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido), depende de cambios energéticos. Esta técnica está íntimamente ligada al Análisis Térmico (DTA), pero en DSC

se registra la energía necesaria para estabilizar a cero la diferencia de temperaturas entre la muestra y un material de referencia.

La definición aceptada por la confederación Internacional de Análisis Térmico en Agosto de 1977 es la siguiente:

"Calorimetría Diferencial de Barrido es una Técnica en la cual la diferencia en la energía que entra a una sustancia y a un material de referencia es evaluada como una función de la temperatura, mientras que la sustancia y la referencia están sujetos a temperatura controlada por un programador".

El sistema de operación generalizado en cualquier técnica del Análisis Térmico se muestra en el esquema siguiente:

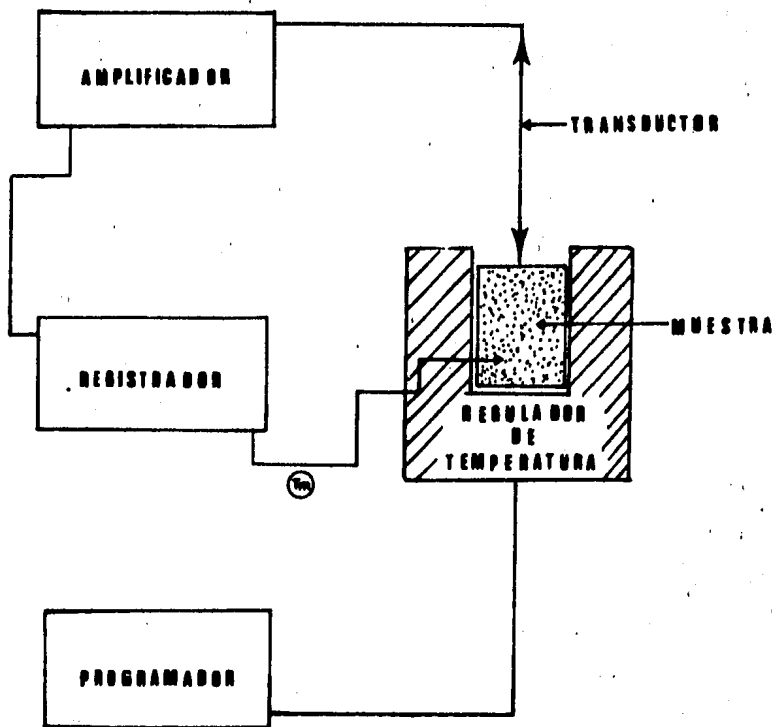


FIG 113 SISTEMA GENERAL DEL ANALISIS TERMICO

La muestra que se requiere estudiar, es colocada dentro de una cámara cuya temperatura es controlada por un programador; los cambios que ocurran en la muestra, son detectados por un transductor (termopar en DTA y DSC) que produce una señal (voltaje en DTA y DSC). Esta señal es enviada a un amplificador y de ahí a un registrador donde la señal es graficada.

El programador debe ser capaz de mantener la temperatura de la muestra en su microambiente. También debe ser capaz de mantener la velocidad de calentamiento seleccionada ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), en un rango de $1\text{-}200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (dependiendo del equipo).

El transductor (termopar) debe estar muy cerca de la muestra; pero no dentro de ella. Unido al transductor debe estar el amplificador de alta sensibilidad y bajo ruido.

El registrador grafica en coordenadas rectangulares. La variable dependiente puede ser (diferencia de temperaturas (ΔT) en DTA, calorías en DSC, diferencia de peso (ΔM) en TG, y diferencia de longitud (ΔL) en Dialometría), y la variable independiente al graficar, temperatura o tiempo, dependerá del evento térmico que se desee estudiar.

El Calorímetro Diferencial de Barrido, en específico, está constituido por un disco de constantán, inserto en un bloque de calentamiento de plata; este disco de constantán cumple también

funciones de termopar. Dentro del disco se colocan los paneles de la muestra y la referencia.

El calentamiento se efectua a través de una resistencia, colocada abajo del bloque de calentamiento de plata.

En la parte inferior de cada uno de los paneles se encuentra un termopar. El termopar en el panel de la muestra es de cromel-alumen; el voltaje de salida es registrado en el eje de las abscisas en el termograma. La temperatura de ambos, muestra y referencia, es registrada para su control por un termopar cromel-constantan.

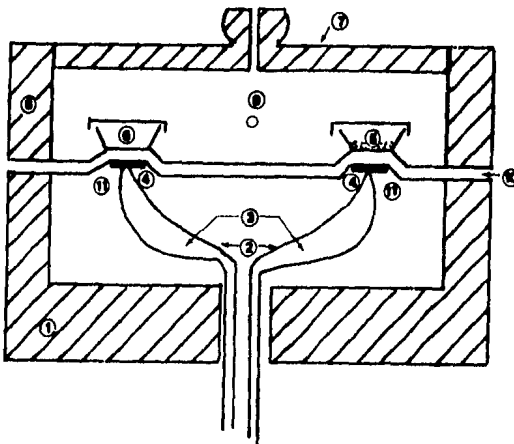


FIG. II A SECCION TRANSVERSAL DEL CALORIMETRO DSC

- | | |
|---------------------------|-----------------------|
| 1 bloque de calentamiento | 7 tapa |
| 2 alambre de alumen | 8 disco de plata |
| 3 alambre de cromel | 9 entrada de gases |
| 4 union del termopar | 10 disco de constante |
| 5 panel de la muestra | 11 disco de cromel |
| 8 panel de la referencia | |

Las gráficas o termogramas obtenidos a través del Calorímetro Diferencial de Barrido, pueden mostrar picos hacia arriba o hacia abajo, indicando así fenómenos exotérmicos y endotérmicos respectivamente.

En la figura II.5 se muestra un termograma típico en la determinación del punto de fusión donde se observan los siguientes parámetros.

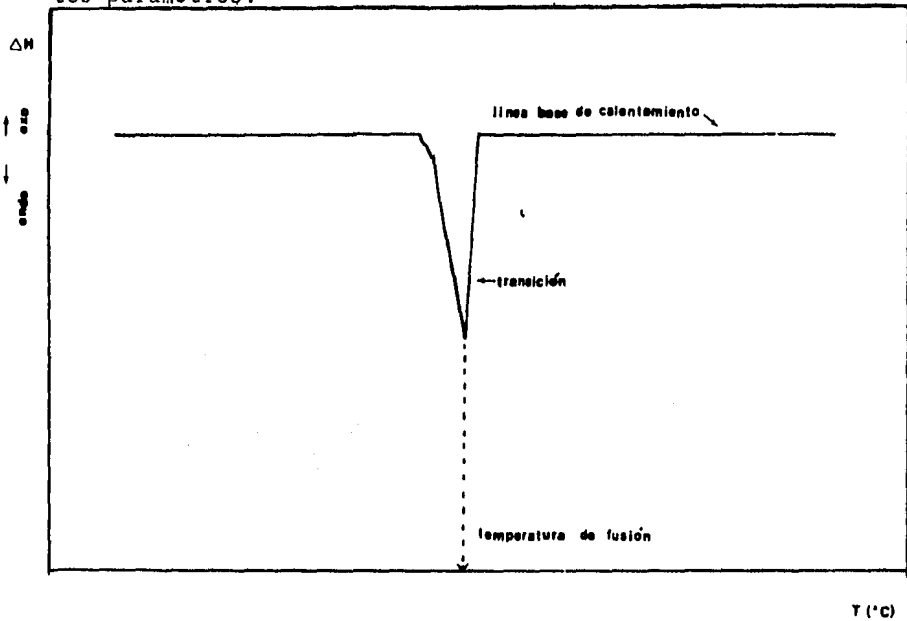


FIG. II.5 TERMOGRAMA TÍPICO DE PUNTO DE FUSIÓN

El termograma muestra la línea base de calentamiento, así como la transición (fusión) donde puede observarse la temperatura de fusión.

En las determinaciones calorimétricas en DSC, existen variables que intervienen en la resolución y exactitud de la determinación; estas son:

1) Velocidad de Calentamiento

La importancia de esta variable reside en que altas velocidades de calentamiento pueden provocar que el fenómeno no sea apreciado adecuadamente. Además las condiciones de equilibrio pueden no alcanzarse, y esto es especialmente importante en el estudio de reacciones de descomposición.

Como resultado de una selección errónea de la velocidad de calentamiento, se puede obtener un termograma defectuoso y por lo tanto una equivocada interpretación de resultados. Esto es, si nosotros tenemos un compuesto determinado y queremos estudiar un fenómeno térmico en él, a través de un cambio entálpico (ΔH) ya sea endotérmico o exotérmico (fusión, vaporización, sublimación, adsorción, desorción, transición vítrea o cristalina, transición de capacidad calorífica, o bien una reacción endotérmica o exotérmica), lo evaluaremos a través de los picos en el termograma (excepto en capacidad calorífica). La posición de los picos depende de la velocidad de calentamiento: a altas velocidades los cambios pueden ocurrir aparentemente a temperaturas más altas de las reales. Para encontrar la velocidad que-

nos proporcione una mejor resolución, es necesario usar varias velocidades en la determinación con una sustancia patrón.

2) Factores relacionados con la muestra.

A) MASA

La cantidad de muestra utilizada en cada determinación es muy importante, mientras mayor sea esta, la sensibilidad del aparato será menor y esto se debe a la posible existencia de gradientes de temperatura dentro de la muestra, que afectarían la exactitud de la determinación.

B) TAMAÑO DE PARTICULA

El tamaño de partícula es otro factor importante en el Análisis Térmico de una muestra. Una misma cantidad de masa de una sustancia, con menor tamaño de partícula, aumenta el área superficial de contacto, por lo que cualquier evento térmico será más completo, y su apreciación será mejor a la realizada con un tamaño de partícula mayor.

En este sentido cabe hacer notar que el tamaño de partícula en la muestra debe ser homogéneo para evitar posibles fuentes de error. Por ejemplo: las cinéticas de descomposición de los sólidos dependen muchas veces del tamaño de la partícula.

Estas reacciones ocurren muchas veces en la superficie de los cristales; y mientras más chicos sean estos, tendrán un área superficial mayor y por lo tanto reaccionarán más rápido que un mismo peso de cristales más grandes.

C) HISTORIA TERMICA DE LA MUESTRA

La historia térmica de la muestra previa al Análisis Térmico debe ser conocida. Esto es debido a que si la muestra ha sido sometida a calentamiento o enfriamiento previos a la determinación, esto puede alterar las características térmicas del producto que se desean estudiar. Por ejemplo, si trabajamos una muestra con azufre en su forma alotrópica rómbica, y lo calentamos antes de la determinación puede sufrir un cambio en su forma alotrópica hacia azufre monoclinico con propiedades muy diferentes al primero. En el caso de los alimentos, los tratamientos térmicos no controlados pueden alterar la composición de los alimentos y por lo tanto sus propiedades.

D) PREPARACION DE LA MUESTRA

En el Análisis Térmico, es muy importante asegurarnos de obtener una homogeneidad en cuanto a composición y humedad de la muestra preparada, con respecto al producto bajo estudio, debido a la magnitud de la muestra utilizada en cada determinación.

II.2 CORRELACIONES TEORICAS

La gran cantidad de datos acerca del calor específico que se requerirían, para describir todos los productos, en todas las posibles condiciones, ha llevado a la utilización de correlaciones teóricas, para la predicción de calores específicos de los alimentos.

II.2.1 Módulo de Siebel

Siebel (1892) en busca de la evaluación del calor específico, para materiales alimenticios tales como: carne, huevo, frutas y vegetales; propuso una relación lineal entre el calor específico del alimento y su contenido de humedad.

Las ecuaciones de Siebel son las siguientes:

Para productos cuya temperatura está por arriba de la temperatura de congelación:

$$C_p = 0.008 (X_{H_2O}) + 0.2 \quad = [\text{Kcal/Kg } ^\circ\text{C}] \dots \text{II.9}$$

Para productos cuya temperatura esta por debajo de la temperatura de congelación:

$$C_p = 0.003 (X_{H_2O}) + 0.2 = [\text{Kcal/Kg}^\circ\text{C}] \dots \text{II.10}$$

Donde:

X_{H_2O} = Porcentaje de agua presente en el alimento.

Las expresiones de Siebel han proporcionado estimaciones razonables para alimentos con alto contenido de humedad.

II.2.2 Modelo de Dickerson

Dickerson (1969), uso otro modelo para predecir el calor específico, dado por la siguiente ecuación:

$$C_p = 0.4000 + 0.00597(X_{H_2O}) = [\text{Kcal/kg}^\circ\text{C}] \dots \text{II.11}$$

Donde:

X_{H_2O} = Porcentaje de agua presente en el alimento.

Donde también se asume que el calor específico de un alimento, es función directa del contenido de humedad del mismo. Su aplicación es principalmente en productos cárnicos, con humedad superior al 26% y jugos de fruta con una humedad ma-

II.2.3 Modelo de Charm

Charm (1978), usó, otra ecuación en donde se involucra la influencia de sus diferentes componentes en el C_p del producto, es decir el efecto de los sólidos grasos y el efecto de los sólidos no grasos, se plantea separadamente, como se indica a continuación:

$$C_p = 0.5001 X_g + 0.299 X_{sng} + 1.0 X_{H_2O} \quad \dots II.12$$

Donde:

- C_p = Kcal/kg °C
- 0.5001 = Calor específico de la grasa líquida
- 0.299 = Calor específico de los sólidos
- 1 = Calor específico del agua
- X_g = Fracción de grasa en la muestra
- X_{sng} = Fracción de sólidos en la muestra
- X_{H_2O} = Fracción de agua en la muestra

II.2.4 Modelo de Heldman

Heldman (1981), ampliando este concepto, incorpora los calores específicos de los componentes básicos de los alimentos, obtenidos, así la siguiente expresión:

$$C_p = 0.3401 X_{\text{CHOS}} + 0.3699 X_{\text{Prot.}} + 0.4000 X_{\text{grasa}} + 0.1999 X_{\text{Cen.}} + 1.0 X_{\text{H}_2\text{O}}$$

Donde:

...II.13

C_p = Kcal/Kg°C

0.3401 = Calor específico de carbohidratos

0.3699 = Calor específico de proteínas

0.4000 = Calor específico de grasa sólida

0.1999 = Calor específico de cenizas

1.0 = Calor específico del agua

X_{chos} = Fracción de carbohidratos

X_{prot} = Fracción de proteínas

X_{cen} = Fracción de cenizas

$X_{\text{H}_2\text{O}}$ = Fracción de agua , X_{grasa} = Fracción de grasa.

Pero para productos con bajo contenido de humedad, la ecuación no puede predecir el C_p . Como señala Moshenin (1980):

" ... los valores experimentales de calor específico de materiales secos, es siempre mayor que aquel calculado a partir de los valores de calor específico de el sólido seco y el contenido de humedad."

M A R C O T E O R I C O

III MARCO TEORICO

III.1 Definición Físicoquímica de Calor Específico

Es bien conocido que cuando se suministra calor a un sistema, su temperatura generalmente se incrementa. Si el sistema no realiza trabajo sobre los alrededores, entonces el calor suministrado, resultará en un incremento en la temperatura del sistema. El calor suministrado a un sistema tiene un efecto a nivel molecular, en relación a sus movimientos moleculares de traslación, rotación y vibración. Estos movimientos se realizan gracias a que las moléculas almacenan energía.

Si nosotros evaluáramos la relación del calor suministrado a un sistema, con su incremento de temperatura, podríamos determinar cuan efectivamente, las moléculas dentro del sistema, almacenan energía térmica.

Esta relación es llamada calor específico de un sistema y esta definido como:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q}{\Delta T} = \frac{dq}{dT} \quad \dots \text{III.1}$$

Las sustancias que requieren gran cantidad de energía para lograr pequeños incrementos de temperatura, tienen gran capacidad calorífica, y por lo tanto su capacidad de almacenar energía es muy alta. Los sólidos y los líquidos son los que generalmente satisfacen este requerimiento. En los gases ocurre lo contrario, con pequeñas cantidades de energía logran grandes incrementos de temperatura; por consiguiente tienen una baja capacidad calorífica, y su capacidad de almacenar energía es por lo tanto muy baja.

La primera ley de la Termodinámica sirve de base a todas las medidas calorimétricas, esta ley nos dice:

" Si una sustancia esta sujeta a cualquier transformación cíclica, el trabajo producido en los alrededores es igual al calor removido de los alrededores. " Castellan (1971).

Una forma matemática de expresar la primera ley es:

para todos los ciclos

$$\oint dW = \oint dQ \quad \dots, \quad \text{III.2}$$

Donde:

dW = Cantidad infinitesimal de trabajo.

dQ = Cantidad infinitesimal de calor.

Rearreglando la ecuación III.2

$$\oint (\delta W - \delta Q) = 0 \quad \dots\text{III.3}$$

Pero si en cambio, se tiene un sistema, que cambia de un estado inicial a otro final diferente al inicial, entonces tenemos que la diferencia de las cantidades infinitesimales de calor y trabajo, mostradas en la ecuación III.3, no será cero sino que será igual a la propiedad de estado del sistema llamada energía interna. (E)

Entonces:

$$dE = \delta Q - \delta W \quad \dots\text{III.4}$$

Sabiendo que en procesos a presión constante:

$$\delta W = p \, dV \quad \dots\text{III.5}$$

Donde:

p = Presión de oposición

dV = Cantidad infinitesimal de volumen

Sustituyendo la ecuación III.5 en III.4 tenemos:

$$dE = dQ - pdV \quad \dots\text{III.6}$$

Reordenando la ecuación III.6

$$dQ = dE + pdV \quad \dots\text{III.7}$$

Integrando bajo los límites (estado inicial (1) y estado final (2)) tenemos:

$$E_2 - E_1 = Q_p - p(V_2 - V_1) \quad \dots\text{III.8}$$

Donde:

Q_p = Calor a presión constante

Reordenando la ecuación III.8 queda:

$$(E_2 + pV_2) - (E_1 + pV_1) = Q_p \quad \dots\text{III.9}$$

Si sabemos que: $E + pV = H \quad \dots\text{III.10}$

Donde:

H = Entalpia

Tenemos que:

$$H_2 - H_1 = Q_p \quad \dots \text{III.11}$$

$$\Delta H = Q_p \quad \dots \text{III.12}$$

Para un cambio infinitesimal del sistema tenemos:

$$dH = dQ_p \quad \dots \text{III.13}$$

Entonces, como sabemos, la entalpía H , es una función de estado que depende, para nuestra conveniencia, de dos variables: - temperatura (T) y presión (p).

Derivando parcialmente con respecto a estas dos variables- tenemos:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \quad \dots \text{III.14}$$

En un proceso a presión constante $dp = 0$ entonces:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \quad \dots \text{III.15}$$

Reordenando la ecuación III.15 y sustituyendo la ecuación- III.13 tenemos:

$$\frac{dQ}{dT}_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \dots \text{III.16}$$

La ecuación III.16 relaciona el calor que entra de los alrededores (dQ_p) al sistema, para incrementar la temperatura dT del sistema. A esta relación se le conoce como calor específico a presión constante C_p .

Por otra parte, en procesos a volúmen constante, se define calor específico a volúmen constante, C_v .

En el caso de la transferencia de calor en alimentos, las experiencias usualmente tienen lugar a presión constante, y por lo tanto se utiliza el término de calor específico a presión constante.

III.2 Calor Específico en alimentos con bajo contenido de humedad

Existen varias teorías acerca de la variación del calor específico de alimentos con bajo contenido de humedad. La primera de ellas se basa en el concepto de calor específico de mezclas; esto es, la capacidad calorífica de un alimento puede estimarse a partir de la suma de la contribución del C_p de sólidos y el C_p del agua. Las correlaciones propuestas por Siebel (1982), Dickerson (1969), Charm (1978), y Heldman (1981), parten de este principio. Si bien estas expresiones predicen con mediana exactitud el calor específico de alimentos con contenidos de humedad mayores al 50%, a contenidos menores, tienden a predecir valores mayores a los obtenidos experimentalmente.

Algunos autores suponen, que mientras más firmemente se encuentra adherida el agua, más baja será su contribución a la capacidad calorífica total.

Freeman (1942) estudió las desviaciones experimentales al modelo de adición. Sugiere que el calor evaluado experimentalmente, incluye no solo el calor requerido para que tenga lugar un cambio de temperatura en la muestra, sino que también incorpora el cambio en el equilibrio del agua - sólido correspondiente.

El calor involucrado en la desorción o adsorción de agua en alimentos con bajo contenido de humedad debe estar relacionado esencialmente con un cambio en la energía de enlace del agua presente; estos enlaces son básicamente del tipo Van der Waals. Por consiguiente un cambio en el equilibrio sólido-agua podría involucrar un rompimiento de estos enlaces.

La otra suposición sobre la que descansa el modelo de adición señala que la contribución de la fracción no acuosa a la capacidad calorífica total es constante e igual a la capacidad calorífica de los sólidos secos (Freeman 1942). En rigor, esta suposición es válida, para sistemas en los que el agua adsorbida está limitada por la superficie externa del sólido, pero en el caso de alimentos donde existe una penetración de agua hacia el interior de las partículas, esta suposición no es enteramente correcta. En otras palabras en un sistema coloidal hidrofílico, la penetración de agua, puede disminuir la rigidez en el interior de la estructura y permitir una mayor libertad de oscilación y probablemente de rotación de las moléculas. Este fenómeno resulta en un incremento en la contribución del calor específico por parte de los sólidos.

Stitt y Kennedy (1942), determinaron el calor específico de alimentos con bajo contenido de humedad. Sus resultados sugieren que a partir del contenido de humedad en el cual los valores experimentales se desvían del modelo de adición, el sólido húmedo pre-

senta unicamente agua de enlace .

Estos autores consideran que al incorporar (Nw) gramos de agua líquida a un gramo de sólido seco (D), se obtendría un sólido humedo (DN) con un calor de hidratación asociado a la mezcla (Hn).

Este fenómeno puede expresarse matemáticamente:

$$D + Nw = DN + Hn \quad \dots \text{III.2.1}$$

Asumiendo que DN es un producto homogéneo, cuya naturaleza es independiente del proceso seguido para obtenerlo; la velocidad de cambio del calor de hidratación con la temperatura estará dada por:

$$\frac{d\bar{H}_n}{dT} = - (\bar{C}_n - \bar{C}_{na}) \quad \dots \text{III.2.2}$$

Donde:

C_n = Calor específico observado

C_{na} = Calor específico obtenido a través del modelo de adición.

En otras palabras ($\bar{C}_n - \bar{C}_{na}$) es la diferencia entre los valores experimental y teórico.

Por otra parte Clifford (1974) propone la existencia de cambios en las propiedades del agua cercana a la superficie de sólidos con bajo contenido de humedad.

Este autor plantea 3 hipótesis acerca del estado del agua - en moléculas biológicas:

- 1.- Agua firmemente ligada a sitios activos, de proteínas, polisacáridos, lípidos, etc.
- 2.- Agua presente en pequeños poros de las moléculas biológicas; esto es, en los espacios formados por los polímeros que constituyen las estructuras biológicas.
- 3.- Agua libre, presente como el principal componente en una dispersión de polímeros y moléculas menores.

Klotz y Luborsky (1959) indican que cuando se ligan sales o iones, a proteínas u otra macromolécula, los complejos así formados adquieren una mayor estabilidad, en combinación con el agua y esto lo deben en gran medida a la formación de un enrejado de hidratación conocido como "lattice", en donde las fuerzas de atracción entre las moléculas de agua y las pequeñas moléculas o iones, ligados a las macromoléculas, confieren al agua pro

piedades más de sólido que de líquido.

Un trabajo fundamental sobre el calor específico en alimentos con bajo contenido de humedad, es el realizado por Yang y Rupley (1979), quienes estudiaron el sistema Lisozima - Agua en un amplio rango de humedad. Estos autores observaron que el calor específico del sistema, es función lineal de la composición para soluciones diluídas. Sin embargo a partir de 0.38gH₂O/g proteína, el calor específico del sistema muestra un patrón irregular de comportamiento como resultado del bajo contenido de humedad del sólido. Estos resultados pueden observarse en la Figura III.2.1

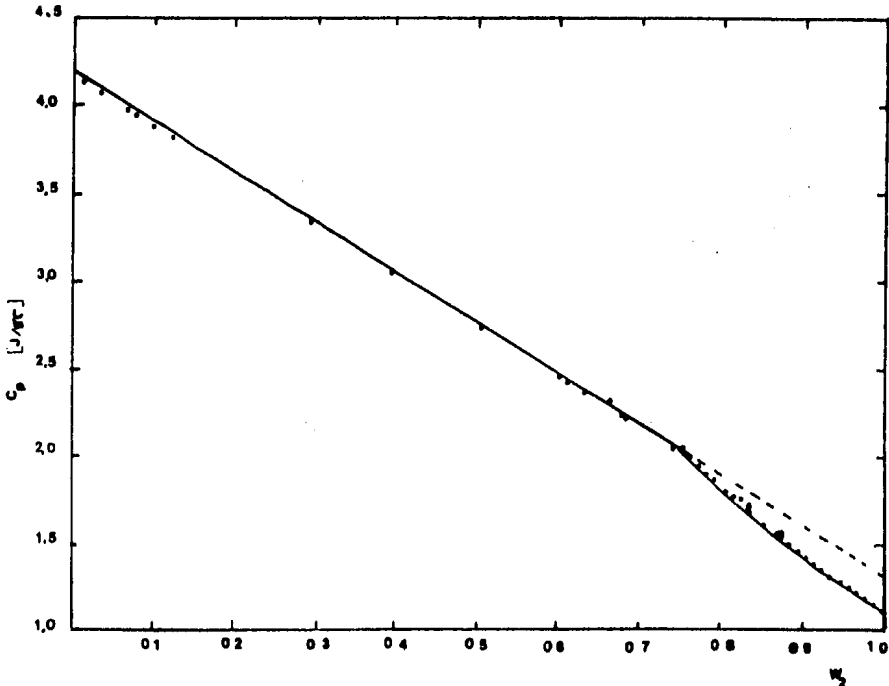


FIG. III.2.1 CALOR ESPECIFICO DEL SISTEMA LISOZIMA AGUA DE 0-10 FRACCION PESO DE PROTEINA - ANALISIS DE MINIMOS CUADRADOS DE LA PORCION LINEAL DE LA FUNCION DE C_p DE 0-0.73 W₂ - YANG Y RUPLEY (1979).

Los resultados para la zona de baja hidratación fueron analizados mediante el siguiente tratamiento.

El calor específico aparente de los sólidos fue determinado por Yang y Rupley (1979) mediante la siguiente ecuación:

$$\phi C_{p2} = \frac{C_p - W_1 C_{p1}^{\circ}}{W_2} \quad \dots \text{III.2.3}$$

Donde:

ϕC_{p2} = Calor específico aparente de la proteína

C_{p1}° = Calor específico del agua pura

C_p = Calor específico experimental

W_2 = Fracción de Proteína

W_1 = Fracción de agua

Para un sistema ideal binario, el calor específico del sis-

tema estará dado por:

$$C_p = W_1 C_{p1}^{\circ} + W_2 C_{p2}^{\circ} \quad \dots \text{III.2.4}$$

Donde:

C_{p2}° = Calor específico de la proteína pura

Para un sistema no ideal binario, el calor específico de exceso, está dado por la expresión:

$$C_{p \text{ exceso}} = C_p - (W_1 C_{p1}^{\circ} + W_2 C_{p2}^{\circ}) \quad \dots \text{III.2.5}$$

Combinando la ecuación III.2.5 y III.2.3 tenemos:

$$\phi C_{p2} - C_{p2}^{\circ} = C_{p \text{ exceso}} \left(\frac{w_1}{w_2} + 1 \right) = C_{p \text{ exceso}} / w_2 \quad \dots \text{III.2.6}$$

Y por consiguiente:

$$\phi C_{p2} = C_{p \text{ exceso}} / w_2 + C_{p2}^{\circ} \quad \dots \text{III.2.7}$$

Los resultados experimentales de Yang y Rupley (1979), en términos de calor específico aparente de los sólidos ϕC_{p2} definido en función de $h(w_2/w_1)$, se muestra en la figura III.2.2.

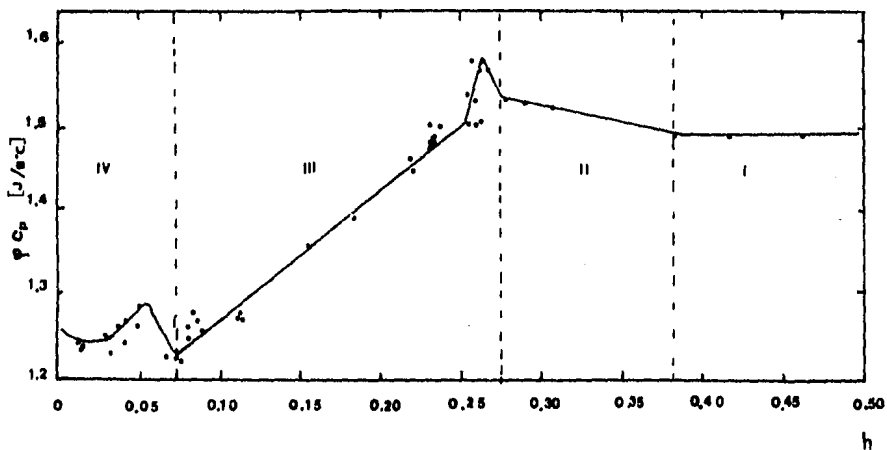


FIG.III.2.2 GRAFICA DE CALOR ESPECIFICO APARENTE DE LISOZIMA DE 0-0.45 DE h YANG yRUPLEY (1979)

Como puede observarse, a partir de los resultados experimentales, es posible distinguir 4 zonas. En la primera de ellas (I) la capacidad calorífica aparente permanece constante y corresponde al calor específico de la proteína pura, C_{p2}° . En esta región el valor de C_{p1} es igual al calor específico del agua pura C_{p1}° .

La zona II tiene una pendiente negativa, por lo que el calor específico de los sólidos (\bar{C}_{p2}) es mayor que el teórico, y el calor específico del agua (\bar{C}_{p1}) es menor que el del agua libre.

Para la zona III el calor específico de los sólidos (\bar{C}_{p2}) es menor que el teórico y el calor específico del agua (\bar{C}_{p1}) es mayor que el del agua libre.

La zona IV el (\bar{C}_{p2}) es menor que el valor teórico y el (\bar{C}_{p1}) es menor que el del agua libre.

La obtención de los valores de \bar{C}_{p1} y \bar{C}_{p2} a partir de la gráfica Fig. III.2.1 se obtienen para cada zona mediante el uso de las siguientes expresiones:

$$\bar{C}_{p2} = C_{p2} - h \left(\frac{d \phi C_{p2}}{dh} \right) \quad \dots \text{III.2.8}$$

y

$$\bar{C}_{p1} = C_{p1} + \frac{d \phi C_{p2}}{dh} \quad \dots \text{III.2.9}$$

La ecuación III.2.8 representa la ordenada al origen de la curva y la ecuación III.2.9 representa la suma de la pendiente y el valor de calor específico del agua pura.

M A T E R I A L E S
Y M E T O D O S

IV MATERIALES Y METODOS

Origen de las muestras

La experimentación se llevó a cabo partiendo de constituyentes básicos de algunos alimentos:

Almidón, fructuosa, sacarosa y caseína (grado analítico marca Merck) y pectina (grado alimenticio).

Preparación de las muestras

Las sustancias fueron tamizadas, seleccionándose el material con tamaño de partícula inferior a 0.003 in correspondiendo a la malla 200.

Con el objeto de obtener muestras con diferente contenido de humedad, para cada una de las sustancias, fué adicionada agua a las muestras por medio de un humidificador casero, con una cámara adaptada para este fin. En la figura IV.1 se muestra un esquema del humidificador.

Los niveles de humedad estudiados se reportan en la tabla -
IV.1

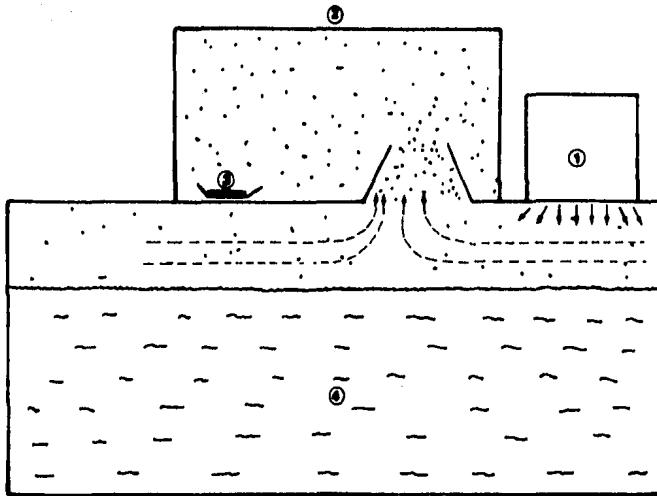


FIG IV,1 ESQUEMA DEL HUMIDIFICADOR

- 1 ventilador
- 2 cámara de vidrio
- 3 muestra
- 4 cámara de agua

TABLA IV.1 NIVELES DE HUMEDAD EN LAS MUESTRAS

MATERIAL	CONTENIDO DE HUMEDAD (%)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Almidón	8.82	9.97	11.64	15.36	18.46	20.26	34.72	50.74
Fructosa	0.17	5.6	10.64	16.8	19.37	28.28	39.78	49.55
Sacarosa	0.19	9.2	16.54	30.29	37.57	46.98		
Caseína	5.465	9.985	18.03	55.22				
Pectina	8.25	21.69	30.51	44.97				

Determinación de humedad.

Las determinaciones de contenido de humedad de las muestras bajo estudio, se hicieron siguiendo el método indirecto reportado en el AOAC (1975). Dichas determinaciones se realizaron por triplicado.

Determinación de Calor Específico.

La determinación del calor específico de las muestras, se realizó en un Calorímetro Diferencial de Barrido modelo 910 (DuPont. Instruments), El calorímetro está conectado a un Programador Analizador Térmico modelo 990 (Du Pont, Instruments).

Las condiciones bajo las cuales se realizó la determinación son señaladas en la tabla IV.2

TABLA IV.2 CONDICIONES DE OPERACION PARA D S C

Limites de Temperatura	= 0 - 100°C
Velocidad de Calentamiento	= 10 °C/min.
Sensibilidad de la Determinación	= 0.5(mcal/in)/seg
Peso de la muestra	= 10 mg.

La metodología de la determinación experimental del calor específico se señalan a continuación:

1) Obtención de la línea base

Dos paneles vacíos son colocados dentro del disco de cons - tantán en los lugares correspondientes a la muestra y referen - cia. El calorímetro es enfriado hasta 0°C con nitrógeno líquido - utilizando para ello un accesorio especial de enfriamiento, has - ta alcanzar las condiciones de equilibrio. El programa de calen - tamiento es puesto en operación de acuerdo a las condiciones pre - viamente establecidas. Como resultado de esta experiencia es po - sible establecer la línea base del termograma como se observa en la figura (IV.2).

2) Determinación de coeficiente de calibración

El sistema, previamente enfriado, es sometido por segunda - ocasión al programa de calentamiento. Para esta determinación es colocado un material de referencia (disco de safiro), con propie - dades térmicas conocidas, es colocado en el lugar de muestra. En la Figura IV.2 se muestra la línea de calibración a partir de la cual el coeficiente de la calibración puede ser calculado median - te la siguiente ecuación.

$$E = \frac{C_{p_s} \text{ Hr m}}{60 \Delta q_s \Delta y'} \quad \dots \text{IV.1}$$

Donde:

C_{p_s} = Calor específico del safiro $\text{mcal/ mg } ^\circ\text{C}$

Hr = Velocidad de calentamiento $^\circ\text{C/min}$

m = Masa del disco de safiro (mg)

Δq_s = Sensibilidad de la determinación $(\text{mcal/in})/\text{seg.}$

$\Delta y'$ = Distancia de la línea de calibración a la línea base del sistema vacío

60 = Factor de conversión de unidades.

3) Obtención del Calor Específico de la muestra

El sistema, llevado nuevamente a las condiciones térmicas - iniciales (0°C), es calentado de acuerdo al programa térmico - establecido toda vez que la muestra del material sujeto a estudio, ha sido colocada en el panel de muestra. Como resultado se obtiene una línea base de la muestra con las características que pueden observarse en la figura IV.2

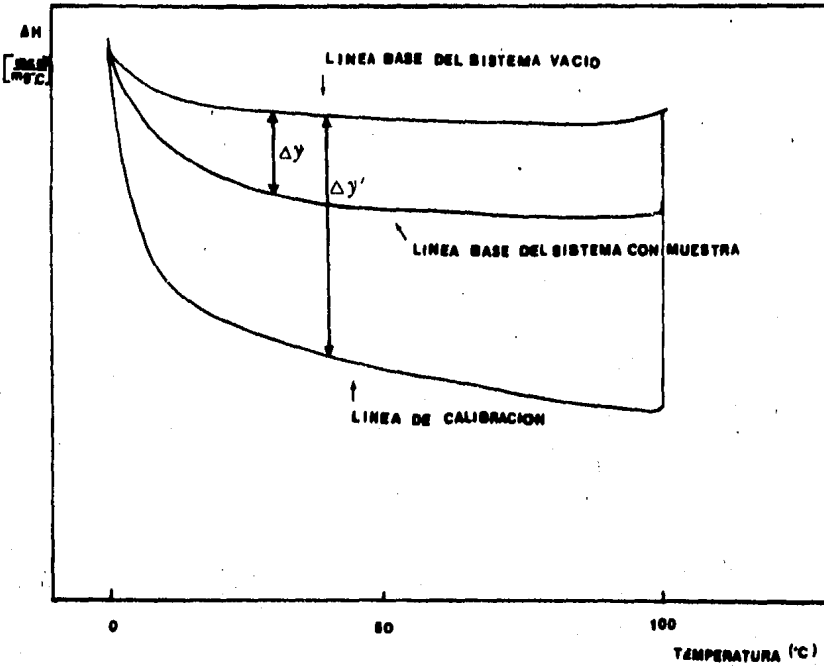


FIG. 2. TERMograma TÍPICO DE LA DETERMINACION DE C_p .

Los cálculos de calor específico de la muestra se realizan en función de la distancia que hay entre la línea base del sistema vacío y la línea base de la muestra; ($\Delta y'$) en el termograma.

La ecuación utilizada es la ecuación IV.1 rearmada como se muestra a continuación:

$$C_{p_m} = \left(\frac{60 EA_{cs}}{Hr} \right) \frac{\Delta y}{m} \quad \dots IV.2$$

Donde:

C_{p_m} = Calor específico de la muestra

E = Coeficiente de calibración

Δy = Distancia entre la línea base del sistema vacío y la línea base del sistema con muestra.

m = Masa de la muestra (mg)

Hr = Velocidad de calentamiento

R E S U L T A D O S
Y A N A L I S I S D E
R E S U L T A O S

V RESULTADOS

V. 1 Análisis Preliminar de las Correlaciones Teóricas

Con el objetivo de conocer la validez de las correlaciones teóricas, a bajos contenidos de humedad, se realizó un estudio comparativo de los valores experimentales de calor específico, reportados por Polley (1980), con respecto a los valores obtenidos mediante el uso de 4 correlaciones teóricas; el modelo de Siebel (1892), el modelo de Dickerson (1969), el modelo de Charm (1978) y el modelo de Heldman (1981).

Para este estudio se seleccionó un grupo de 21 alimentos, reportados por Polley (1980) cuya humedad fluctuaba entre 57 y 38. Los resultados se muestran en la tabla A.1 del apéndice.

En esta tabla se puede observar, que las predicciones no fueron confiables en la mayoría de los casos. Por esta razón la utilización de estas correlaciones en la predicción de calor específico de alimentos con bajo contenido de humedad, conduce a serios errores en el diseño de equipo y cálculos de ingeniería.

Para subrayar estas observaciones, se elaboró una gráfica entre el calor específico experimental de diversos alimentos y

su contenido de humedad.

De esta manera, en la figura V.1.1 se puede observar la desviación de los datos experimentales de calor específico con respecto al modelo de Siebel (1892).

Los calores específicos de los alimentos con un contenido de humedad superior al 50% concuerdan con las predicciones del modelo de Siebel. Sin embargo, conforme se considera alimentos con menor contenido de humedad el modelo propuesto por Siebel, pierde validez para todos los grupos de alimentos estudiados.

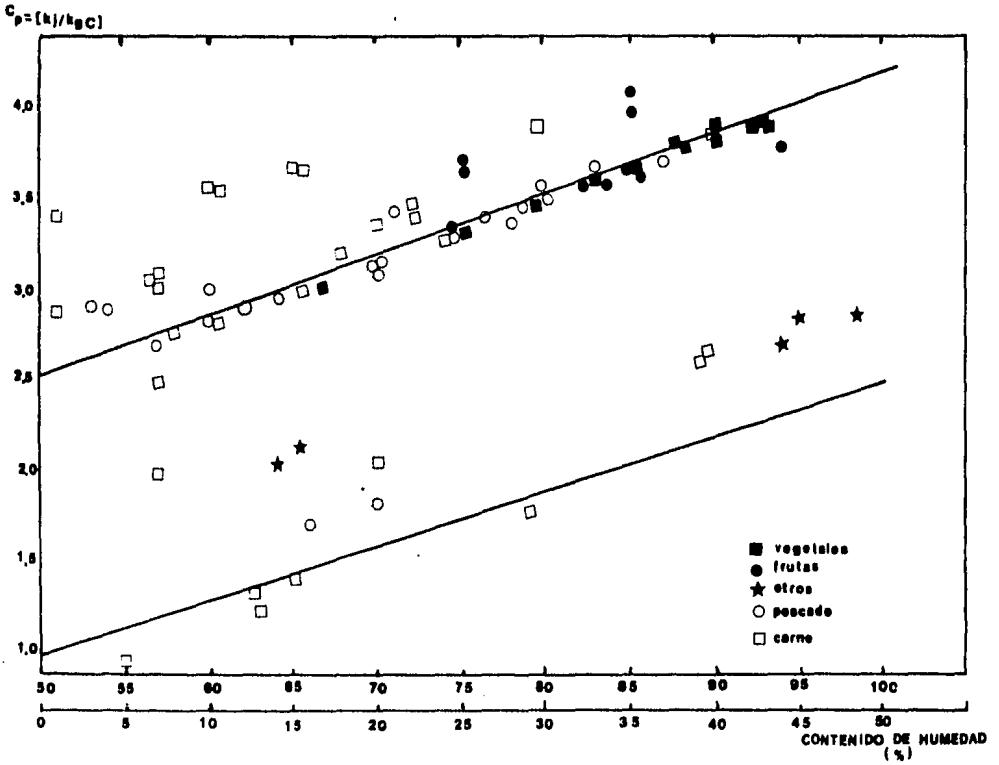


FIG V.1.1 GRAFICA DE C_p DE ALGUNOS ALIMENTOS, POLLEY(1980) Y SU DESVIACION CON RESPECTO AL MODELO DE SIEBEL (1892)

V.2 Resultados Experimentales

Con base en las observaciones realizadas sobre el comportamiento de las correlaciones teóricas existentes en la literatura, el objetivo del presente trabajo fué establecer la relación entre el calor específico de los alimentos con bajos niveles de humedad y su temperatura y contenido de humedad.

Como punto de partida para este análisis, se determinó el calor específico de mezclas sencillas; almidón: agua, caseína: - agua, fructosa : agua, sacarosa: agua y pectina: agua. Las determinaciones se realizaron en un intervalo de temperatura de 20°C- a 78°C, intervalo que comprende las temperaturas que alcanza un alimento durante su deshidratación.

Los resultados de las determinaciones experimentales para - las cinco muestras binarias, se muestran en las tablas V.2.1, - V.2.2, V.2.3, V.2.4, V.2.5 .

TABLA V.2.1. Calor específico del sistema Almidón: H₂O

Temperatura (°C)	CONTENIDO DE HUMEDAD (%)							
	8.92	9.92	11.64	15.36	18.46	20.46	34.72	50.74
20	1.4721	1.5617	1.6496	1.7045	1.9080	1.6655	1.8221	2.6725
30	1.5554	1.6387	1.7587	1.7832	1.9331	1.7564	2.1592	2.6646
40	1.6186	1.7367	1.8506	1.7476	2.0206	1.8372	2.2023	2.7508
49.5	1.6978	1.7472	1.9532	1.9804	2.8962	1.8962	2.497	2.7445
59	1.7673	1.8301	1.9863	1.9674	2.1177	1.9863	2.3929	2.8463
69	1.9214	1.8736	2.1113	2.1081	2.1806	2.0700	2.4787	2.9622
78	1.9440		2.1496	2.1613	2.2865	2.1868	2.6059	3.0933

[=] = KJ / Kg °C

Tabla V.2.2. Datos del C_p del sistema Fructosa : H_2O

Temperatura (°C)	CONTENIDO DE HUMEDAD (%)							
	0.17	5.6	10.63	16.82	19.37	28.28	39.78	49.55
20	1.0605	2.2559	2.3114	2.5620	2.8291	2.724	3.3341	3.4793
30	1.0835	2,2894	2.3530	2.6671	2.9375	2.7583	3.3755	3.5141
40	1.0957	2.3434	2.4259	2.7376	2.9564	2.8509	3.4706	3.5551
49	1.1413	2.3891	2.4606	2.8165	3.1251	2.9723	3.6766	3.7854
59	1.1857	2.5561	2.6574	2.9790	3.3265	3.1557	3.7938	3.8512
69	1.2004	2.7963	2.8613	3.2084	3.4965	3.3022	3.8172	3.8989
78	1.2138	3.039	3.0812	3.3558	3.4149	3.3211	3.7708	3.8407

(=) KJ/Kg°C

Tabla V.2.2. Datos del C_p del sistema Fructosa : H_2O

Temperatura (°C)	CONTENIDO DE HUMEDAD (%)							
	0.17	5.6	10.63	16.82	19.37	28.28	39.78	49.55
20	1.0605	2.2559	2.3114	2.5620	2.8291	2.724	3.3341	3.4793
30	1.0835	2.2894	2.3530	2.6671	2.9375	2.7583	3.3755	3.5141
40	1.0957	2.3434	2.4259	2.7376	2.9564	2.8509	3.4706	3.5551
49	1.1413	2.3891	2.4606	2.8165	3.1251	2.9723	3.6766	3.7854
59	1.1857	2.5561	2.6574	2.9790	3.3265	3.1557	3.7938	3.8512
69	1.2004	2.7963	2.8613	3.2084	3.4965	3.3022	3.8172	3.8989
78	1.2138	3.039	3.0812	3.3558	3.4149	3.3211	3.7708	3.8407

[=] KJ/Kg°C

Tabla V.2.3

Calor específico del Sistema Sacarosa: H₂O

Temperatura °C	0.19	9.32	16.54	30.29	37.57	46.98
20	1.1388	1.3270	1.7995	2.6901	3.2939	3.3181
30	1.1702	1.3323	1.7882	2.7202	3.3064	3.3311
40	1.2354	1.4097	1.9733	2.8191	3.3680	3.3927
49.5	1.2435	1.5500	2.1236	2.7814	3.4714	3.4488
59	1.2623	1.6425	2.3074	2.8345	3.5229	3.5447
69	1.2885	1.7686	2.3844	2.8881	3.6079	3.6121
78	1.3616	1.9360	2.5549	2.8827	3.6079	3.7301

[=] KJ/Kg °C

Tabla V.2.4 Calor Especifico del sistema Casefina: H₂O

Temperatura °C	CONTENIDO DE HUMEDAD (%)			
	5.46	9.98	18.03	52.22
20	0.9395	1.4286	2.0637	3.1779
30	0.9676	1.4780	2.1140	3.2486
40	1.04088	1.6350	2.2747	3.2733
49.5	1.111	1.7309	2.3489	3.3177
59	1.140	1.7924	2.5251	3.2947
69	1.2992	2.0219	2.5766	3.4287
78	1.5278	2.1056	2.6553	

(=) KJ/ kg °C

Tabla V.2.5 Calor específico del sistema Pectina: H₂O

Temperatura °C	CONTENIDO DE HUMEDAD (%)			
	8.25	21.69	30.51	44.77
20	1.02916	2.1738	2.6470	3.2135
30	1.1086	2.2337	2.7290	3.2344
40	1.1644	2.3279	2.7248	3.2428
49.5	1.2786	2.3807	2.8132	3.3420
59	1.3875	2.7571	2.8258	3.3513
69	1.4796	2.7671	2.8898	3.3977
78	2.2471	2.8505	2.8785	3.4132

(=) K J/Kg °C

Los resultados reportados son la media aritmética de 3 ó 4 determinaciones por muestra: El coeficiente de variación, en todos los casos, no fué mayor al 3%.

Los resultados fueron obtenidos a partir del análisis de los termogramas que proporcionó el Calorímetro Diferencial de Barrido, para las 5 mezclas binarias estudiadas. Algunos de los termogramas obtenidos, se muestran en las figuras A.1, A.2, A.3, del apéndice.

V.3 Análisis de resultados

Con el objetivo de observar cual es la desviación de nuestros datos experimentales con respecto al modelo de adición, se constituyeron gráficas del calor específico experimental contra la fracción de agua en la muestra, para cada uno de los sistemas en todo el intervalo de temperatura bajo estudio. Los resultados se muestran en las figuras V.3.1 a la V.3.5 . Las líneas rectas trazadas en las gráficas se obtuvieron por regresión lineal tomando como base el calor específico del agua: $4.187 \text{ KJ /Kg } ^\circ\text{C}$ para una $X_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ y los puntos experimentales con mas alto contenido de humedad. Este tratamiento se realizó para siete temperaturas.

Como se puede observar en todos los casos existe una desviación de los datos experimentales con respecto al valor teórico - esperado, con base al modelo de adición. Esta desviación se hace más notoria cuando se analizan menores contenidos de humedad. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Yang y Ripley (1979) para el sistema lisozima-agua (ver figura III.2.1).

Desde este punto de vista, el calor específico de nuestros sistemas, no responde al modelo de adición como una simple suma de los calores específicos de los componentes puros del sistema,

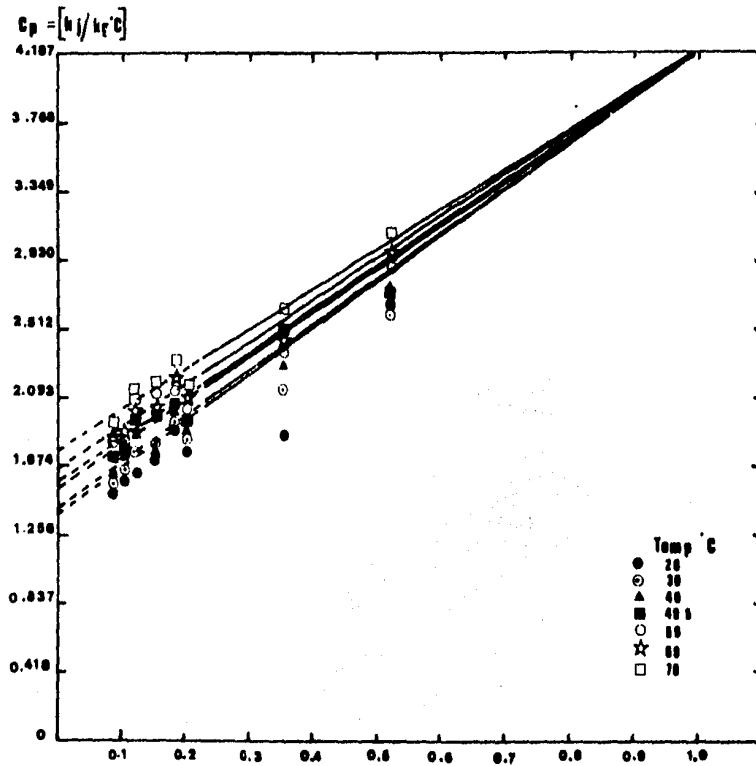


FIG. V.3.1 GRÁFICA DE C_p vs. FRACCIÓN PESO DE AGUA PARA ALMIDÓN

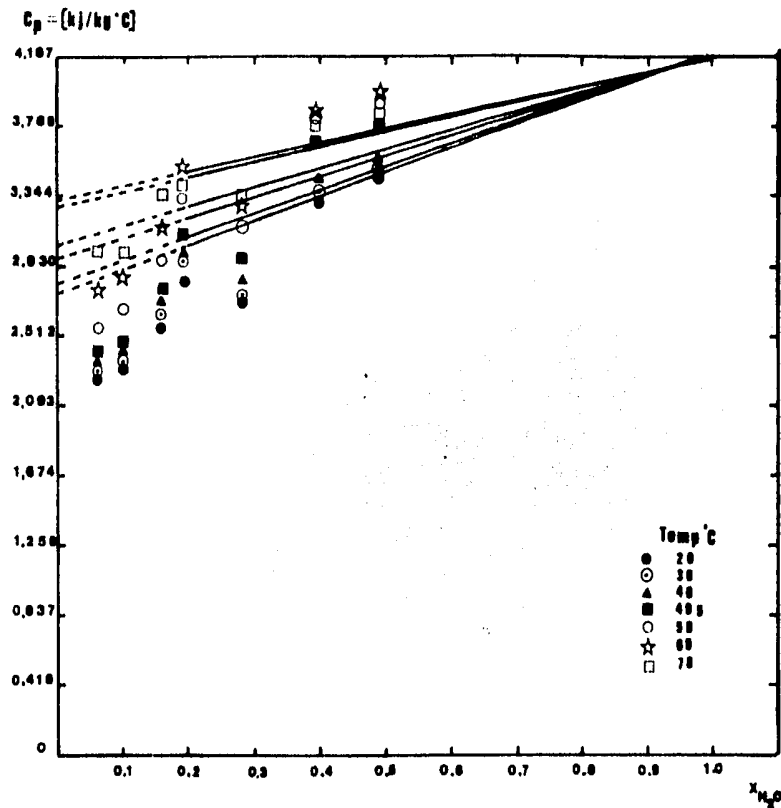


FIG. V.3.2 GRAFICA DE $C_{p_{muestr}}$ vs FRACCION PESO DE AGUA PARA FRUCTOSA.

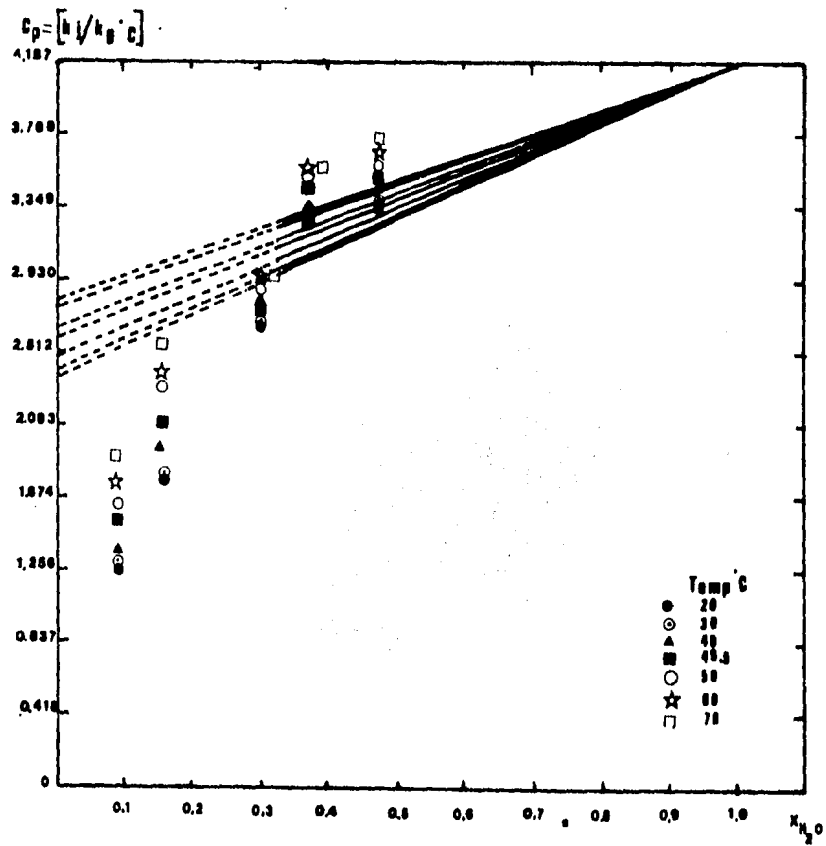


FIG 3.3 GRAFICA DE C_p vs FRACCION PESO DE AGUA (X_{H_2O}) PARA SACAROSA

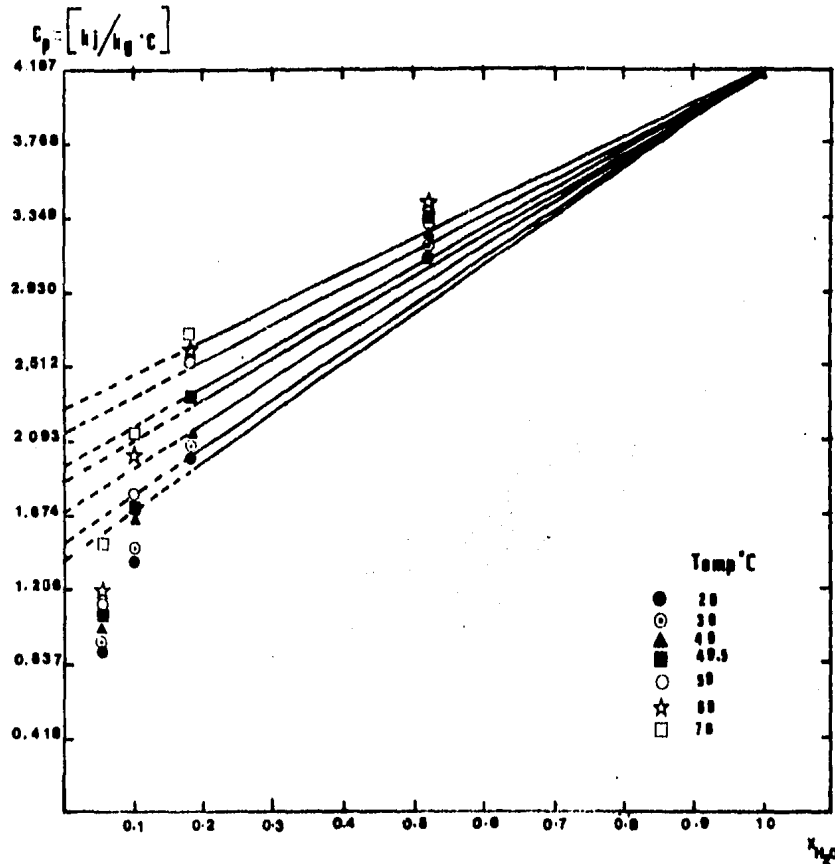


FIG V.34 GRAFICA DE C_p vs FRACCION PESO DE AGUA PARA, CASSIA

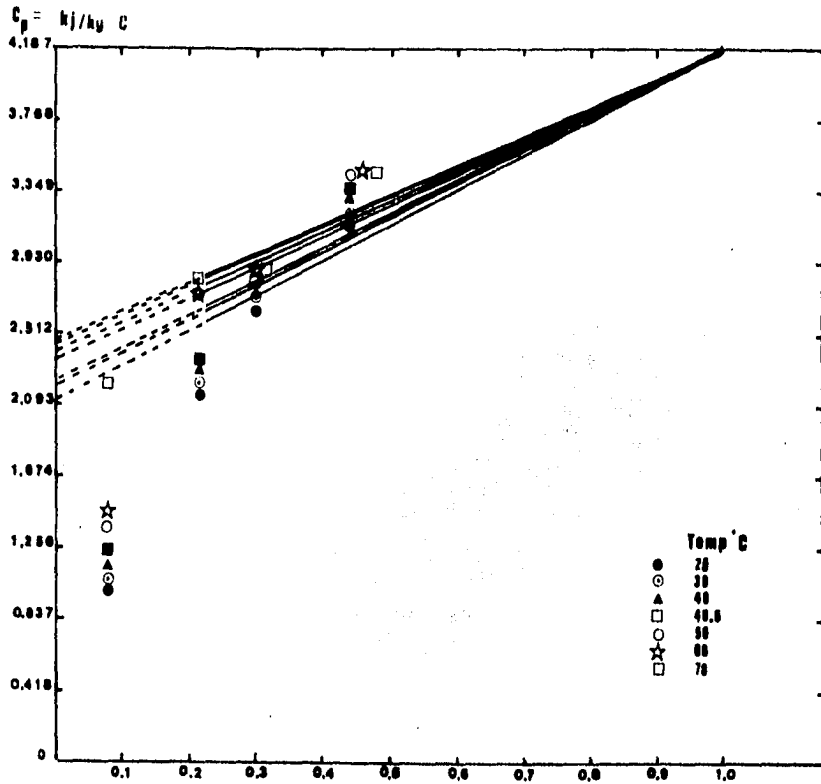


FIG V38 GRAFICA DE $C_{p\text{Producto}}$ vs FRACCION PESO DE AGUA PARA PECTINA

multiplicados por la fracción peso en que se encuentran en la mezcla.

Para encontrar la desviación de los valores experimentales, se calculó el calor específico de exceso definido por la ecuación III.2.5 como: $C_p \text{ experimental} - (w_1 C_{p_1}^{\circ} + w_2 C_{p_2}^{\circ}) \dots \text{III.2.5}$

Donde:

$C_{p_1}^{\circ}$ = Calor específico de agua pura w_1 = Fracción en peso de agua.

$C_{p_2}^{\circ}$ = Calor específico de los sólidos puros w_2 = Fracción en peso de los sólidos.

A partir del $C_p \text{ exceso}$ se estimó el calor específico aparente de los sólidos con la ecuación III.2.7

$$\phi C_{p_2} = \frac{C_p \text{ exc.}}{w_2} + C_{p_2}^{\circ} \dots \text{III.2.7}$$

Los resultados se muestran en los cuadros A.1 al A.5 del apéndice.

Con el objetivo de observar cual era la tendencia del calor específico aparente de los sólidos (ϕC_{p_2}) con respecto al parametro h ; definido como la relación entre gramos de sólido y los gramos de agua, se construyeron gráficas de ϕC_{p_2} vs h para las diferentes temperaturas estudiadas. Estos resultados se reportan en las figuras V.3.6 a la V.3.10

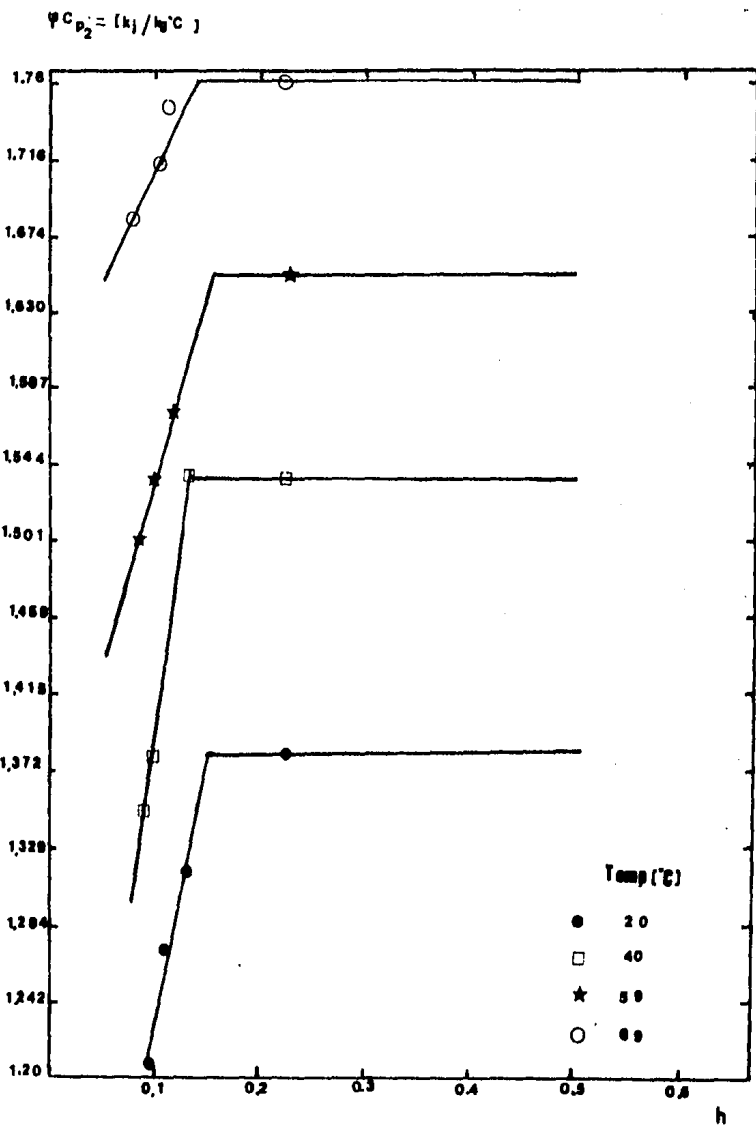


FIG. V.3.6 GRÁFICA DE ΨC_{p2} (calor específico aparente de los sólidos) vs h PARA ALMIDÓN

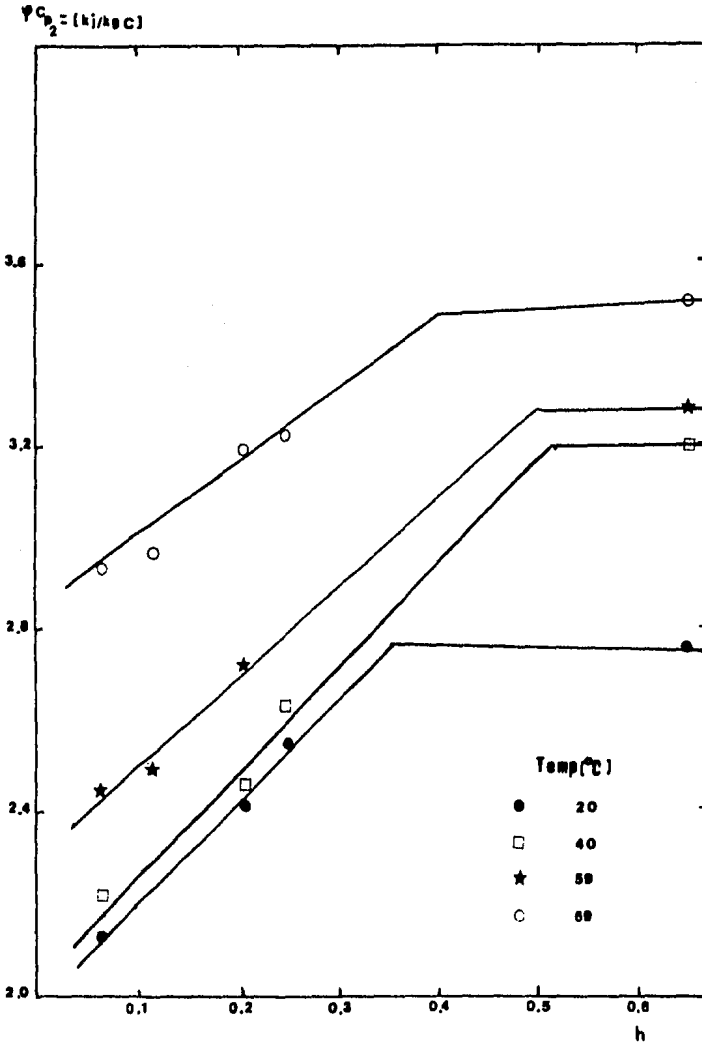


FIG V.37 GRAFICA ψ_{CO_2} vs h PARA FRUCTOSA

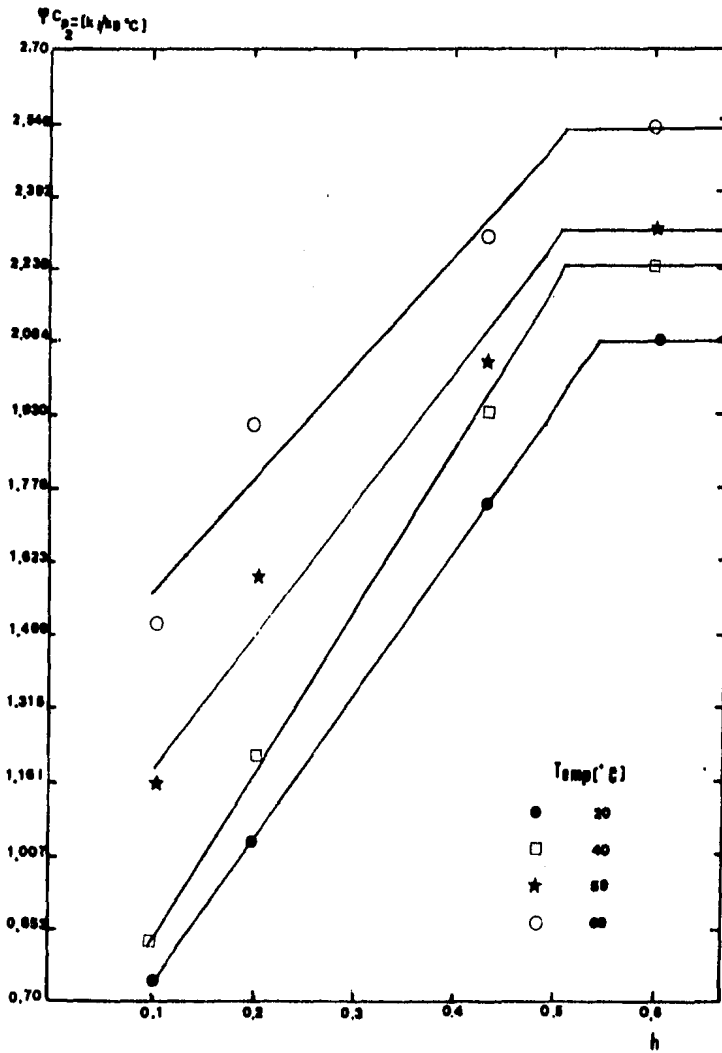


FIG V.30 GRAFICA Ψ_{C_2} vs h PARA SACAROSA

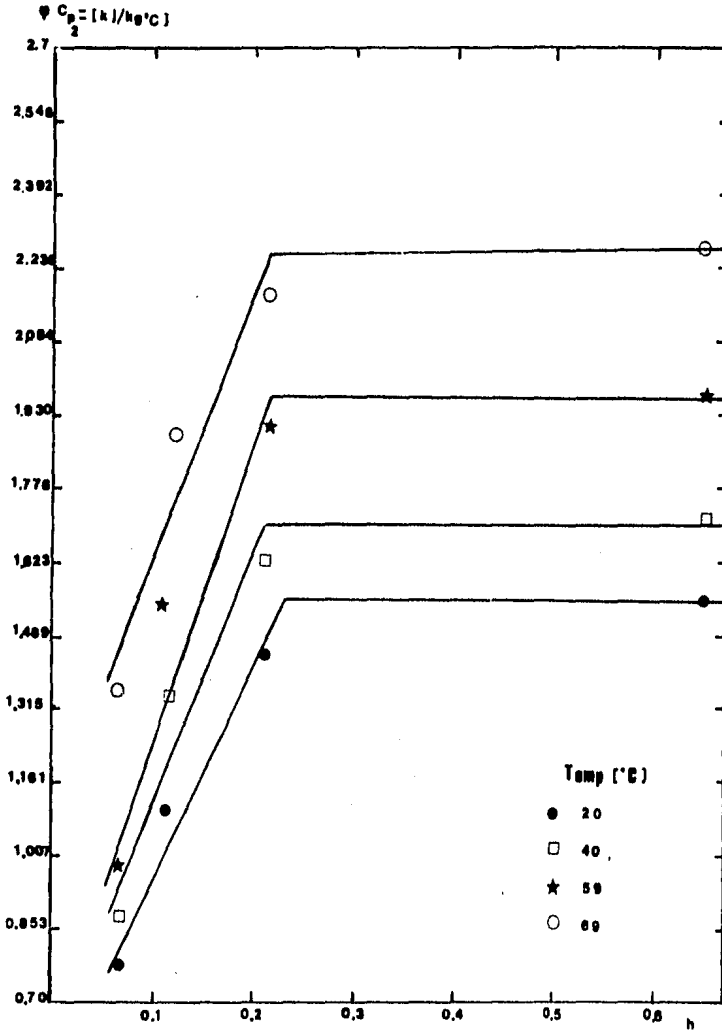


FIG V.39 GRAFICA $I_2 C_2$ vs. h PARA CASEINA

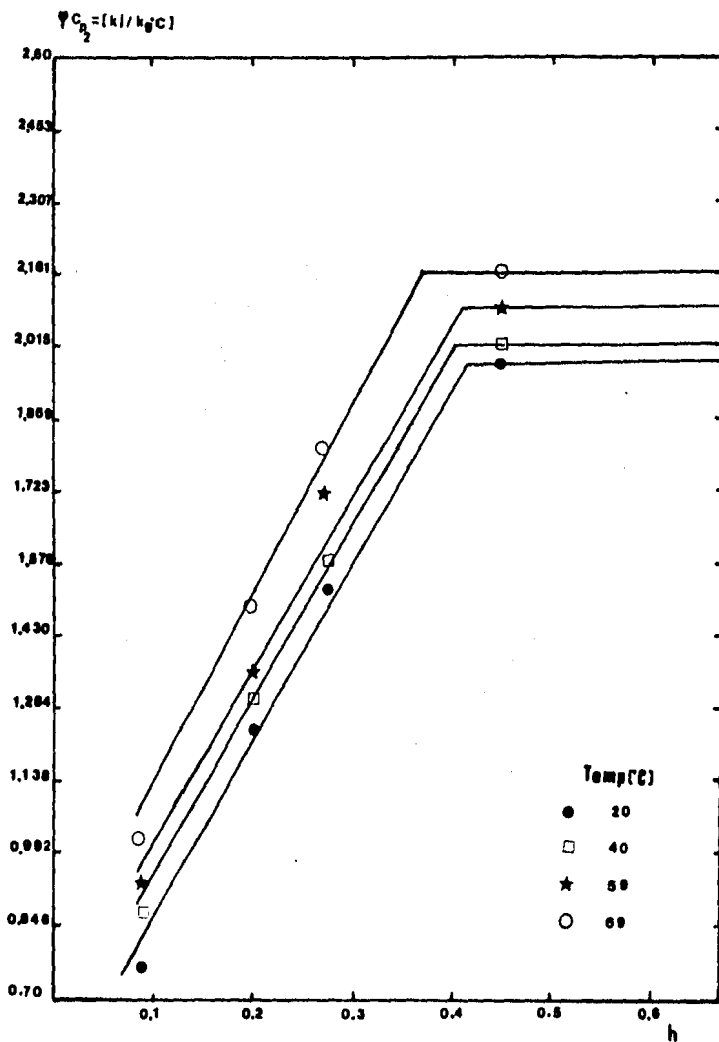


FIG V.310 GRAFICA DE \bar{C}_p (calor específico aparente de los sólidos) vs. h PARA PECTINA

En estas gráficas se pueden distinguir dos zonas. A este respecto es conveniente recordar que al trabajar con un sistema no ideal, las propiedades térmicas tanto del agua como de los sólidos cambian a través del proceso de hidratación. En otras palabras, al hidratar los sólidos en diferentes grados, el equilibrio agua-sólidos cambia y con ello sus propiedades térmicas. Esta evidencia se refleja en la variación lineal del C_p de exceso con h , que tiene lugar en la primera zona. Variación que termina cuando el C_p de exceso se mantiene constante a partir de cierto valor crítico de h . Estos resultados están de acuerdo con los reportados por Yang y Rupley (1979) (ver figura III.2.2)

En el caso del almidón, la zona II de nuestros sistemas, donde la relación calor específico de exceso entre la fracción de sólidos en la mezcla permanece constante, comienza a partir de un valor de 0.14 h , para fructuosa a partir de 0.28 h , para caseína de 0.21 h , para pectina de 0.27 h . En el caso de la sacarosa la zona II comienza a partir de un valor de 0.5 h .

En cuanto a la zona I, en la que el calor específico aparente de los sólidos decrece linealmente con la disminución de h , puede aplicarse el tratamiento matemático expuesto por Yang y Rupley (1979), comentado en el marco teórico de este trabajo. En estos términos, la pendiente de la recta: $(\frac{d}{dh} \frac{\Phi C_{p2}}{h})$ sumada al calor específico del agua libre (C_{p1}^o), da como resultado el ca

lor específico del agua para esta zona, y a esta temperatura --
(C_{p_1}). La ordenada al origen de la gráfica, equivale al calor es
pecífico de los sólidos secos ($C_{p_2}^{\circ}$).

Los resultados de este tratamiento para los sistemas estu -
diados se muestran en los cuadros V.3.1 al V.3.5.

El orden de magnitud de los resultados obtenidos es similar
a los valores reportados por Yang y Rupley en (1979) cuadro --
V.3.6 para las zonas III y I de su gráfica (ver figura III.2.2).

Cuadro V.3.1. Resultados del análisis gráfico del sistema
Almidón : H₂O

Temperatura °C	ZONA I		ZONA II	
	C _{P2}	C _{PH₂O}	C _{P2}	C _{PH₂O}
20	0.9307	7.1213	1.3897	4.187
30	1.3672	8.1165	1.4227	4.187
40	0.9137	9.0104	1.5431	4.187
49.5	1.3385	5.2028	1.5893	4.187
59	1.3478	6.1277	1.6492	4.187
69	1.6584		1.7585	4.187
78	1.6586	4.6341		

[=] K J/KG °C

Cuadro V.3.2. Resultados del análisis gráfico del sistema:

Fructosa : H₂O

Temperatura °C	ZONA I		ZONA II	
	C _{P2}	C _{PH₂O}	C _{P2}	C _{PH₂O}
20	2.0169	6.2526	2.78	4.187
30	2.2069	6.2245	2.8446	4.187
40	2.2195	6.117	2.93	4.187
49.5	2.7182	6.1324	3.0682	4.187
59	2.3045	6.1763	2.88	4.187
69				4.187
78	2.88	5.627	3.3382	4.187

[=] KJ / Kg °C

Cuadro V.3.3 Resultados del análisis gráfico del sistema:

Sacarosa : H₂O

Temperatura °C	ZONA I		ZONA II	
	C _{p2}	C _{pH₂O}	C _{p2}	C _{pH₂O}
20	0.7250	7.2029	2.3807	4.187
30	0.7626	7.3492	2.4012	4.187
40	0.8031	7.5801	2.5348	4.187
49.5	1.0929	6.7288	2.5858	4.187
59	1.2063	6.5502	2.6897	4.187
69	1.3255	6.4237	2.7885	4.187
78	1.5962	6.5395	2.8316	4.187

[=] K J/Kg °C

Cuadro V.3.4 Resultados del análisis gráfico del sistema:

Casefna : H₂O

Temperatura °C	ZONA I		ZONA II	
	C _{P2}	C _{PH₂O}	C _{P2}	C _{PH₂O}
20	0.5527	8.3308	1.5246	4.187
30	0.5945	7.3969	1.5081	4.187
40	0.6540	9.0979	1.6911	4.187
49.5	0.7355	8.2465	1.8707	4.187
59	0.7380	9.7844	1.9528	4.187
69	0.9315	8.9764	2.1395	4.187
78	1.1506	9.0805	2.2630	4.187

[=] KJ /Kg °C

Cuadro V.3.5 Resultados del análisis gráfico del sistema:

Pectina : H₂O

Temperatura °C	ZONA I		ZONA II	
	C _{P₂}	C _{P_{H₂O}}	C _{P₂}	C _{P_{H₂O}}
20	0.4930	7.719	1.8422	4.187
30	0.5627	7.8185	2.2186	4.187
40	0.6702	7.6258	2.082	4.187
49.5	0.7703	7.6499	2.3652	4.187
59	0.5468	10.73	2.3928	4.187
69	1.1213	7.3883	2.4724	4.187
78	1.8637	6.6221	2.4715	4.187

[=] K J/Kg °C

Cuadro V.3.6 Calor específico parcial de Agua y Lisozima

I		III	
$C_{P_1}^{\circ}$	$C_{P_2}^{\circ}$	\bar{C}_{P_1}	\bar{C}_{P_2}
4.183 ± 0.003	1.483 ± 0.009	5.8	1.09

[=] J/g°K

Fuente: Yang y Rupley (1979)

Nota: En la gráfica reportada por estos autores, la zona I de su gráfica corresponde a la zona II de nuestras gráficas y la zona III de Yang y Rupley corresponde a la zona I de nuestro trabajo.

De estos resultados se puede observar que las mezclas estudiadas muestran dos comportamientos diferentes. Esto se debe al efecto de la concentración de humedad sobre el equilibrio agua-sólido y sus propiedades térmicas

En la zona II, la capacidad calorífica del sistema será la simple suma del efecto del agua libre y el efecto de los sólidos completamente hidratados.

En la zona I, como se observa, existe una desviación del comportamiento con respecto al calor específico, tanto de los sólidos como del agua presente en esos niveles.

Las transiciones de los sistemas estudiados, como ya se mencionó con anterioridad, se observan a partir de 0.14 h para almidón, 0.28 h para fructuosa, 0.21 h para caseína, 0.51 h para sacarosa y 0.27 h para pectina; es decir, cuando el sólido se encuentra ligeramente hidratado; entonces la capacidad calorífica del sistema estará definida por el promedio de los calores específicos de los sólidos y el agua bajo estas condiciones.

Los resultados de la zona I, pueden explicarse en términos de un cambio en las propiedades termodinámicas del agua que se encuentra sobre la superficie de las moléculas sólidas formando

la lattice.

Como podemos ver en los cuadros V.3.1 al V.3.5 el C_p del agua en la zona I es mayor que el C_p del agua libre. Esta evidencia puede explicarse en estos términos:

Como sabemos el proceso de hidratación, se lleva a cabo mediante 2 mecanismos básicamente. El primero de ellos tiene lugar cuando las primeras moléculas de agua son adicionadas al sólido y se fijan principalmente en los sitios activos de las moléculas biológicas, formando una capa monomolecular.

Fenemma (1981) discute que este tipo de agua presenta una energía de enlace agua-con hidrógeno de por lo menos 2 veces el valor promedio de la energía de enlace del agua libre (4-5 Kcal/mol.). El contenido de humedad correspondiente a este tipo de agua varía para cada molécula pero generalmente se encuentra entre (0-007) (g H₂O/g sólido seco)

El segundo mecanismo de hidratación es el de condensación-capilar, esto es, en la irregularidades de la superficie (capilares de diámetro menor de 1 μ m.), el agua tiende a condensar y a constituir las capas subsiguientes a la monocapa.

En este tipo de agua, la actividad de la misma se encuen -

tra reducida sustancialmente y la energía de enlace agua-ión - hidrógeno se encuentra incrementada. El contenido de humedad - correspondiente a este comportamiento, es función del tipo de - macromolécula a la cual se encuentra asociada pero en general - se encuentra entre 0.07-0.33 (g H₂O/ g sólido seco).

Finalmente para reforzar la explicación acerca del comportamiento del Cp del agua para la zona I, citaremos lo expuesto por Fenemma (1981): "... la habilidad del agua por "enjaularse" entre enlaces puente de hidrógeno tridimensionales, provee una lógica explicación para muchas de sus propiedades no usuales; por ejemplo, los altos valores para la capacidad calorífica, punto de fusión, tensión superficial, calores de fusión. Todos ellos están relacionados con la necesidad de energía extra para romper los enlaces de hidrógeno intermoleculares.

Con base en los resultados de los cuadros V.3.1 a V.3.5, se puede observar que los valores del calor específico tanto para el agua como de los sólidos para cada molécula bajo estudio, tiene una fuerte dependencia con la temperatura. Dicha dependencia fué explicada mediante el modelo de Arrhenius:

$$C_p = A e^{-m/T} \quad \dots V.3.1.$$

Donde:

m = Es la pendiente de la ecuación linealizando.

A = Es una constante

Este modelo fué el que mejor explicó la dependencia de la propiedad bajo estudio con la temperatura. La explicación rigurosa sobre este tipo de comportamiento será objeto de futuras investigaciones.

Para poder cuantificar la dependencia de C_p con respecto a la temperatura, con base en la ecuación V.3.1., se construyeron gráficas del logaritmo natural de C_p contra el inverso de la temperatura absoluta, tanto para agua como para sólidos. Las gráficas se muestran en las figuras V.3.11 y V.3.12.

Como puede observarse en la gráfica V.3.11, donde se analiza la dependencia del calor específico del agua con la temperatura, el C_p disminuye. Estos resultados pueden explicarse en términos de que a mayor temperatura la concentración de agua de enlace disminuye, agua que como se había señalado con anterioridad, presenta un mayor C_p , este efecto enmascara el comportamiento esperado: el aumento de C_p con la temperatura.

En el caso de la gráfica V.3.12 el calor específico de -

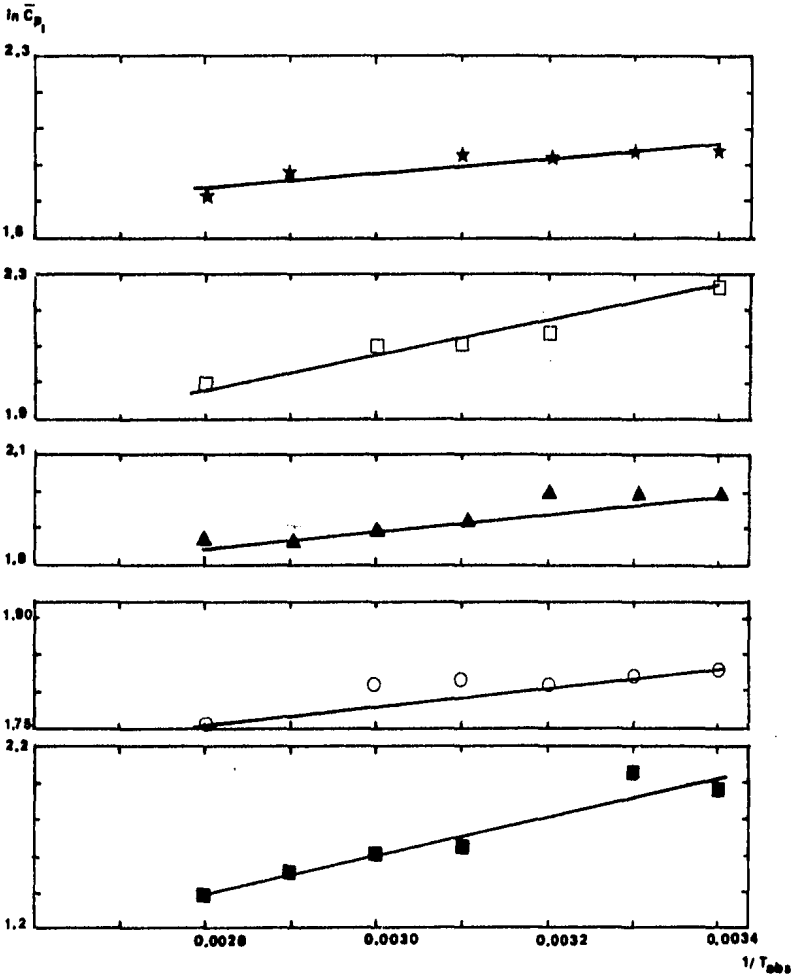


FIG. V.311 GRAFICA DE $\ln \bar{C}_{p_i}$ vs. $1/T_{obs}$ PARA: ■ ALMIDON , ○ FRUCTOSA
▲ SACAROSA , □ CASEINA , ★ PECTINA

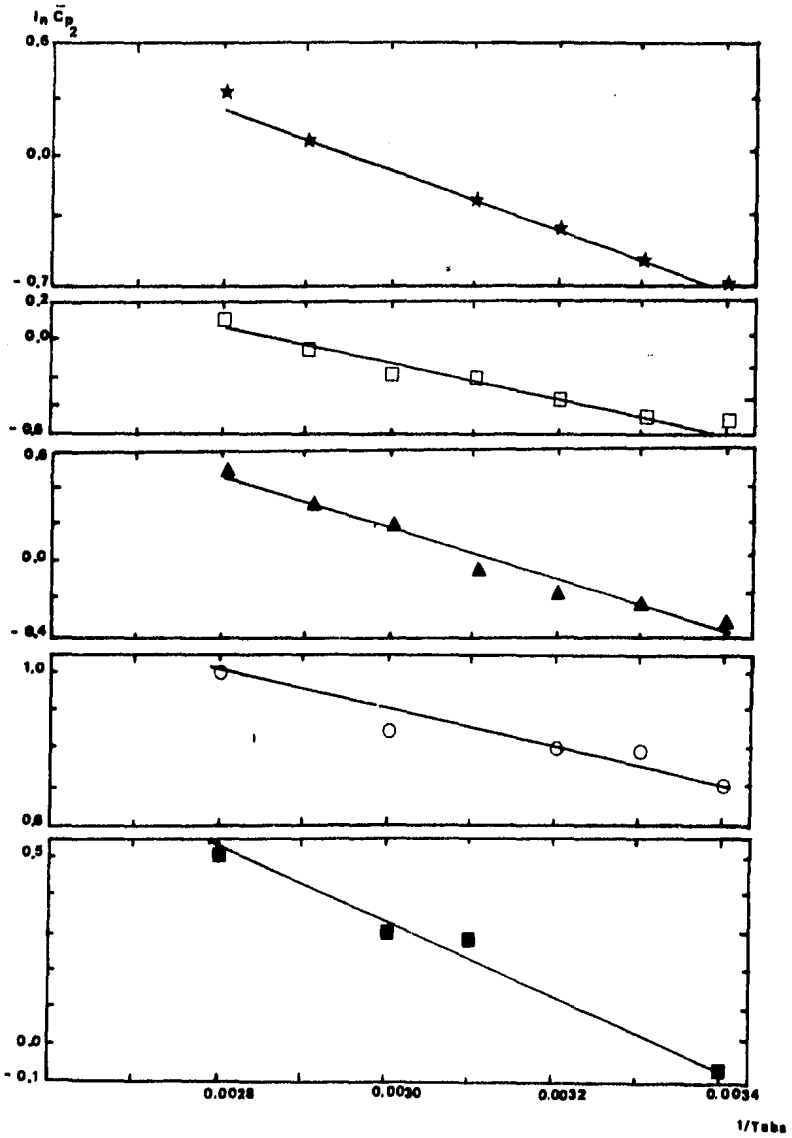


FIG. V.3.12 GRAFICA DE $\ln \bar{C}_p$ vs. $1/T_{abs}$ PARA ■ ALMIDON
▲ SACAROSA, ○ FRUCTOSA, □ CASEINA, ★ PECTINA

los sólidos se incrementa conforme aumenta la temperatura. Estos resultados concuerdan con el comportamiento esperado. El análisis de regresión lineal de las gráficas figura V.3.11 y V.3.12 nos proporciona las siguientes ecuaciones para el C_p -- del agua y sólidos como una función de la temperatura.

Sistema Almidón : H₂O

$$C_{p_{H_2O}} = 0.3541 e^{877.39/T_{abs}} \quad \dots V.3.4$$

$$C_{p_2}^{\circ} = 36.5 e^{1001.02/T_{abs}} \quad \dots V.3.5$$

Sistema Fructosa: H₂O

$$C_{p_{H_2O}} = 3.3902 e^{183.33/T_{abs}} \quad \dots V.3.6$$

$$C_{p_2}^{\circ} = 2.2873 e^{-824/T_{abs}} \quad \dots V.3.7$$

Sistema Sacarosa : H₂O

$$C_{p_{H_2O}} = 3.2543 e^{232.69/T_{abs}} \quad \dots V.3.8$$

$$C_{p_2}^{\circ} = 94.63 e^{-1445.19/T_{abs}} \quad \dots V.3.9$$

Sistema Caseína : H₂O

$$C_{p_{H_2O}} = 2.0228 e^{454.70 / T_{abs}} \dots V.3.10$$

$$C_{p_2}^{\circ} = 101.42 e^{-1572 / T_{abs}} \dots V.3.11$$

Sistema Pectina : H₂O

$$C_{p_{H_2O}} = 3.7061 e^{223.32 / T_{abs}} \dots V.3.12$$

$$C_{p_2}^{\circ} = 134.28 e^{-1654 / T_{abs}} \dots V.3.13$$

Con base en los resultados obtenidos se pensó que para poder predecir el calor específico de alimentos con bajo contenido de humedad era necesario considerar la interacción agua-sólido; es decir, el efecto que tiene esta interacción tanto para el agua presente en la mezcla como para los sólidos. Sin olvidar dentro de esta interacción el efecto que tiene la temperatura sobre estos dos parámetros.

Para poder involucrar los efectos arriba señalados se propone la siguiente expresión:

$$C_{p \text{ mezcla}} = \sum_i C_{p_i}^{\circ} (T, X_{H_2O}) \cdot X_i + \sum_i C_{p_{H_2O}} (T, X_{H_2O}) \cdot X_{H_2O_i}$$

....V.3.14

Donde:

$C_{p_i}^{\circ}$ = Calor específico del i componente evaluado a la temperatura y contenido de humedad requerido.

X_i = Fracción peso del componente i en la mezcla

$C_{p_{H_2O}}$ = Calor específico del agua asociada al componente i como una función de la temperatura y contenido de humedad de la mezcla.

X_{H_2O} = Fracción peso del total de agua que se encuentra asociada al componente i.

La principal suposición del modelo aquí propuesto, es que todo componente i tiene igual afinidad por el agua y que por consiguiente la cantidad de agua asociada a cada componente i es función de la fracción en que se encuentren en la mezcla.

Para comprobar la validez del modelo propuesto, se realizaron determinaciones de calor específico de 4 sistemas constituidos a partir de la mezcla de 2 ó 3 componentes asociados a cierta cantidad de agua. La composición de estos sistemas es muy similar a algunos productos alimenticios como: tubérculos deshidratado, plátano deshidratado, chícharos secos y harina de soya desgrasada. La composición de nuestros sistemas modelo se puede observar en el cuadro V.3.13

Esta composición fué obtenida de las "Tablas de composición de alimentos comunmente usados en América Latina" publicado por el INNAP (1979).

Para realizar las predicciones se aplicó la ecuación V.3.14 combinada con las ecuaciones V.3.4 a la V.3.13, para cada componente presente en los 4 sistemas utilizados. Para observar con más detalle la aplicación de las ecuaciones se muestra un ejemplo de cálculo para el sistema túbérculo deshidratado, en el apéndice B.

Los resultados de las predicciones se indican en los cuadros V.3.14 a V.3.17.

Como se puede observar los resultados experimentales del calor específico de los sistemas, son muy cercanos al valor obtenido mediante el uso de la ecuación V.3.14 combinando con las ecuaciones V.3.9 a la V.3.13 para cada caso particular; en general, los valores que puede predecir el modelo son inferiores a los valores experimentales. El % de error promedio entre los datos experimentales y los predichos es 6.32 %. El error encontrado indica que la confiabilidad de los datos obtenidos mediante el uso de la ecuación aquí propuesta es bastante aceptable en relación a los modelos propuestos hasta la fecha.

Si comparamos el valor obtenido mediante el uso de las --- ecuaciones V.3.14 con los obtenidos por las correlaciones teóricas de Siebel (1892), Dickerson (1969) y Heldman (1981), podemos observar lo siguiente:

Los valores obtenidos mediante el uso de la ecuación de -- Siebel (1892) son inferiores a los experimentales hasta en un 33% considerando los valores experimentales a 20°C; pero a 78°C la ecuación de Siebel da valores inferiores hasta en un 58 %.

La ecuación de Dickerson (1969) estima valores superiores a los experimentales a 20°C, hasta un 22%, e inferiores a los experimentales hasta 33% para 78°C.

El modelo de Heldman (1981) estima valores aceptables de C_p de alimentos pero solo considerando la temperatura de 20°C donde el error máximo es de 9.5%. Sin embargo a 78°C, los valores experimentales son superiores en un 38%.

Tabla V.3.13 Composición de los sistemas estudiados

Sistema	% Almidón	% Fructosa	% Sacarosa	% Caseína	% Humedad
Tuberculo deshidratado	76.2			9.4	14.4
Plátano deshidratado	10.44		65.75		13.0
Chícharos secos	42.37	24.16		23.46	10.0
Harina de soya deshidratada	42.81			46.98	10.2

Cuadro V.3.14 Propiedad del C_p de modelo de Tubérculo deshidratado

C_p exp. *	T(°C)	\bar{C}_p Alm.	\bar{C}_p Prot.	$C_{PH_2O-Alm.}$	$C_{PH_2O-Prot.}$	C_p predicho *	Siebel (1892) C_p *	Dickerson (1969) C_p *	Heldman (1981) C_p *
0.4367	20	0.9263	0.4751	7.0548	9.4933	0.4309	0.3167	0.5337	0.4378
0.4518	30	1.042	0.5620	6.4244	9.0850	0.4320			
0.4727	40	1.1750	0.6674	5.8309	8.6445	0.4400			
0.4828	49.5	1.3104	0.7798	5.3513	8.264	0.4516			
0.5061	59	1.4357	0.8886	4.9754	7.95	0.4642			
0.5288	69	1.5976	1.03512	4.569	7.6145	0.4846			
0.5486	78	1.7180	1.1483	4.3124	7.3894	0.5000			

[=] KJ/Kg°C

Composición: Almidón 76.2% Proteína 9.4% Humedad 14.4%

* [=] Kcal/kg°C

Cuadro V.3.15 Predicción de C_p de Harina de soya deshidratada

* C_p exp.	T(°C)	\bar{C}_p Alm.	\bar{C}_p Prot.	C_{pH_2O} -Alm.	C_{pH_2O} -Prot.	* C_p predicho	Siebel (1892) C_p *	Dickerson (1969) C_p *	Heldman (1981) C_p *
0.3834	20	0.9263	0.4751	7.0548	9.4933	0.3515	0.2827	0.4609	0.4200
0.3479	30	1.042	0.5620	6.4244	9.0850	0.3611			
0.4196	40	1.1750	0.6674	5.8369	8.6445	0.3750			
0.4315	49.5	1.3104	0.7798	5.3513	8.264	0.3910			
0.4481	59	1.4357	0.8886	4.9754	7.95	0.4106			
0.4640	69	1.5976	1.03512	4.569	7.6145	0.4323			
0.4752	78	1.7180	1.1483	4.3124	7.3899	0.4516			

[=] KJ/Kg°C

* [=] Kcal/Kg°C

Composición: Almidón 42.41% Caseína 46.98% Humedad 10.2%

Cuadro V.3.16 Predicción de C_p de Plátano deshidratado

C_p exp. *	T(°C)	C_p Alm.	C_p Sac	$C_{H_2O-Alm.}$	C_{H_2O-sac}	C_p predicho *	Siebel (1892) C_p *	Dickerson (1969) C_p *	Heldman (1981) C_p *
0.4032	20	6.9263	0.6691	7.0548	7.2091	0.3841	0.3054	0.4776	0.4280
0.4092	30	1.042	0.7734	6.4244	7.0323	0.3974			
0.4373	40	1.175	0.9067	5.8369	6.7199	0.4128			
0.4653	49.5	1.3104	1.04727	5.3513	6.6996	0.44			
0.4895	59	1.4357	1.1817	4.9754	6.5714	0.46			
6.5103	69	1.5976	1.3608	4.569	6.4248	0.49			
0.5354	78	1.7180		4.3134	6.3268	0.51			

[=] KJ/Kg°C

* [=] Kcal/Kg°C

Composición : Sacarosa 65.75% Almidón 20.13% Humedad 13%

Cuadro V.317 Predicción del Cp de Chícharo Deshidratado

C_p exp.	T°C	\bar{C}_p Alm.	\bar{C}_p Prot.	\bar{C}_p Fruct.	$\bar{C}_{p_{H_2O-Alm.}}$	$C_{p_{H_2O-Prot.}}$	$C_{p_{H_2O-Fruct.}}$	C_p predicho *	Siebel (1892) C_p^*	Dickerson (1969) C_p^*	Heldman (1981) C_p^*
0.4196	20	0.9263	0.4751	2.0070	7.0548	9.4953	6.3355	0.3642	0.2811	0.4597	0.4130
0.4222	30	1.042	0.5620	2.1276	6.4244	9.0850	6.2122	0.4277			
0.4436	40	1.1750	0.6694	2.2579	5.8309	8.6445	6.0895	0.4447			
0.4696	49.5	1.3104	0.7798	2.3828	5.3513	8.264	5.9800	0.4633			
0.4896	59	1.4357	0.8886	2.4928	4.9754	7.95	5.8896	0.4818			
0.5682	69	1.5976	1.0351	2.6278	4.3124	7.6145	5.7858	0.5085			
0.6682	78	1.7180	1.1483	2.7239		7.3891	5.7150	0.5279			

[=] KJ/Kg°C

* [=] kcal/Kg°C

Composición: Almidón 42.37%, Proteína 28.46%, Fructosa 24.16% , Humedad 10%

C O N C L U S I O N E S

VI CONCLUSIONES

Con base en los resultados experimentales y teóricos presentados en este trabajo se puede concluir lo siguiente.

Las correlaciones teóricas reportadas por Siebel (1892), Dickerson (1969), Charm (1978) y Heldman (1981), para predecir el calor específico de alimentos con bajo contenido de humedad (menor al 50 %), no proporcionan resultados confiables. Aún más, el porcentaje de error se incrementa conforme se consideran mayores temperaturas, ya que estas correlaciones son función de la composición.

A partir del modelo desarrollado mediante este trabajo es posible predecir el calor específico de alimentos con bajo contenido de humedad como una función de la composición global y la temperatura de trabajo, obteniéndose valores confiables que nos proporcionan un menor margen de error para efectos de cálculos de Ingeniería. Es importante hacer notar que el modelo aquí propuesto tiene un porcentaje de error promedio de 6.8 %.

Este error se debe a 2 limitantes principales del modelo:

La primera de ellas es que los niveles de hidratación utilizados durante la experimentación fueron insuficientes para observar de manera más concreta, la tendencia exacta de dependencia de ϕ_{Cp_2} con h . Esta limitante se justifica en términos de que nuestro objetivo era obtener una tendencia generalizada del comportamiento de diferentes sistemas sólido : agua.

Otra limitación importante del modelo aquí propuesto es el hecho de que se considere que en una mezcla de sólidos, cada uno de sus componentes muestra igual afinidad por el agua presente.

A pesar de estas limitantes, el modelo propuesto funciona - bajo estas condiciones, proporcionando datos de mayor exactitud - que los obtenidos mediante las correlaciones existentes en la literatura.

Es nuestro interés esquematizar, en términos generales, el comportamiento térmico tanto de mezclas sólido:agua como de mezclas más complejas.

Este primer intento por explicar la dependencia del calor específico de un alimento de bajo contenido de humedad con su composición y temperatura, en una forma más rigurosa a la empleada en la literatura de Ingeniería en Alimentos, deberá ser motivo de un análisis más profundo en un futuro, para estable-

cer la especificidad de las propiedades térmicas de los sistemas sólido- agua.

B I B L I O G R A F I A

VII B I B L I O G R A F I A

- 1.- American society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning. Engineers (1964) "ASHRAE guide and data book-Application". Am. Soc. of Heating, Refrigerating and air conditioning Engineers. Inc - New York"
- 2.- Barrante, R. James, (1977), "Phisycal Chemistry for the Life Sciences" Prentice Halls, New Yersey.
- 3.- Castellán, W.G., (1971), "Phisycal Chemistry", Addison-Wesley Pub. Co., USA.
- 4.- Charm, S.E. (1978), in "Food Process Engineering.", The AVI Publishing , Co. Inc., Westport, Conn. USA.
- 5.- Clifford, F.E. (1974) in "Water a Comprehensive Treatise" , - Vol. 5, Plenum Press, New York,
- 6.- Dickerson R.V. Jr. (1968), in "The Freezing Food Preservation" Pub.Co. Inc., Westport, Conn, USA.
- 7.- Du. Pont. Company Instruments Products, "Manual de manejo - del Programador Analizador Térmico modelo 990"

- 8.- Du Pont Company Instruments Products, "The Case for a Generic Definition of Defferential Scanning Calorimetry", Thermal Analysis Review.
- 9.- Fennema, Owen.,(1981), "Principles of Fodd Science, Part - I. Food Chemestry" , Copyright, Marcel Dekker. - Inc. USA.
- 10.- Franks, P (1978), "Water a Comprehensive Treatise", Vol. 5, - Plenum Press, New York.
- 11.- Freeman, M. G. (1942), "Heat Capacity and Bound Water in - Starch Suspensions", Archives of Biochemistry, - (1) p. 27-37
- 12.- Hayakawa, K. and H Wang Michael P.,(1979), "A Specific -- Heat Calorimeter for Foods", Journal of Food - Science., Vol. 94 (2) p.
- 13.- Heldman D.R., (1981), "Food Process Engineering", the AVI Pu. Co. Inc., Westport Conn., USA.
- 14.- INCAP, ICNND, (1979), "Tabla de composición de alimentos co munmente usados en América Latina".

- 15.- Kirk and Othmer (1972), " Enciclopedia de la Tecnología Química", Ed. UTHEA, Tomo I, p. 454-470.
- 16.- Klotz y Luborsky, (1959), in "The Proteins; Composition, Structure and Function"; Academic Press, 2nd. Edition Vol. 2, p. 276-304.
- 17.- Labuza. T.P., (1968), " Sorption Phenomena in Foods", Food Technology, Vol. (22), p. 263-273.
- 18.- Lüscher, Mattli, M. (1982), "Thermodynamic Functions of Biopolymer, Hydratation. I their determination by vapor pressure studies. Discussed in an Analysis of the Primary Hydration Process", Biopolymers, Vol 21, p. 403-418.
- 19.- Mackenzie, R. C., (1972), "Differential Thermal Analysis", Academic Press Inc. USA.
- 20.- Moshenin, Nuri M, (1980), "Thermal Properties of Food and Agricultural Materials", Gordon and Breach Science Publishers, New York.
- 21.- Murray R. Spiegel Ph. D, (1970), "Estadística", Series compendios Schaums, Ed. Mc. Graw Hill, México.

- 22.- Neurath, Hans., (1970), "The Proteins; Composition, Structure, and Function", Academic Press, 2nd. Edition Vol. 2 p. 276-304 New York.
- 23.- Official Methods of Analysis of the A.O.A.C., (1975), "Método Indirecto para la Determinación de Humedad", 14.004, 12th edition Washington.
- 24.- Parker and Stout, (1966), in "Thermal Properties of Food and Agricultural Materials", Gordon and Breach Science Publishers, New York 1980.
- 25.- Perry R. H. and Chilton, (1973), "Chemical Engineers Handbook" 5^a Edition, Mc. Graw Hill, USA.
- 26.- Polley, S.L. Snyder, O.P., Kotnour, P., (1980), "A Compilation of Thermal Properties of Foods", Food Technology, Nov. p. 76-94
- 27.- Portilla, D. M., Wests, A. R., (1977), "Análisis Térmico--Principios y Aplicaciones", Rev. Soc. Quim. Méx. -- Méx., Vol 21 (6) Nov-Dic.
- 28.- Razo, L., Asomosa M., (1975), "Breve Introducción al Análisis Térmico" Apuntes del curso impartido en la-

UAM-Iztapalapa.

- 29.- Siebel, (1892), in "Food Process Engineering" the AVI Pub. -
Co. Inc. Wesport Conn. USA. 1981.
- 30.- Stitt F., and E.K., Kennedy , (1942), "Specific Heat of De-
hydrated Vegetables and Egg Power", Food Rese-
arch, 10: 426-434.
- 31.- Toulow Kian Y.S., (1970), "Specific Heat", in "Thermophy
sical Properties of Matter" , Vol. 5, New York.
- 32.- Tressler, D. K., and Joslyim M. A., (1978), "Fruit and Ve-
getable Juice Processing Technology", 2nd. Edi
tion, The AVI Pub. Co. Inc.
- 33.- Tressler, V. A., (1968), "The Freezing Preservation of --
Foods", The AVI Pub. Co., Inc. Westport Conn.
- 34.- Ureta, Barrón, E., (1975), "Fisicoquímica. El Equilibrio-
Químico", Editorial Limusa, 1a. Edición, Méx.
- 35.- Watson E. S., et-al, (1964), " A Differential Scanning Ca
lorimeter for Quantitative Differential Thermal
Analysis", Analytical Chemistry Vol.36 (7) June

36.- Wesley W. M., Wendlant, (1974), "Thermal Methods of Analysis",
Willey Interscience, USA.

37.- Yang Hsiong-Pang, and Rupley John A., (1979), "Protein-Wa -
ter Interactions. Heat Capacity of the Lisozyme-
water system", Biochemistry, Vol 18 (12)

WJ

A P E N D I C E

Apéndice A

- 1 Termogramas experimentales.

- 2 Estudio comparativo de los valores de Cp Experimentales y Teóricos de algunos alimentos.

- 3 Resultados de Cp de exceso y Cp₂ para los sistemas estudiados

Fig. A.1 Termograma experimental para Sacarosa

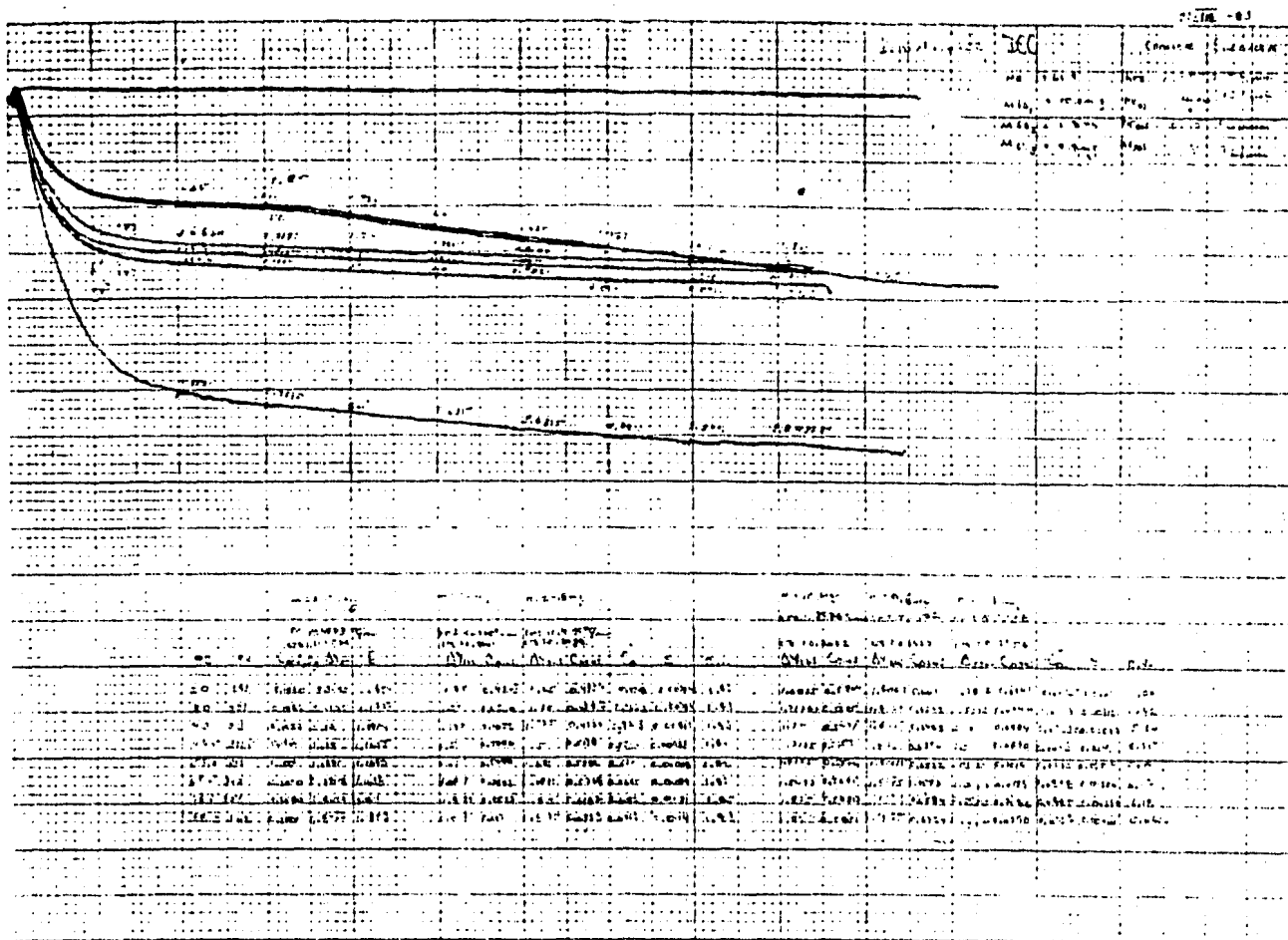


Fig. A.2. Termograma experimental para Fructosa

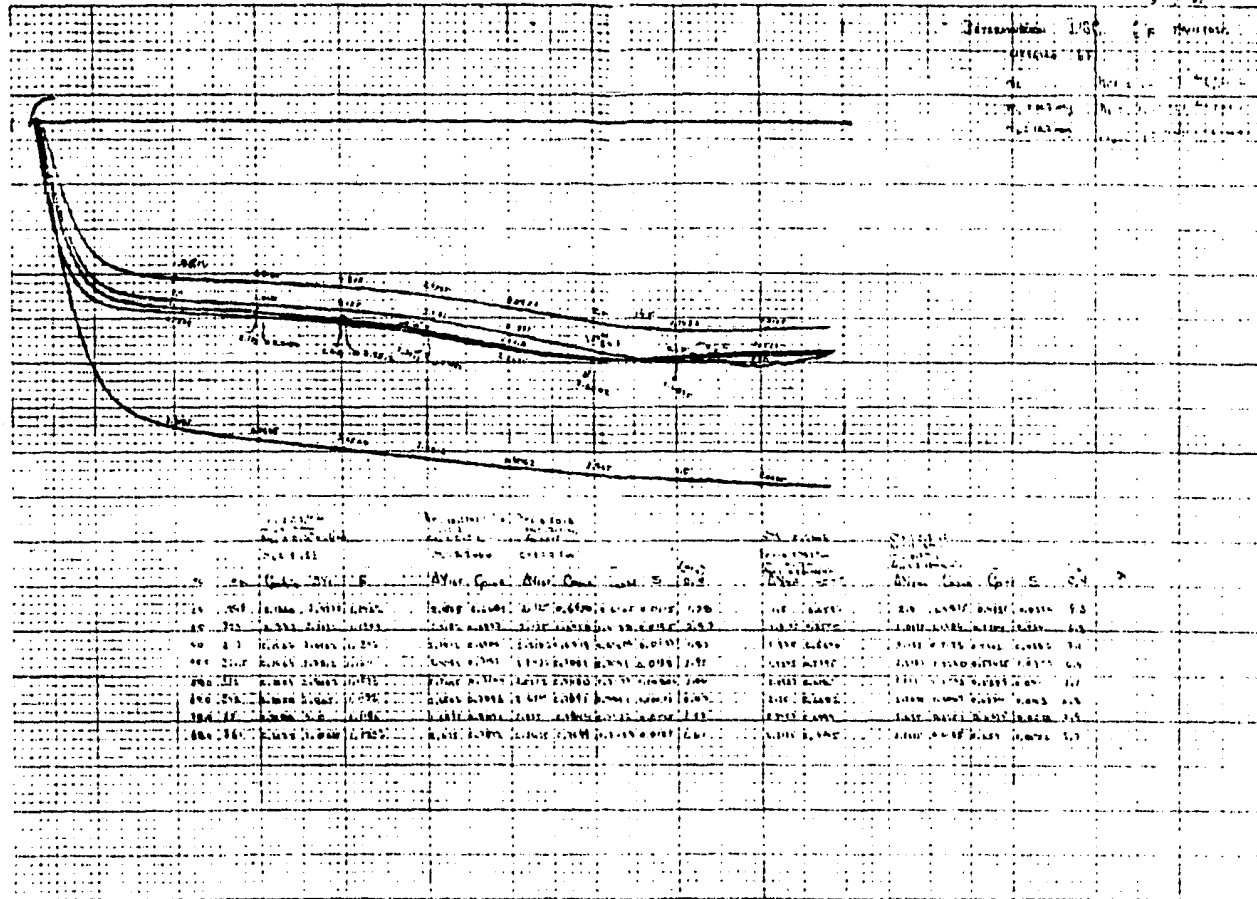


Fig. A.3. Termograma experimental para Casafina

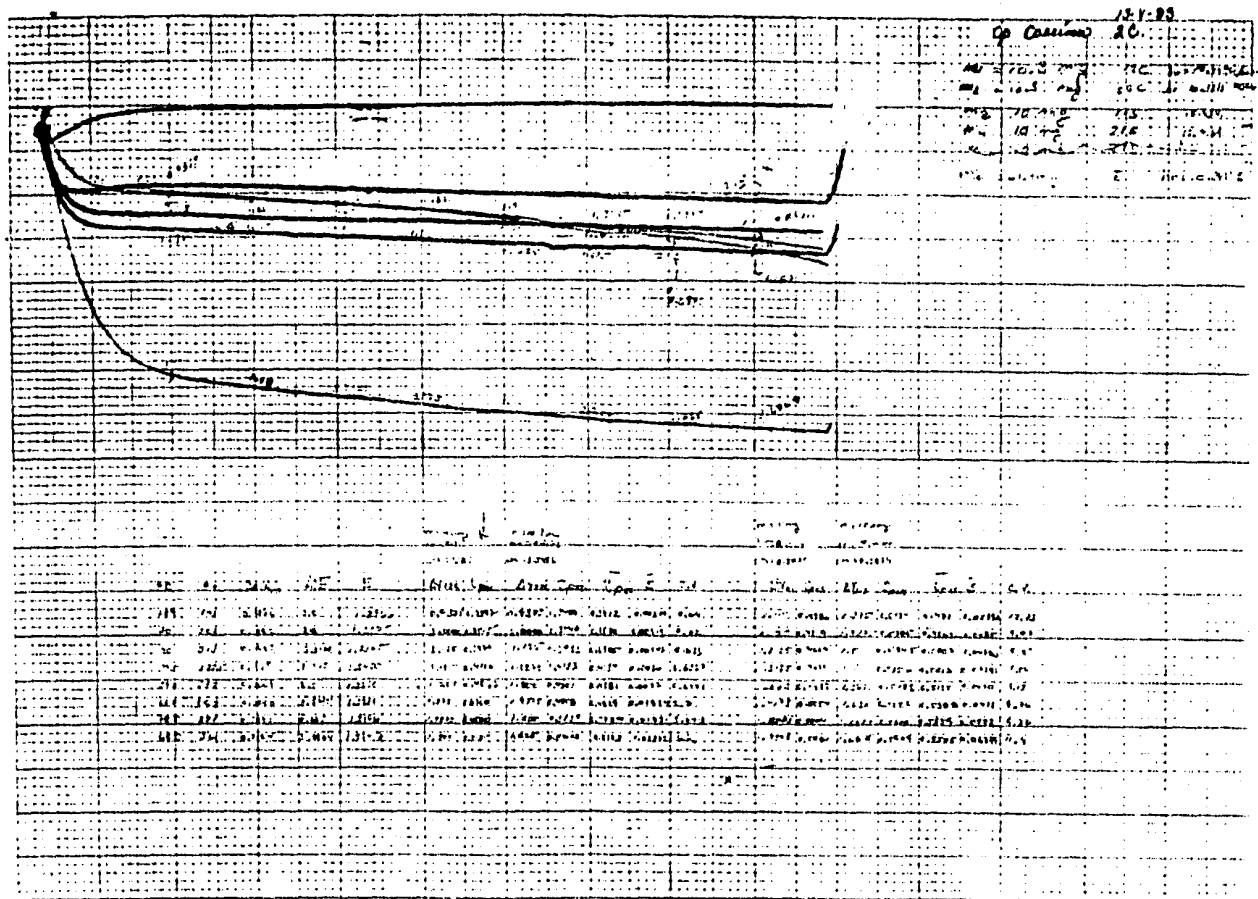


Tabla A.1. Estudio Comparativo de los Valores de Cp Experimentales y Teóricos de Algunos Alimentos

Alimento	(%) Hum.	(%) Prot.	(%) Grasa	(%) CHOS	(%) Ceniza	(%) S.N.G.	Temp. °C	Valor * Experimental	(1) Siebel (1892) KJ/Kg°C	(%) Error	(2) Dickerson (1969) KJ/Kg°C	(%) Error	(3) Charm (1976) KJ/Kg°C	(%) Error	(4) Heldman (1981) KJ/Kg°C	(%) Error
Carne res (cocida)	57	26	5.93	0.218	11.12	37.07	0-100	1.702	2.77	+ 62.74	3.1	+ 11.93	2.97	74.5	2.90	70.35
Caviar	50-56	37.25	6.499		3.248	40.501		2.930	2.639	- 9.93	3.0	- 2.38	2.86	2.38	2.9076	- 0.8
Chocolate	55	1.76	7.80	34.87	0.5572	37.20		1.260	2.707	+114.89	13.05	+142.06	2.93	152.5	2.957	134.74
Queso s/grasa	50	38.33	3.3	3.33	5	46.67		2.680	2.537	- 5.33	2.925	+ 9.11	2.7494	2.23	2.7946	1.27
Yema de huevo	48	17.08	31.17	2.135	1.60	20.83	0-100	2.810	2.469	- 12.13	2.875	+ 2.31	2.9210	1.05	2.009	-28.47
Pan blanco	44-45	6.8	0.5118	47.45	1.09	54.99	0-100	2.720	2.35	- 13.60	2.7875	+ 2.481	2.5646	-5.75	2.6537	- 2.13
Fruta seca	30	1.5	0.443	69.33	1.66	69.557	0-100	2.090	1.857	- 11.14	2.425	- 16.02	2.1300	2.34	2.2754	9.57
Uva pasa	24.5	2.36	0.284	72.09	1.7030	75.216	0-100	1.970	1.67	- 15.22	2.2875	- 16.11	1.9764	0.327	2.0951	6.35
Higos secos	24	2.21	0.55	68.78	5.54	75.45		1.603	1.653	+ 3.19	2.275	+ 41.92	1.9536	21.87	2.052	26.78
Pescado salado (seco)	16-20	76.48	2.61		6.54	79.39	0-100	1.720	1.449	- 15.75	2.125	23.54	1.8054	4.96	1.9875	15.55
Mantequilla	14-15.5	1.0	83.9		6.1	7.1	0-100	2.050	1.3385	- 34.70	2.0437	- 0.30	2.4636	20.17	2.0435	-0.3
Chicharos (secos)	14	21.98	1.95	63.27	2.44	84.05	0-100	1.840	1.313	- 28.64	2.025	10.05	1.6826	-8.55	1.8625	1.21
Papas (secas)	14	8.2	0.5	74.4	3.4	85.5	0-100	1.840	1.313	- 28.64	2.025	10.05	1.6826	-8.55	1.7838	-3.65
Frijol seco	12.3	23.48	1.17	64.20	3.32	86.33		1.350	1.262	- 6.51	1.9875	47.22	1.6321	0.89	1.8236	35.08
Lenteja	12	28.5	1.3	63.90	2.1	86.7	0-100	1.840	1.245	- 32.33	1.975	7.33	1.6186	-12.06	1.8775	2.05
Pimiento (seco)	12	7.5	6.93	90.6	5.94	81.03		1.260	1.245	- 1.19	1.975	56.74	1.6539	31.26	2.0298	

Tabla A. 1

Continuación

Alimento	(%) Hum.	(%) Prot.	(%) Grasa	(%) CHOS	(%) Ceniza	(%) S.N.G.	Temp. °C	Valor * Experimental	(1) Siebel (1892) KJ/Kg°C	(%) Error	(2) Dickerson (1969) KJ/Kg°C	(%) Error	(3) Cham (1978) KJ/Kg°C	(%) Error	(4) Heidman (1981) KJ/Kg°C	(%) Error
Mafz (seco)	10.5	9.4	4.0	76.2	1.0	89.2		1.170	1.194	- 2.05	1.937	65.55	1.6475	40.81	1.7431	48.99
Carne (seca)	10	54.31	17.41	0.4433	17.83	72.59		0.921	1.177	-27.79	1.925	109.01	1.6949	84.02	1.5773	71.26
Nueces	5-10	13.37	64.03	14.83	0.25912	0.27912		0.879	1.050	-19.45	1.8375	109.04	2.0053	128.14	1.1929	69.81
Albumina	6	80.78	1.47	7.343	4.40	92.53		1.050	1.045	0.85	1.825	76.80	1.444	37.52	1.6353	55.74
Yema seca	3	31.22	56.98	3.903	4.897	40.02		0.921	0.939	- 1.95	1.75	90.01	1.8911	97.76	1.6600	80.24

* Los valores experimentales estan reportados por Polley (1980)

* KJ/Kg°C

(1) Siebel (1892) $C_p = 0.837 + 0.034 (X_{H_2O})$

$$\% \text{ Error} = \frac{C_{pe} - C_{pt}}{C_{pe}} \times 100$$

(2) Dickerson (1969) $C_p = 1.675 + 0.025 (X_{H_2O})$

(3) Cham (1978) $C_p = 2.094 (X_{\text{grasa}}) + 1.256 (X_{\text{sn}}) + 4.187 (X_{H_2O})$

(4) Heidman (1981) $C_p = 1.424 (X_{\text{CHOS}}) + 1.549 (X_{\text{Prot.}}) + 1.675 (X_{\text{Grasa}}) + 0.837 (X_{\text{Cen}}) + 9.187 (X_{H_2O})$

Cuadro A.1 Resultados de ϕC_p para el sistema Alimdon : H_2O

T = 20°C		$Cp_2^o = 0.3325$				
Cp experimental	Cp ideal	Cp exceso	Cp exc/w ₂	h ^(w1/w₂)	ϕC_p	ϕC_p^*
0.3516	0.3913	-0.0397	-0.04354	0.0967	0.2889	1.2078
0.3730	0.3990	-0.0260	-0.02890	0.1107	0.3035	1.2686
0.3940	0.4101	-0.0016	-0.0183	0.1317	0.3141	1.3182
0.4071	0.4350	0.023	0.0319	0.1814	0.3006	1.2565
0.4557	0.4557	0.	0.	0.2386	0.3325	1.3897
T = 30°C		$Cp_2^o = 0.3398$				
0.3715	0.398	-0.0265	-0.02909	0.0967	0.3102	1.3009
0.3914	0.4056	-0.0142	-0.01579	0.1107	0.3240	1.3565
0.42005	0.4105	0.01150	-0.003850	0.1317	0.3436	1.4386
0.4259	0.4390	-0.0136	-0.01556	0.1814	0.3242	1.3575
0.4617	0.4616	0.0001	0.000027	0.2233	0.3397	1.4223
T = 40°C		$Cp_2^o = 0.3654$				
0.3866	0.4213	-0.0347	-0.03805	0.0967	0.3273	1.3706
0.4148	0.4286	-0.0138	-0.01532	0.1107	0.3506	1.04657
0.442	0.4392	0.0028	0.003168	0.1317	0.3685	1.5431
0.4300	0.4935	-0.0635	-0.07532	0.1814	0.2900	1.2145
0.4826	0.4826	0.	-0.000052	0.2233	0.3654	1.5301

Cuadro A.1 Continuación

T = 49.5		$Cp_2^{\circ} = 0.3796$				
Cp experimental	Cp ideal	Cp exceso	Cp exc/w ₂	h ^(W₁/w₂)	φCp	φCp ₂ *
0.4055	0.4342	-0.0287	-0.0287	0.0962	0.3508	1.4687
0.4173	0.4414	-0.0241	-0.024153	0.1107	0.3554	1.4880
0.4665	0.4518	0.0142	-0.0295	0.1317	0.3501	1.465
0.493	0.4742	-0.0012	-0.001471	0.1814	0.3781	1.583
0.4942	0.4941	-0.0001	-0.000074	0.2233	0.3795	1.5889
T = 59°C		$Cp_2^{\circ} = 0.3939$				
0.4221	0.4493	-0.0252	-0.02970	0.0963	0.3661	1.5328
0.4371	0.4543	-0.0172	-0.01913	0.1107	0.3747	1.5691
0.4744	0.4644	0.01	-0.0112	0.1317	0.3826	1.6021
0.5058	0.5057	0.0001	0.	0.2233	0.3939	1.6492
T = 69°C		$Cp_2^{\circ} = 0.42$				
0.4589	0.4713	-0.0124	-0.1359	0.0967	0.4061	1.7024
0.4475	0.4780	-0.0303	-0.0338	0.1107	0.3864	1.6178
0.5048	0.4876	0.0172	0.01946	0.1317	0.4396	1.8406
0.5035	0.5070	-0.0045	-0.04137	0.1815	0.4160	1.7417
0.5273	0.5272	0.0001	0.0001	0.2233	0.4203	1.7597

* [=] KJ/Kg°C

[=] Kcal/Kg°C

Cuadro A.2 Resultados de C_p exceso y ϕC_{p2} para el sistema Fructosa :H₂O

T=20° C		$C_{p2}^{\circ} = 0.6629$				
C_p experimental	C_p ideal	C_p exceso	C_p exc/ w_2	h (w1/w2)	ϕC_{p2}	ϕC_{p2}^*
0.5388	0.6458	-0.107	-0.1133	0.059	0.5115	2.1416
0.55205	0.6647	-0.11265	-0.1260	0.1189	0.4988	2.0884
0.4277	0.7196	-0.2919	-0.09136	0.2022	0.5334	2.4250
0.6757	0.6975	-0.0218	-0.02207	0.2402	0.6027	2.5236
0.7963	0.7741	0.0222	0.03686	0.6605	0.6616	2.7701
T=30° C		$C_{p2}^{\circ} = 0.6794$				
0.5468	0.6973	-0.1505	-0.1594	0.059	0.52	2.1772
0.562	0.7134	-0.1514	-0.1694	0.1189	0.51	2.1353
0.6370	0.7333	-0.0963	-0.1158	0.2022	0.5636	2.3597
0.7010	0.7415	-0.0405	-0.04948	0.21102	0.6299	2.6374
0.8062	0.8069	-0.0007	-0.0007	0.6602	0.6786	2.8415
T=40° C		$C_{p2}^{\circ} = 0.7101$				
0.5597	0.6509	-0.0912	-0.0966	0.059	0.5335	2.2332
0.5794	0.6695	-0.0901	-0.1008	0.1189	0.5293	2.2161
0.6538	0.6924	-0.0386	-0.064	0.2022	0.5837	2.4439
0.7061	0.7018	0.0043	0.0053	0.2402	0.6248	2.6160
0.8289	0.7773	0.0516	0.085	0.6602	0.7151	2.9941

Cuadro A.2

Continuación

T = 49.5		$Cp_2^{\circ} = 0.7328$				
Cp experimental	Cp ideal	Cp exceso	Cp exc/w ₂	h(w1/w2)	ϕCp_2	ϕCp_2^*
0.5706	0.7477	-0.1771	-0.1876	0.059	0.5451	2.2824
0.5877	0.7612	-0.1735	-0.1941	0.1189	0.5386	2.2553
0.6727	0.7777	-0.1262	-0.1262	0.2022	0.6065	2.5394
0.7464	0.7845	0.0381	-0.04732	0.2402	0.6854	2.8700
0.8781	0.8390	0.0391	0.09829	0.6605	0.8310	3.0682
T = 59°C		$Cp_2^{\circ} = 0.7849$				
0.6105	0.7969	-0.1864	-0.1975	0.059	0.5874	2.4594
0.6347	0.8097	-0.173	-0.1935	0.1189	0.5918	2.4760
0.7113	0.8211	-0.1098	-0.1320	0.2022	0.6529	2.7337
0.7945	0.8218	-0.0273	-0.02728	0.2402	0.7575	3.1718
0.9061	0.8704	0.0357	0.03561	0.6605	0.8205	3.2863
T = 78°C		$Cp_2^{\circ} = 0.7973$				
0.7259	0.8087	-0.0828	-0.08771	0.059	0.7096	2.9712
0.7359	0.8188	-0.0829	-0.09286	0.189	0.7044	2.9496
0.8015	0.8314	-0.0299	-0.03598	0.2022	0.7613	3.1878
0.8156	0.8366	-0.021	-0.02605	0.2402	0.7713	3.2294
0.9006	0.8779	0.0222	0.03758	0.66	0.8349	3.4958

[=] Kcal/Kg°C

* [=] KJ/Kg°C

Cuadro A.3 Resultados de C_p exceso y ϕC_{p_2} para el sistema SacarosaH₂O

T = 20°C		$C_{p_2}^{\circ} = 0.5686$				
Cp experimental	Cp ideal	Cp exceso	Cp exc/w ₂	h (w1/w2)	ϕC_{p_2}	$\phi C_{p_2}^*$
0.3169	0.6088	-0.2919	-0.3219	0.1027	0.2467	1.03312
0.4298	0.6400	-0.2102	-0.2518	0.1981	0.3168	1.3264
0.6525	0.6993	-0.05681	-0.08149	0.4345	0.4831	2.03974
0.7867	0.3307	0.05598	0.03967	0.6017	0.568	2.389
T = 30°C		$C_{p_2}^{\circ} = 0.5735$				
0.3182	0.6132	-0.2950	-0.3253	0.1027	0.2481	1.0389
0.4271	0.6440	-0.2168	-0.2598	0.1981	0.3136	1.3131
0.6992	0.7026	-0.0529	-0.07601	0.4345	0.4974	2.0829
0.7842	0.7337	-0.05096	0.08163	0.6017	0.572	2.3949
T = 40°C		$C_{p_2}^{\circ} = 0.6054$				
0.3367	0.6421	-0.3654	-0.3368	0.1027	0.2685	1.1243
0.4713	0.6706	-0.1993	-0.2388	0.1981	0.3665	1.5346
0.6733	0.7249	-0.0516	-0.07405	0.4345	0.5313	1.2247
0.8044	0.7536	0.0574	0.08128	0.6017	0.596	2.4954

Cuadro A.3 Continuación

T = 49.5°C		$Cp_2^{\circ} = 0.6176$				
Cp experimental	Cp ideal	Cp exceso	Cp exc/w ₂	h (w1/w2)	ϕCp_2	ϕCp_2^*
0.3702	0.6532	-0.2830	-0.3120	0.1027	0.3055	1.2791
0.5072	0.6808	-0.1736	-0.2080	0.1981	0.4095	1.7147
0.6643	0.7334	-0.06912	-0.09916	0.4345	0.5134	2.1708
0.8291	0.7612	0.06678	0.1086	0.6017	0.6246	2.6152
T = 59°C		$Cp_2^{\circ} = 0.6412$				
0.3923	0.6747	-0.2824	-0.3114	0.1022	0.3248	1.3812
0.5511	0.7006	-0.1495	-0.1791	0.1981	0.4621	1.9349
0.6770	0.7494	-0.07295	-0.1046	0.4345	0.5360	2.2469
0.8119	0.7760	0.06533	0.01046	0.6017	0.6516	2.7285
T = 69°C		$Cp_2^{\circ} = 0.6667$				
0.4224	0.6977	-0.2753	-0.3036	0.1027	0.3630	1.5200
0.5695	0.7218	-0.1523	-0.2284	0.1981	0.4382	1.8348
0.6898	0.7676	-0.0778	-0.1167	0.4345	0.5499	2.3025
0.8617	0.7819	0.0697	0.1046	0.6017	0.665	2.7914

Cuadro A.3

Continuación

T = 78°C		$Cp_2^0 = 0.6763$				
Cp experimental	Cp iden1	Cp exceso	Cp exc/w ₂	h(w1/w2)	φ Cp ₂	φ Cp ₂ *
0.4624	0.7064	-0.2440	-0.2691	0.1027	0.4071	1.7047
0.6102	0.7298	-0.1196	-0.1433	0.1981	0.5329	2.2314
0.6885	0.7743	-0.0858	-0.1269	0.4345	0.5493	2.3001
0.8617	0.7979	-0.0228	-0.03605	0.6017	0.7129	2.8316
0.8909	0.8283	0.0282	0.0427	0.8360	0.7190	2.9

[=] Kcal/Kg°C

* [=] KJ/Kg°C

Cuadro A.4 Resultados de C_p exceso y ϕC_{p2} para el sistema Caseína: H_2O

T=20°C		$C_{p2}^{\circ} = 0.3414$					
C_p experimental	C_p ideal	C_p exceso	C_p exc/ w_2	h (w_1/w_2)	ϕC_{p2}	ϕC_{p2}^*	
0.2264	0.3772	-0.1508	-0.1595	0.0578	0.1818	0.7612	
0.3412	0.4071	-0.0659	-0.0752	0.1109	0.2681	1.1228	
0.4929	0.4601	0.0328	0.04001	0.2199	0.3819	1.5969	
T=30°C		$C_{p2}^{\circ} = 0.3602$					
0.2311	0.3950	-0.1639	-0.1734	0.0578	0.1863	0.7819	
0.3530	0.4240	-0.071	0.0788	0.1109	0.2813	1.1778	
0.5044	0.4755	0.0289	0.0352	0.2199	0.3954	1.6552	
T=40°C		$C_{p2}^{\circ} = 0.4039$					
0.2486	0.4363	-0.1877	-0.1986	0.0578	0.2052	0.8594	
0.3905	0.4624	-0.0729	-0.08099	0.1109	0.3229	1.3520	
0.5433	0.5105	0.0328	0.04001	0.2199	0.4439	1.8556	

Cuadro A.4

Continuación

T=49.5°C		$Cp_2^{\circ} = 0.4468$				
Cp experimental	Cp ideal	Cp exceso	Cp exc/w ₂	h (w1/w2)	φCp_2	ϕCp_2^*
0.2655	0.4768	-0.2113	-0.225	0.0578	0.2232	0.9345
0.4134	0.5020	-0.0886	-0.09343	0.1109	0.3488	1.1586
0.5610	0.5465	0.0145	0.01768	0.2199	0.4644	1.9498
T= 59°C		$Cp_2^{\circ} = 0.4664$				
0.2724	0.4953	-0.2229	-0.2358	0.0578	0.2305	0.9652
0.4281	0.5196	-0.0913	-0.1016	0.1109	0.3647	1.5271
0.6031	0.5626	0.0403	0.04990	0.2199	0.5158	2.1596
T= 69°C		$Cp_2^{\circ} = 0.5122$				
0.3103	0.5375	-0.2272	-0.2404	0.0578	0.2706	1.133
0.4829	0.5598	-0.0769	-0.08543	0.1129	0.4256	1.7822
0.6154	0.5991	0.0163	0.0198	0.2199	0.5309	2.2232
T = 78°C		$Cp_2^{\circ} = 0.5405$				
0.3619	0.5655	-0.2006	-0.2122	0.0578	0.3282	1.3712
0.5029	0.5864	-0.0835	-0.0927	0.1129	0.4477	1.8746
0.6343	0.6233	0.011	0.0134	0.2199	0.5539	2.3192

(=) Kcal/Kg°C
 * (=) KJ/Kg°C

Cuadro A.5 Resultados de Cp exceso y ϕCp_2 para el sistema Pectina: H₂O

T=20°C		Cp ₂ ^o = 0.5083				
Cp experimental	Cp ideal	Cp exceso	Cp exc/w ₂	h (w1/w2)	ϕCp_2	ϕCp_2^*
0.2458	0.5488	-0.303	-0.3302	0.0891	0.1780	0.7465
0.5192	0.6149	0.0957	-0.1222	0.2769	0.3861	1.6166
0.6322	0.6583	0.0261	-0.0375	0.4390	0.4707	1.9708
T=30°C		Cp ₂ ^o = 0.5299				
0.2636	0.5686	-0.3050	-0.3325	0.0891	0.1993	0.8269
0.5335	0.6318	-0.0983	-0.1256	0.2769	0.4042	1.6927
0.6518	0.6733	-0.0215	-0.03097	0.4390	0.4989	2.0889
T=40°C		Cp ₂ ^o = 0.5302				
0.2781	0.5689	-0.2908	-0.3170	0.0891	0.2131	0.8926
0.556	0.6320	-0.07609	-0.09717	0.2769	0.4330	1.8130
0.6508	0.6342	0.01657	0.02106	0.4340	0.5512	2.3081
T=49.5°C		Cp ₂ ^o = 0.5649				
0.3042	0.6007	-0.2965	-0.3231	0.0891	0.2417	1.0621
0.5686	0.6592	-0.0906	-0.1157	0.2769	0.4491	1.8804
0.6719	0.6776	-0.0257	-0.03705	0.04340	0.5278	2.2100

Cuadro A.5

Continuación

T=59°C		Cp ₂ ^o = 0.5715				
Cp experimental	Cp ideal	Cp exceso	Cp exc/w ₂	h (w1/w2)	φ Cp ₂	φ Cp ₂ *
0.3314	0.6068	-0.2754	-0.3001	0.0891	0.2713	1.1360
0.6585	0.6644	-0.005941	0.00758	0.2769	0.5639	2.3611
0.6749	0.7022	-0.0273	0.0393	0.4340	0.5321	2.2281
T=69°C		Cp ₂ ^o = 0.5905				
0.3534	0.6242	-0.2708	-0.2952	0.0891	0.2952	1.2362
0.6609	0.6793	-0.0184	-0.02352	0.2769	0.5669	2.3739
0.6902	0.7154	-0.02523	-0.03621	0.4340	0.3541	2.3203
T=78°C		Cp ₂ ^o = 0.5903				
0.5367	0.6241	-0.0874	-0.09525	0.0891	0.4950	2.0722
0.6808	0.8791	0.001636	0.00208	0.2769	0.5923	2.9803
0.6875	0.7152	-0.0272	-0.0400	0.4340	0.5502	2.3040

[=] Kcal/Kg°C

* [=] KJ/Kg°C

Apendice B

Método de predicción de calores específicos para tubérculo
deshidratado T= 20°C

1º Observar la composición del sistema:

Almidón=76.2%, Proteína=9.4%, Humedad=14.4%

2º Calculo de C_p Almidón y C_p proteína como función de la temperatura.

$$C_p \text{ Alm.} = 36.56 \text{ C} - 1001.02/\text{Tabs} = 069263 \text{ KJ/Kg}^\circ\text{C} \quad \text{Ec.V.3.5}$$

$$C_p \text{ Prot.} = 101.42 \text{ C} - 1572/\text{Tabs} = 0.4751 \text{ KJ/Kg}^\circ\text{C} \quad \text{Ec.V.3.11}$$

3º Calculo de $C_{p_{H_2O}}$ para Almidón y Proteína

$$C_{p_{H_2O}\text{-Alm.}} = 0.3541 \text{ C} - 877.39/\text{Tabs} = 7.0548 \text{ KJ/Kg}^\circ\text{C} \quad \text{Ec.V.3.4}$$

$$C_{p_{H_2O}\text{-Prot.}} = 2.6228 \text{ C} - 454.70/\text{Tabs} = 9.49 \text{ KJ/Kg}^\circ\text{C} \quad \text{Ec.V.3.16}$$

4º Cálculo de la fracción de agua asociada a cada componente mediante el uso de la siguiente ecuación.

$$X_{H_2O} (i) = \frac{X_{H_2O} (t)}{X_{s_s}} \times X_i \quad \dots B.1$$

Donde:

$X_{H_2O} (i)$ = Fracción de agua asociada al componente i

$X_{H_2O} (t)$ = Fracción total de agua en la mezcla

X_{s_s} = Fracción total de sólidos en la mezcla

X_i = Fracción de componente i en la mezcla

$$X_{H_2O} (\text{Almidón}) = \frac{14.4}{85.6} \times 76.2 = 12.81 \%$$

$$X_{H_2O} (\text{proteína}) = \frac{14.4}{85.6} \times 9.4 = 1.59$$

5º Con los datos obtenidos $X_{H_2O} (i)$ y $C_p (T)$ se aplica la ecuación V.3.14

$$C_p \text{ mezcla} = 0.69263 (76.2) + 0.4751 (0.094) + 7.0548 (0.1281) + 9.49 (0.0159) = 1.8041 \text{ KJ/Kg}^\circ\text{C} = 0.4309 \text{ Kcal/Kg}^\circ\text{C}$$