



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN**

**“Caracterización Térmica y Física de la Formación
de Hielo Fluido con Emulsiones para su empleo en
el Preenfriamiento de Alimentos”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO EN ALIMENTOS**

PRESENTA:

SERGIO ARTURO OJEDA PIEDRA

**ASESOR: DRA. MARÍA DE LA LUZ
ZAMBRANO ZARAGOZA**

COASESOR: IA. ALFREDO ÁLVAREZ CÁRDENAS

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2014



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 esta 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
ASUNTO: VOTO APROBATORIO
SUPERIORES CUAUTITLÁN

DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
Jefa del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán.



EXÁMENES PROFESIONALES

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Caracterización térmica y física de la formación de hielo fluido con emulsiones para su empleo en el preenfriamiento de alimentos

Que presenta el pasante: Sergio Arturo Ojeda Piedra
Con número de cuenta: 409026227 para obtener el Título de: Ingeniero en Alimentos

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 07 de enero de 2014.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	I.B.Q. José Jaime Flores Minutti	
VOCAL	I.A. Manuel Alarcón López	
SECRETARIO	Dra. María de la Luz Zambrano Zaragoza	
1er. SUPLENTE	I.A. María Guadalupe López Franco	
2do. SUPLENTE	I.A. Edgar Francisco Arechavaleta Vázquez	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

El presente trabajo fue financiado con el apoyo del proyecto PAPIIT: IT200814 "Desarrollo de sistemas nanoparticulados alimenticios para incrementar la vida útil y nutraceútica de frutas frescas cortadas y bebidas de frutas", de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM.

Y con el apoyo del proyecto PAPIME: PE203711 "Fortalecer el área de procesos y sistemas frigoríficos con atmósferas modificadas", de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia que siempre estuvo apoyándome y que sin su ayuda, paciencia y cariño nunca hubiera alcanzado esta meta, a mi hermano Ricardo David que me soportó y acompañó en muchas noches de desvelo y días de trabajo, que siempre tuvo tiempo para escucharme al preparar mis exposiciones , trabajos, y darme su opinión . A mi mamá Verónica Piedra que con su dedicación a logrado el desarrollo de mi hermano y mío; además que con esfuerzo y trabajo nos da una vida feliz, siempre luchando por nosotros, siendo ella la responsable de cada uno de mis triunfos, gracias.

A mi escuela la UNAM y a mi facultad la FESC por abrirme sus puertas y permitir adquirir los conocimientos necesarios para mi desarrollo profesional.

Al taller de Procesos y Sistemas Frigoríficos y a los profesores responsables de éste, mis asesores la Dra. Luz Zambrano que siempre estuvo ahí para darme un consejo y transmitirme su conocimiento y el Ing. Alfredo Álvarez, que creyeron en mi y apoyaron para desarrollar el presente trabajo, permitiéndome dar este último paso rumbo a la culminación de la carrera. También quiero agradecer al Ing. Ricardo González que a pesar de no ser mi asesor siempre que tuve alguna duda o problema me ayudo y me brindo su amistad.

A mis amigos que fueron a lo largo de la carrera y seguirán siendo mi familia, estuvieron conmigo en buenos y malos momentos, trabajamos juntos, compartimos desvelos, experiencias y preocupaciones, pero de la misma forma nos divertimos, siempre los recordaré Carmen, Jorge, Óscar, Beatriz, Paola, Mónica. Y un especial agradecimiento a las personas que me acompañaron en este camino pero al final compartimos grandes momentos, a mi familia de frío Luis, Sunay y Umbelina, que la vida este llena de guajolota y coffee time con ustedes. A todos mis amigos gracias y que aunque nuestros caminos son en direcciones diferentes, siempre habrá un lugar para encontrarse.

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados relacionados con la generación de hielo fluido a partir de emulsiones aceite en agua (O/W). Variándose las condiciones de formación de las emulsiones: tamaño de partícula, concentración de aceite, surfactante y propilénglicol como depresor del punto inicial de congelación, a tres niveles de variación, para determinar cómo afectan el intercambio térmico durante la generación-fusión del hielo fluido y las propiedades físicas que afecten su uso en el preenfriamiento de alimentos.

Durante la generación del hielo fluido se evaluaron los cambios en la conductividad térmica, el flujo de calor y el coeficiente global de transferencia de calor, a la vez que se realizaron pruebas físicas, obteniendo la eficiencia de formación de cristales en el sistema coloidal, topografía, velocidad de fusión, estabilidad y porcentaje de deformación. El efecto de las variables fue analizado considerando un diseño factorial y fueron tratados estadísticamente por medio del programa Minitab® 16, obteniendo que las condiciones intermedias de un tamaño de partícula de 600 nm y una concentración de 12.5% de aceite, 2.5% de surfactante y 1% de propilénglicol son las más adecuadas para el uso del hielo fluido como medio de preenfriamiento de alimentos al presentar un intercambio térmico favorable, con altos valores de flujo de calor, coeficiente global de transferencia y conductividad térmica; además de una estructura de cristal que inhiba los daños mecánicos generados sobre los alimentos al llevar a cabo esta operación.

ÍNDICE

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

I. ANTECEDENTES

1.1 Sistemas frigoríficos	1
1.1.1 Sistemas de enfriamiento primarios	1
1.1.2 Sistemas de enfriamiento secundarios	3
1.2 Hielo Fluido	4
1.2.1 Características del hielo fluido	4
1.2.2 Proceso de formación de cristales de hielo	7
1.2.3 Métodos de generación del hielo fluido	9
1.2.4 Aplicaciones del hielo fluido	16
1.2.5 Hielo fluido en la industria alimentaria	19
1.2.5.1 Métodos de empleo	20
1.2.5.2 Ventajas en el enfriamiento de alimentos	23
1.2.5.3 Industrias donde se emplea	25
1.3 Emulsiones	28
1.3.1 Estabilidad en emulsiones	28
1.3.2 Surfactantes	29
1.3.4 Balance Hidrofílico Lipofílico (HLB)	32
1.3.5 Métodos de homogenización	34
1.3.6 Clasificación de emulsiones	36
1.3.7 Emulsiones en la generación del hielo fluido	37
1.4 Parámetros térmicos	38

II. Metodología Experimental

2.1 Problema y justificación	41
2.2 Objetivos	42
2.3 Selección y justificación de variables	42
2.4 Desarrollo experimental	45
2.4.1 Formación de emulsiones	45
2.4.2 Generación de hielo fluido	47
2.4.3 Metodología objetivo particular 1	48
2.4.4 Metodología objetivo particular 2	50
2.5 Tratamiento Estadístico	55

III. Análisis de Resultados

3.1 Propiedades físicas del hielo fluido	57
3.1.1 Estabilidad del sistema	58
3.1.2 Eficiencia de formación	59
3.1.3 Estructura de los cristales	62
3.1.4 Porcentaje de deformación	65
3.1.5 Velocidad de fusión	68
3.2 Parámetros térmicos del hielo fluido	69
3.2.1 Intercambio térmico durante la generación de hielo fluido	70
3.2.2 Intercambio térmico durante la fusión de hielo fluido	74
3.2.3 Propiedades térmicas del hielo fluido	81
3.3 Gráficos Radiales por Atributos	91

CONCLUSIONES	95
---------------------	----

BIBLIOGRAFÍA	96
---------------------	----

NOMENCLATURA

<p><i>A</i> <i>C</i> <i>C_p</i> <i>H</i> <i>HLB</i> <i>L</i> <i>m</i> <i>Q</i> <i>q</i> <i>T</i> <i>U</i> <i>V</i> <i>W</i> <i>X</i></p>	<p>Área de intercambio de Calor (m²) Calor (J) Calor Específico (J/gK) Entalpía Másica (J/kg) Balance Hidrofílico Lipofílico Calor latente fusión hielo (333.6 J/g). Masa (g) Calor sensible (J) Flujo de Calor (W) Tiempo (s) Coeficiente Global de transferencia de calor (W/m²K) Fracción Volumétrica Fracción Másica de surfactante Fracción másica</p>
<p>ΔT <i>A</i> λ η ρ</p>	<p>Diferencial de temperatura (°C) Calor latente (J) Conductividad térmica (W/mK) Eficiencia de formación de cristales de hielo (%) Densidad (kg/m³)</p>
<i>Subíndices</i>	
<p><i>a</i> <i>e</i> <i>f</i> <i>g</i> <i>H</i> <i>i</i> <i>r</i> <i>res</i> <i>r</i></p>	<p>Aditivos Emulsiones Durante la fusión del hielo fluido Durante la formación del hielo fluido Hielo Fluido Hielo Solutos en la fase residual Fase residual del hielo fluido Solutos en la emulsión</p>

INTRODUCCIÓN

El enfriamiento de alimentos con hielo siempre ha acompañado a la humanidad, siendo el primer método de enfriamiento el hielo en contacto directo con el producto. En la antigüedad el hielo era transportado desde glaciares a su lugar de destino, hoy en día esta tarea es facilitada por la producción de hielo de forma artificial por los sistemas de producción frigorífica. Debido a la alta toxicidad e inflamabilidad de algunos gases refrigerantes como el amoníaco y para disminuir el riesgo que pueden ocasionar el contacto físico directo, se han implementado circuitos secundarios de refrigeración, donde se ocupa un fluido especial para la distribución de frío, entre los más comunes se encuentran el agua, alcoholes y algunas soluciones binarias de sales (*Egolf & Kauffeld, 2005*).

Dentro de las desventajas de los sistemas de refrigeración secundarios existen algunas como la disminución de la eficiencia termodinámica del sistema de producción de frío, debido a los dos saltos de temperatura existentes: producto-refrigerante secundario y refrigerante secundario refrigerante primario. Por otro lado, las temperaturas de aplicación se limitan por la congelación de las soluciones empleadas y las dimensiones de la instalación representan una desventaja importante a considerar, ya que la cantidad de refrigerante secundario para retirar cierta carga térmica es elevada por la baja capacidad de absorción de calor (*Navarro, 2008*). En la actualidad se han investigado diversas sustancias que aporten una alta capacidad de transferir calor por unidad de volumen y no sean perjudiciales por sus propiedades físicas, siendo éste el origen del estudio del hielo fluido como medio de enfriamiento (*Egolf & Kauffeld, 2005*).

La tecnología de hielo fluido fue creada hace ochenta años en Rusia; sin embargo, su mayor desarrollo se llevó a cabo en la década de los setentas cuando compañías canadienses y alemanas empezaron a manufacturar generadores de hielo fluido, para aplicaciones comerciales empezando a tener un mayor uso, siendo la industria minera la primera en emplearlo como fluido de transferencia térmica.

En los años noventas diversos investigadores y compañías, tomaron interés en este nuevo tipo de líquido refrigerante, comenzando las investigaciones para caracterizar su comportamiento y ampliar su uso en otras industrias (*Egolf & Kauffeld, 2005*).

El hielo fluido consiste en una solución acuosa con presencia de cristales de hielo de pequeño diámetro (*Kousksou, et al., 2012*), adicionándose diversos compuestos a la solución con diferentes propósitos, como lo son: depresores del punto inicial de congelación para aplicaciones menores a los 0°C, disminuir la viscosidad facilitando bombeo del hielo fluido, incrementar la conductividad térmica de la fase líquida, reductores de la corrosión generada por el hielo fluido en tuberías y sustancias que ayuden a prevenir la aglomeración de los cristales de hielo dentro de la fase acuosa, evitando la estratificación de éstos (*Egolf & Kauffeld, 2005*).

El hielo fluido presenta diversos beneficios como lo son su alta capacidad calorífica, al aprovechar no solo el calor sensible, sino el calor latente de la fusión de los cristales de hielo y buena capacidad de fluir; sin embargo, su uso no se ha extendido debido a los altos costos iniciales de inversión para los generadores de hielo fluido (*Mouneer, et al., 2010*). En muchos casos los sistemas de producción de hielo fluido se pueden combinar con sistemas de almacenamiento térmico, produciendo el hielo fluido durante la noche y usándolo durante el día, disminuyendo el gasto energético en su producción, teniendo como resultado, la ocupación de sistemas de refrigeración más pequeños, además de brindar ahorro en aprovechamiento de energía eléctrica producida durante la noche, cuando las tarifas eléctricas son más bajas (*Matsumoto, et al., 2004*).

En la actualidad se ha estudiado como medio de enfriamiento de alimentos pudiéndose aplicar a vegetales, lácteos y productos marítimos, ya sea por inmersión o por hidrofuidización, mostrando una mayor eficiencia al enfriar los alimentos, al disminuir en un 85% el tiempo requerido en una inmersión por agua (*Davies, 2005*).

El hielo fluido tiene diversas ventajas al usarse en alimentos, al compararlo con el hielo en escamas, conserva mejor los parámetros de calidad del alimento, al presentarse menor daño mecánico debido a la presión ejercida y a la geometría de los cristales, mientras que en las escamas es angular, en el hielo fluido los cristales tienen forma globular (*Kauffeld, et al., 2010*). El hielo fluido tiene un mayor y mejor contacto con el producto ya que cubre en su totalidad los productos, mientras que el hielo deja espacios con el producto donde se atrapa aire, como resultado se evita el contacto con el oxígeno, disminuyendo el tiempo de enfriamiento, al igual de ralentizar el crecimiento microbiano y deterioro enzimático aumentado la vida útil del producto (*Bellas & Tassou, 2005*).

En la actualidad existen cerca de 700 sistemas generadores de hielo fluido instalados en embarcaciones y complejos de la industria pesquera, donde se aprovecha el empleo de agua de mar para su generación. Es empleado para el transporte y almacenamiento de productos como medio no solo de enfriamiento sino de preservación. La industria pesquera fue la primera dentro de las industrias alimentarias en emplear el hielo fluido como medio de enfriamiento, siendo en la actualidad el principal punto de estudio, al ser la industria donde más se ocupa. Se emplea primordialmente en especies como atún, salmón y algunos mariscos. Hoy en día Islandia, Japón y Noruega son los países con mayor empleo del hielo fluido y mayor avance en su investigación (*Kauffeld et. al., 2010*).

Algunos estudios han sugerido la formación de hielo fluido a partir de emulsiones formadas a partir de aceite y agua para disminuir el punto inicial de congelación, aumentando la cantidad de calor que la solución es capaz de absorber o ceder, además de brindar estabilidad y homogeneidad al hielo fluido facilitando su bombeo y evitando la adhesión durante su formación al recipiente (*Matsumoto & Matsumoto, 2009*).

El empleo de emulsiones aceite en agua en la generación del hielo fluido, permite disminuir el punto inicial de congelación, aumentar estabilidad y homogeneidad y, evitar la adherencia en el recipiente que lo contiene (*Matsumoto & Matsumoto, 2009*). Aunado a esto, actualmente se han empezado a utilizar nanoemulsiones, con un tamaño de partícula en la fase dispersa de 50-200 nm.

Las nanoemulsiones poseen diversas ventajas sobre las emulsiones como menor viscosidad y ser más estables termodinámicamente, esto sugiere que las nanoemulsiones podrían tener una ventaja en la transferencia de calor (*Tharwat, et al., 2004*).

En la actualidad el hielo fluido generado a partir de emulsiones ha sido objeto de estudios reológicos y toxicológicos en los seres humanos; sin embargo, se desconoce la influencia de las concentraciones de los componentes de este sistema en la transferencia de energía y en la capacidad de enfriamiento, al igual que en las características físicas del hielo fluido obtenido. Por ello, es importante este trabajo, donde se aplicarán los estudios térmicos realizados con anterioridad en el hielo fluido generado a partir de salmueras, en el análisis térmico del hielo fluido generado a partir de emulsiones y permita verificar su efectividad en el enfriamiento de alimentos.

Capítulo I. ANTECEDENTES

1.1 Sistemas frigoríficos

Los sistemas frigoríficos se definen como arreglos mecánicos que toman ventaja de la variación de las propiedades termodinámicas de un material (refrigerante) para trasladar energía en forma de calor entre dos o más puntos. Están diseñados primordialmente para disminuir la temperatura de un producto conforme las especificaciones deseadas. Para absorber calor el fluido refrigerante se encuentra en un ciclo cerrado, para que la generación de frío pueda repetirse cuantas veces sean necesarias para alcanzar la temperatura deseada (*Benhadid, 2011*).

1.1.1 Sistemas de enfriamiento primario

El frío artificial es principalmente producido a partir de un sistema de compresión de gases como se muestra en la figura 1, que consta de los siguientes elementos (*Benhadid, 2011*):

- ❖ Evaporador: Es un intercambiador de calor que tiene el propósito de remover el calor que posee el producto o medio a enfriar por medio del líquido refrigerante que pasa de un estado líquido a uno gaseoso por el calor absorbido. Para que la transferencia de calor sea adecuada la temperatura del líquido debe ser menor a la deseada, el vapor producido es absorbido por la línea de succión al compresor.
- ❖ Compresor: Equipo que tiene el propósito de tomar el vapor que se encuentra a una presión baja y temperatura baja. Ejerce fuerzas de compresión sobre el mismo para llevarlo a una presión mayor, expulsando el vapor por la línea de succión.
- ❖ Condensador: El propósito del condensador es extraer el calor del vapor y transferirlo al medio ambiente, generalmente con ayuda de ventiladores, provocando el cambio de estado del refrigerante de vapor a líquido, fluyendo por la línea de líquido.

- ❖ Válvula de expansión: Ubicada al final de la línea de líquido. Reduce la presión del refrigerante al pasar a través de ella. Al reducir la presión, la temperatura también sufre un decremento a un nivel inferior a la del aire, este líquido es enviado al evaporador.

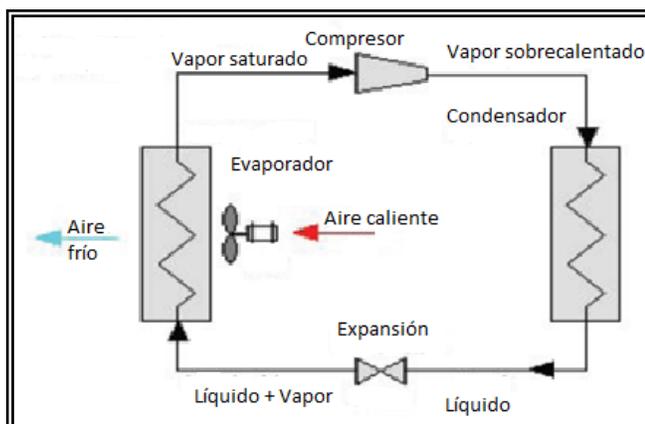


Figura 1. Sistema de enfriamiento primario (Benhadid, 2011).

- ❖ Refrigerante: Es el medio encargado de transferir el calor del producto a un medio externo para disminuir su temperatura. El refrigerante más usado a nivel industrial es el amoníaco, debido a sus propiedades de protección al ambiente, economía y altos valores de calor específico que permiten transferir una mayor cantidad de calor por unidad de masa de este fluido; además, tiene un punto crítico alto haciéndolo difícil de alcanzar (Eraso & Zuluaga, 2010); sin embargo, el amoníaco también posee ciertas desventajas como el de ser tóxico en bajas concentraciones en el aire (25ppm) causando asfixia; además, de ser inflamable (punto de inflamabilidad 11 °C) (Benhadid, 2011); uno de sus principales inconvenientes en la industria alimentaria es el riesgo de generar una contaminación en el producto, esto se puede evitar al emplearlo en conjunto a un sistema secundario de enfriamiento.

1.1.2 Sistema de enfriamiento secundario

Los sistemas de enfriamiento secundarios o en cascada son usados frecuentemente en la refrigeración industrial y comercial. En estos sistemas frigoríficos el evaporador es reemplazado por un intercambiador que hace la función de un condensador de un segundo fluido refrigerante, generando la transferencia de calor entre el primer proceso de enfriamiento y el segundo, en otras palabras se incorporan dos sistemas diferentes de enfriamiento para proveer la refrigeración, un ejemplo de estos sistemas se visualiza en la figura 2. El primer ciclo es un sistema de expansión directa, diseñada para retirar el calor procedente de el fluido refrigerante del segundo ciclo, que es bombeado a través de un intercambiador de calor para proveer "el frío" necesario (Wang, et. al., 2010).

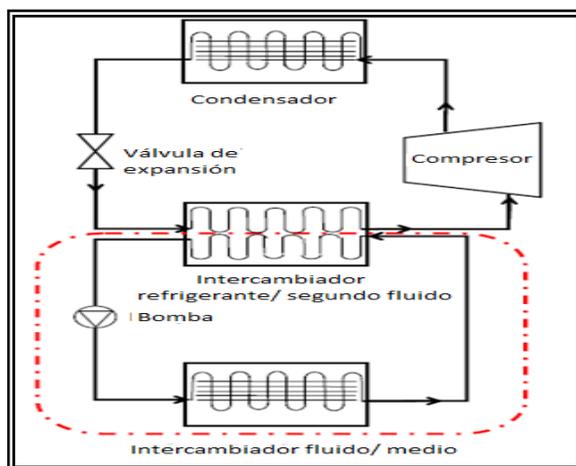


Figura 2. Sistema de enfriamiento secundario (Wang, et. al., 2010).

En sistemas de enfriamiento secundario se busca usar refrigerantes que sean inofensivos con el ambiente, con una alta eficiencia para retirar una gran cantidad de calor por unidad de masa (Wang, et. al., 2010). Algunos de sus beneficios son:

- ❖ Reduce la carga de refrigerante empleada y posibles fugas.
- ❖ Más sencillo que un sistema de primer paso con diversos componentes.
- ❖ De fácil servicio y mantenimiento.
- ❖ Reduce el riesgo de contaminación por amoníaco.

1.2 Hielo fluido

El hielo fluido es un sistema empleado como refrigerante secundario en sistemas frigoríficos, que consiste en una solución acuosa con presencia de cristales de hielo de diámetro entre 100 a 300 μm (Kousksou, et al., 2012). La concentración de cristales en el sistema debe ser de 5 a 40% en relación masa- masa para que pueda considerarse fluido, el sistema se puede seguir comportando como fluido a concentraciones de 65-75%, mientras se tenga el menor tamaño de partícula posible (Piñeiro, et. al., 2004).

1.2.1 Características del hielo fluido.

El hielo fluido tiene un gran valor como refrigerante, ya que aprovecha el calor latente generado durante la fusión de los cristales de hielo y no solo el calor sensible, siendo más eficiente a comparación de los fluidos secundarios de una sola fase. Su alta capacidad calorífica disminuye el flujo másico necesario para transferir calor (Egolf et. al., 2005).

Al formar hielo fluido se espera obtener cristales pequeños de una geometría esférica, que facilitan el transporte, el intercambio térmico y en la industria alimentaria inhibir daños mecánicos a los productos. Se ha reportado que los cristales de hielo formados a partir de agua pura tienen una geometría dendrítica (puntiaguda) y superficie rugosa, resultando en una baja fluidez y facilitando la aparición de fenómenos de inestabilidad (Zhang & Ma, 2012), esto debido a que su forma alargada permite formar grupos de cristales conectados entre sí, generando una red de cristales o agrupaciones (Kauffeld, et. al., 2010), las diferencias estructurales entre cristales dendríticos y esféricos se aprecian en la figura 3.

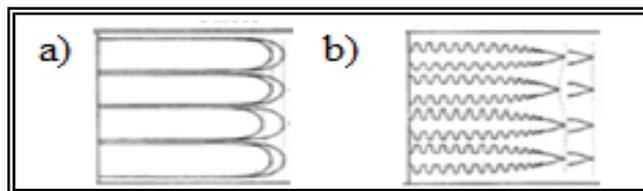


Figura 3. Cristales con borde liso y redondeado (a) y dendríticos (b) (Van der Sman, et. al., 2013).

Para fomentar la formación de cristales esféricos y de un borde liso, debe existir un enfriamiento rápido, donde la velocidad de formación es mayor a la de crecimiento de los cristales (*Piñeiro et. al., 2004*), cuanto menor es la temperatura existe un mayor número de agregados cristalinos, consecuentemente el tamaño de los cristales es menor y su número mayor. Por el contrario a una temperatura próxima al punto de fusión, la formación de cristales es lenta, los núcleos cristalinos son pocos, resultando en cristales de mayor tamaño (*Van der Sman, et. al., 2013*).

Al hielo fluido se adicionan diversos aditivos con el propósito de aumentar el número de núcleos formadores de cristales, mejorar sus propiedades de transferencia de calor al deprimir el punto inicial de congelación e incrementar la conductividad térmica de la fase líquida; además de mejorar su capacidad de flujo al disminuir la viscosidad y prevenir aglomeración de cristales, manteniendo un flujo homogéneo. También pueden ayudar a reducir la corrosión que se puede generar en las tuberías (*Kousksou, et al., 2012*). Los aditivos más utilizadas en la generación de hielo fluido, son las comúnmente empleadas como refrigerantes secundarios de una sola fase como (*Navarro, 2008*):

- | | |
|---------------------|-----------------------|
| ❖ Propilénglicol | ❖ Formato de potasio |
| ❖ Etilenglicol | ❖ Cloruro de sodio |
| ❖ Alcohol etílico | ❖ Cloruro de magnesio |
| ❖ Cloruro de calcio | ❖ Glicerol |

Los fluidos bifásicos (líquido-sólido) como el hielo fluido son considerados fluidos newtonianos a una concentración baja de cristales de hielo de entre 6 y 15 %, al pasar ese límite se comporta como un no newtonianos (*Ayel, et. al., 2003*). En la figura 4 se muestra la curva que relaciona el esfuerzo o cizalla contra la velocidad de deformación, siendo lineal en los fluidos newtonianos, cuya viscosidad puede considerarse constante en el tiempo. Mientras que los no newtonianos son aquellos fluidos cuya viscosidad varía con la temperatura y el esfuerzo que se le aplica. Como resultado, un fluido no-newtoniano no tiene un valor de viscosidad definido y constante (*Potter & Wiggert, 2004*).

Dentro de los fluidos no Newtonianos existen diversos modelos, de los cuales se ha reportado que el hielo fluido se adapta mejor a un comportamiento de plástico de Bingham y Herschel-Bulkley, siendo el de plástico de Bingham el más aceptado, basado en experimentos de flujo en tuberías. Éste tipo de fluidos se caracterizan por tener un comportamiento similar a los Newtonianos una vez que se supera un esfuerzo inicial para su desplazamiento (Ayel, *et. al.*, 2003).

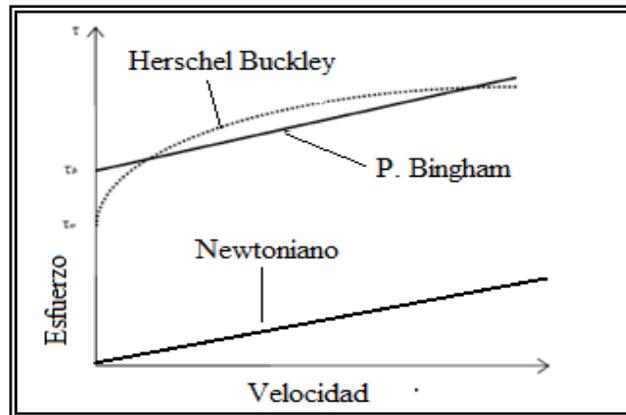


Figura 4. Gráfico comparativo del comportamiento de diferentes fluidos (Ayel, *et. al.*, 2003).

En la figura 5 se ejemplifica una bomba de tornillo giratorio capaz de transportar los cristales y mantener un flujo homogéneo en el hielo fluido. Son consideradas bombas de desplazamiento positivo, utiliza hasta tres tornillos helicoidales que se mueven dentro de una camisa y hace fluir el líquido entre el tornillo y la cámara. Está específicamente indicada para bombear fluidos de alta viscosidad o con altos contenidos de sólidos, que no necesiten ser removidos, permitiendo el bombeo multifásico (Sánchez, 2012).

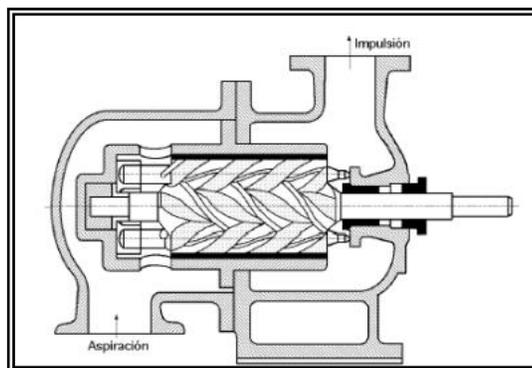


Figura 5. Bomba de tornillo triple (Sánchez, 2012).

1.2.2 Proceso de formación de cristales de hielo.

El proceso de congelación o formación de cristales suspendidos en una fase continua a partir de soluciones acuosas es similar a la congelación del agua en estado puro, diferenciándose en ciertos aspectos. El proceso de generación de cristales generalmente incluye los siguientes fenómenos: subenfriamiento de la solución, nucleación o formación del cristal y el crecimiento de los cristales generados (*Zhang & Ma, 2012*).

En el subenfriamiento la fase líquida desciende su temperatura por debajo del punto inicial de congelación sin que exista un cambio de fase, esta etapa se puede apreciar en el punto A de la figura 6. Dado que el agua en las soluciones no se encuentra en un estado puro, sino que cuentan con partículas en suspensión y se puede encontrar ligada a diversos compuestos o aditivos, su punto de congelación es más bajo, siendo este proporcional al nivel de concentración de los elementos disueltos.

Posteriormente se da la formación de núcleos o nucleación, de manera homogénea cuando los cristales se generan a partir de líquido puro; puede presentarse una nucleación heterogénea cuando existen partículas en suspensión, ya sean sólidas o líquidas insolubles a lo largo del sistema, pudiendo inclusive ser la pared del contenedor un núcleo formador de los cristales. Esta etapa se aprecia en el punto (B) de la figura 6 como una ligera depresión que indica el subenfriamiento que sufre el agua antes del inicio de la cristalización (*Van der Sman et. al., 2013*).

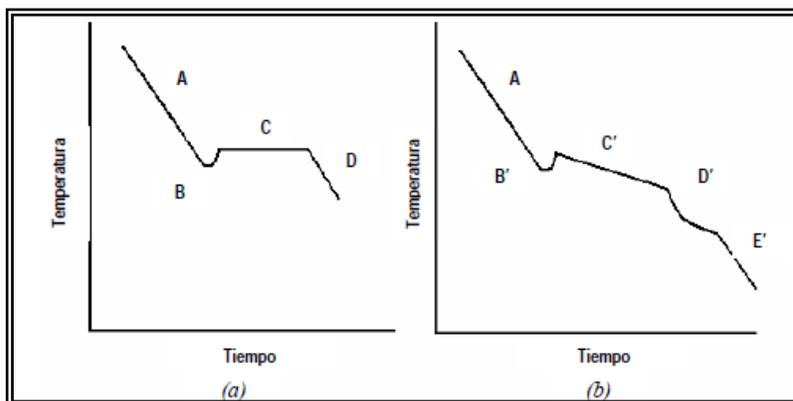


Figura 6. Cinética de Congelación (a) del agua pura, (b) de una solución acuosa (*Navarro, 2008*).

En los núcleos formadores se da la aglomeración de las moléculas de líquido, dentro del cual se da la liberación del calor latente (*Zhang & Ma, 2012*), por lo que el sistema permanece a una temperatura constante mientras la cristalización se completa, en el caso de un líquido puro, mientras que en una solución al convertirse el agua en hielo, se incrementa de manera gradual la concentración de elementos disueltos en el agua restante lo que origina un mayor descenso del punto de congelación, estas diferencias se aprecian en la figura 6, punto (C). Durante este periodo el efecto del frío se equilibra con el calor liberado por el agua al estar ésta sometida a un cambio de estado, por lo que hay un equilibrio entre la formación de cristales y su fusión (*Van der Sman, et. al., 2013*).

Finalmente, se encuentra el crecimiento de cristales de hielo que, a su vez, consta de tres pasos: transferencia de moléculas de agua por difusión desde el seno de la solución hasta el núcleo; incorporación de moléculas a la superficie y, por último, existe una liberación de calor latente generado por el cambio de fase, posteriormente la temperatura sigue descendiendo hasta que se equilibra con la temperatura ambiental en el caso de los líquidos puros punto (D) de la figura 6; en las soluciones una vez que se ha cristalizado la máxima cantidad de agua disponible, se continúa la eliminación de calor latente hasta que se alcanza un punto donde la solución saturada, que se generó con la concentración progresiva de la solución, sufre una transición vítrea, mostrado en la figura 6, punto (D') (*Navarro, 2008*).

La transición vítrea es un cambio que ocurre en soluciones y ciertos polímeros pasando a un estado de la materia amorfa, sin una estructura organizada y definida; se entiende que es un punto intermedio entre el estado fundido (líquido) y el estado rígido (sólido) del material, considerándose termodinámicamente como un líquido subenfriado. La solución aumenta su densidad, dureza y rigidez, aumentando su fragilidad; además su elasticidad y viscosidad disminuyen, dificultando su fluidez y capacidad de deformación (*Carter & Schmidt, 2012*). Después de esta transición todo el sistema se encuentra en un estado vítreo que puede o no continuar enfriándose dependiendo de la aplicación, como se aprecia en el punto (E) de la figura 6 (*Navarro, 2008*).

Después del proceso de formación el tamaño y forma de los cristales son afectados por fenómenos como la aglomeración, floculación, desgaste y madurez de los cristales. Si el líquido es agitado o colisiona con otros materiales el desgaste ocurrirá generando la disminución de tamaño de los cristales de hielo más grandes al generarse una fuerza cortante en ellos. La aglomeración de los cristales puede ocurrir durante la formación o el almacenamiento sin agitación, al colisionar pequeños cristales entre sí generando uno de mayor tamaño (*Zhang & Ma, 2012*); además de que durante el almacenamiento hay una tendencia de los pequeños cristales a unirse entre ellos formando otros de mayor tamaño, esto se debe a que los pequeños cristales resultan más inestables que los grandes al poseer más energía en la superficie por unidad de masa (*Van der Sman et. al., 2013*).

La concentración de partículas de hielo es otro factor que afecta la estabilidad del sistema, un alto índice de formación promueve la floculación y aglomeración de cristales dificultando el flujo y necesitando un mayor coste energético para la transportación (*Ayel, et. al., 2003*).

1.2.3 Métodos de generación de hielo fluido

La generación de hielo fluido supone la congelación parcial de soluciones acuosas en diversos equipos, diseñados especialmente para generar pequeñas partículas de hielo. En la actualidad los generadores de hielo fluido han evolucionado en gran medida. Los equipos diseñados para generar hielo deben superar la desventaja que representa la adhesión del hielo a las superficies que transfieren calor (*Navarro, 2008*); además de asegurar una operación continua sin presentar problemas.

Una de las ventajas de los sistemas generadores de hielo fluido es que permiten el almacenamiento térmico. Los sistemas generadores de hielo fluido generalmente constan de un tanque de almacenamiento (1), descarga de flujo (2), depósito de suministro (3), bomba (4), sistema de control de salinidad (5), en caso de generar el hielo fluido a partir de soluciones salinas, panel de control (6), estación de bombeo (7) y de un generador de hielo fluido (8) como se ve en la figura 7. Los principales métodos de generación de hielo fluido se describen a continuación.

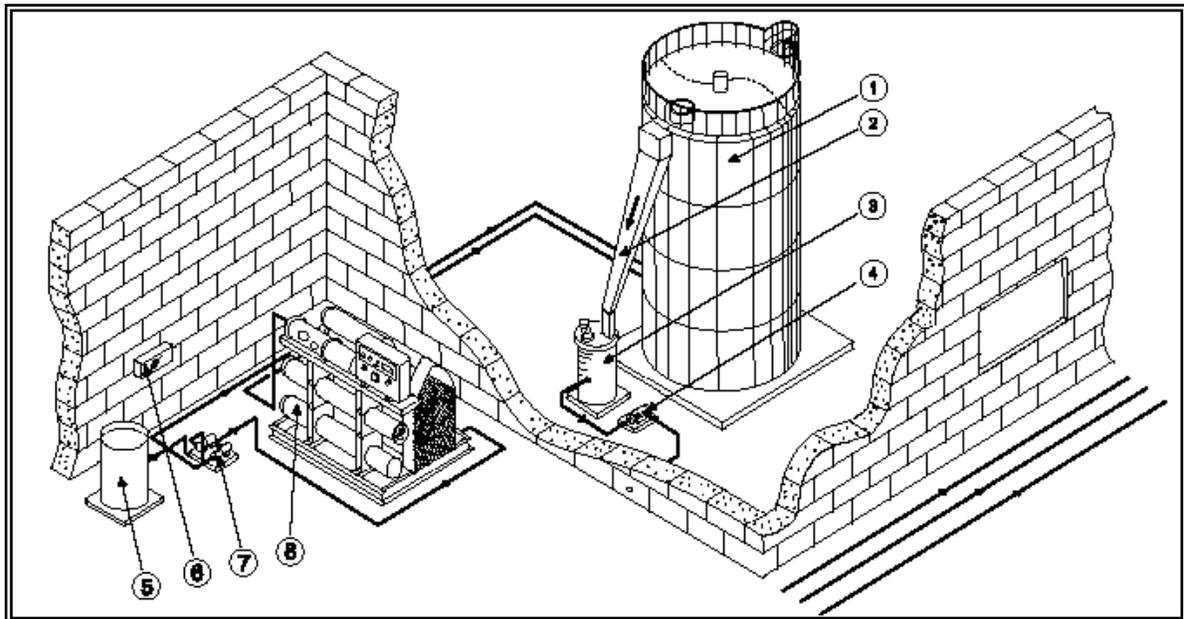


Figura 7. Instalación típica de un generador de hielo fluido (Shawyer & Medina Pizzali, 2005).

❖ Generación por subenfriamiento

En éste método se otorga un subenfriamiento al agua o solución de partida en un intercambiador tubular, disminuyendo su temperatura por debajo del punto inicial de congelación sin existir un cambio de fase y por lo tanto formación de hielo. Antes de que el agua abandone el evaporador por completo, se perturba el flujo para promover la generación de cristales y liberar el subenfriamiento, existen diversos métodos para ello, representados en la figura 8, éstos son (Zhang & Ma, 2012):

- Colisión del fluido subenfriado con una superficie sólida, líquida o consigo misma.
- Perturbación del medio por medio de agitación.
- Perturbación del medio con ondas ultra sonoras.
- Aplicación de cargas eléctricas al líquido subenfriado.

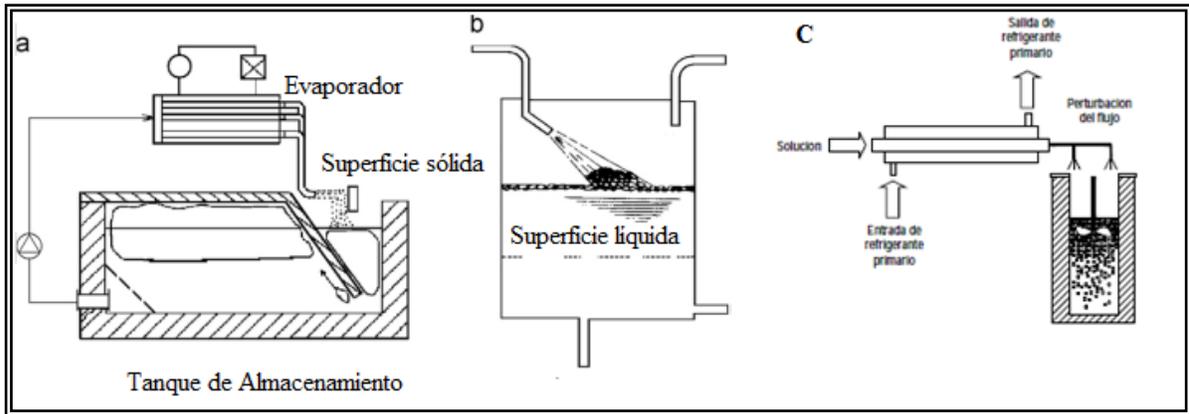


Figura 8. Diferentes métodos de perturbar flujo en generación por subenfriamiento, (a) Colisión con una superficie sólida, (b) con una superficie líquida, (c) perturbación con agitación (Zhang & Ma, 2012).

❖ **Generación por vacío**

En este método, los cristales de hielo se forman en la condición del punto triple del agua (0.0061 bar. y 0.01°C), un esquema de esta forma de generación de hielo fluido se muestra en la figura 9. En este estado, el calor latente se libera en forma de vapor de agua, que es removido mediante un compresor que, a su vez, reduce la presión del recipiente frío donde se encuentra el agua, manteniendo una presión baja. El vapor de agua es condensado y debido que este generador opera a una presión menor a la atmosférica se requiere de una remoción de gases incondensables con una bomba de vacío (Navarro, 2008).

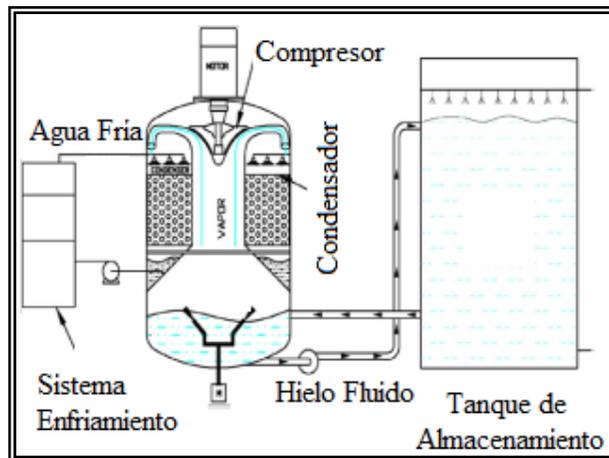


Figura 9. Esquema equipo generador del hielo fluido por vacío (Zhang & Ma, 2012).

❖ Intercambiador de superficie raspada

La generación de hielo fluido utilizando partes móviles en contacto con la solución es actualmente, la más aceptada y la más empleada (Navarro, 2008).

Éste generador generalmente consiste de un intercambiador de calor de coraza y tubos, enfriado en la parte externa por la evaporación de un refrigerante, mientras que en la parte interna fluye la solución; unas cuchillas montadas en un rotor previenen la formación y acumulaciones de cristales sobre las paredes internas, esto evita que se forme una resistencia térmica que disminuye el intercambio térmica desde el fluido interno hasta el refrigerante. Tiene una gran área de contacto fomentando una alta generación de cristales de hielo por volumen de hielo fluido; además de intercambiar la máxima cantidad de calor por unidad de área mediante la generación de turbulencia (Egolf & Kauffeld, 2005). Las geometrías de las cuchillas puede diferir de un modelo a otro de intercambiador como se muestra en la figura 10.

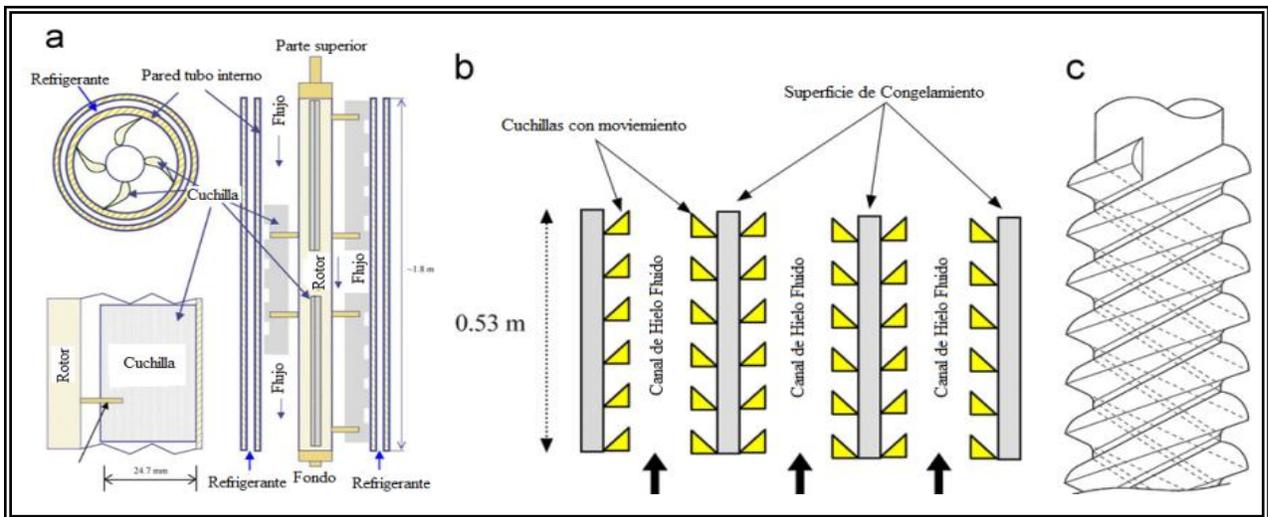


Figura 10. Esquema de los diferentes tipos de intercambiadores de superficie raspada para la generación de hielo fluido (a)Casco y tubo, (b)Intercambiador de tipo compacto, (c) Intercambiador con tornillo (Zhang & Ma, 2012).

❖ Barra orbital Generadora de Hielo Fluido

Otro tipo de generador de hielo fluido con partes móviles. Éste generador usualmente es un intercambiador de calor de coraza y tubos vertical, el refrigerante fluye del fondo a la parte superior de la coraza, dentro de ésta se encuentra un arreglo de tubos de pequeño diámetro. Como se aprecia en la figura 11, cada tubo cuenta con una barra giratoria interna, esta barra gira en torno a la circunferencia del tubo exterior, esto con la finalidad de formar una película descendente de la solución de partida alrededor de la circunferencia, aumentando la transferencia de calor y previniendo la adhesión de los cristales de hielo formados a la superficie de transferencia (*Zhang & Ma, 2012*).

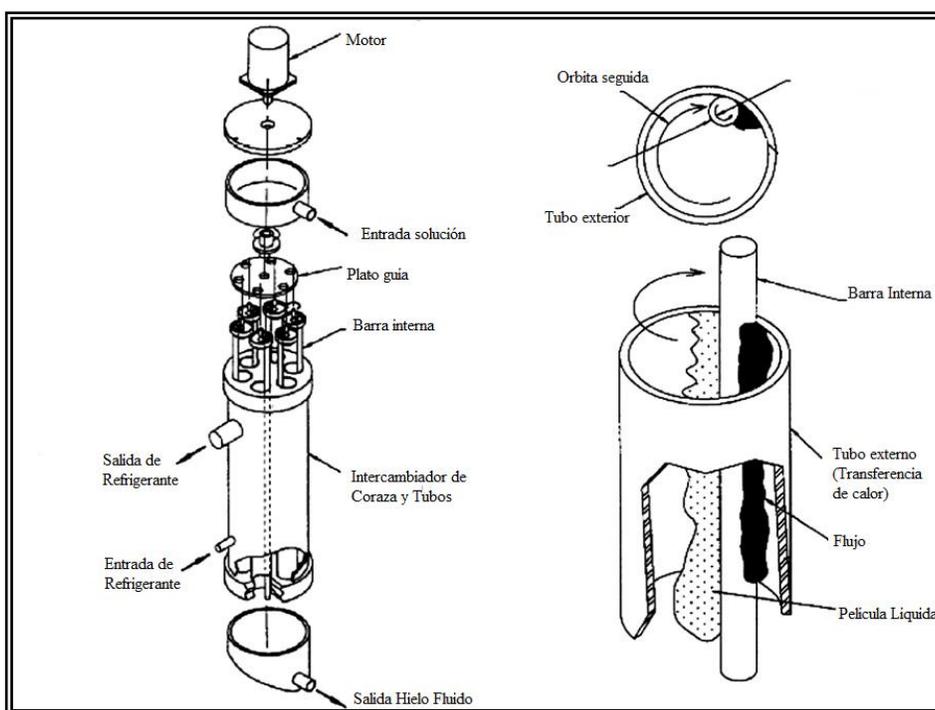


Figura 11. Esquema Intercambiador de Barra Orbital (*Zhang & Ma, 2012*).

❖ Hielo fluido por lecho fluidizado

Pequeñas partículas sólidas son insertadas en un intercambiador de tubos y coraza, como se ve en la figura 12, para disminuir la adherencia de los cristales formados de hielo a la pared, estas partículas son usualmente cilíndricas de metal o esféricas de vidrio. Mientras la solución fluya a través del tubo, las partículas sólidas poseen un comportamiento similar a la de un fluido, colisionando con la superficie de transferencia de calor, evitando la formación de una capa de hielo. El coeficiente de transferencia de calor es aumentado al romperse el flujo laminar por partículas fluidizadas; además de transferir calor por medio de conducción al seno del líquido. Puede ser en estado estacionario, como se aprecia en el punto (a) de la figura 12, donde las partículas permanecen dentro de los tubos durante la operación; o por circulación, punto (b) figura 12, donde las partículas viajan en conjunto con el hielo fluido generado fuera de los tubos donde se da el intercambio de calor, separados y regresados al fondo del recipiente (*Zhang & Ma, 2012*).

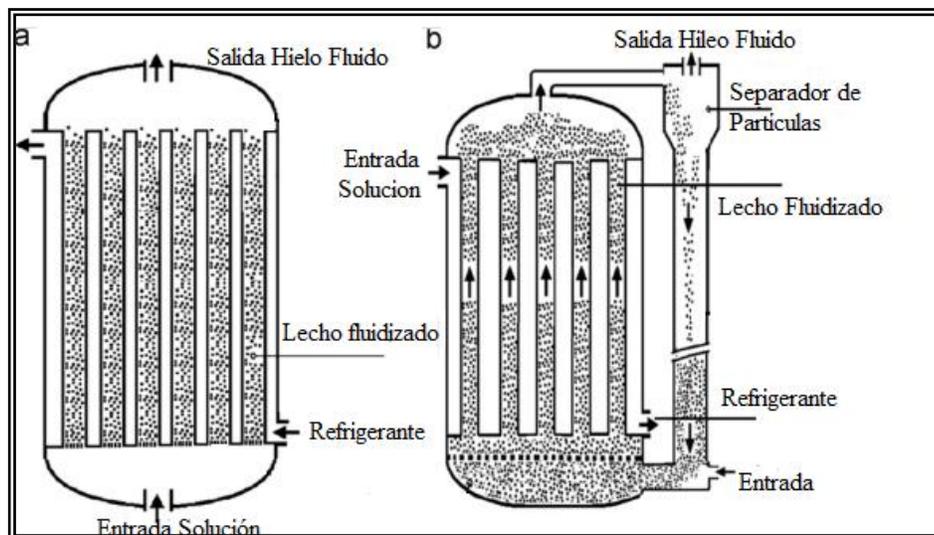


Figura 12. Generador de Hielo Fluido por Lecho Fluidizado, (a)método estacionario, (b) método recirculado (*Zhang & Ma, 2012*).

❖ Generación por contacto directo

Se emplea un refrigerante que entra en contacto directo con la solución generadora, siendo inmiscibles entre sí, como se aprecia en la figura 13. Se pueden emplear tanto refrigerantes primarios como secundarios; los refrigerantes primarios pueden ser separados fácilmente al evaporarse al tomar el calor necesario para el cambio de estado de la solución generadora; los refrigerantes secundarios empleados deben tener una densidad mayor y una temperatura de evaporación menor a la de la solución, el refrigerante es inyectado por la parte superior, viajando al fondo del recipiente por la diferencia de densidades, transfiriéndose el calor en el transcurso. La desventaja de este método es que pueden quedar residuos del refrigerante en los cristales de hielo (*Egolf & Kauffeld, 2005*).

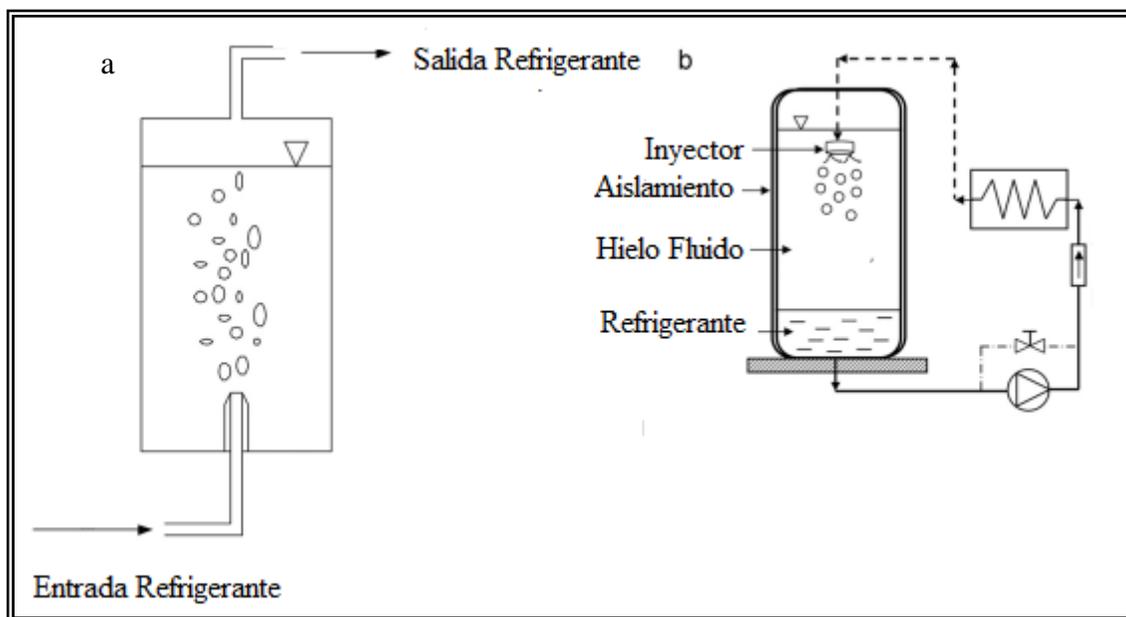


Figura 13. Esquema de generación de hielo fluido por contacto directo con refrigerante primario (a), refrigerante secundario (b) (*Zhang & Ma, 2012*).

1.2.4 Aplicaciones del hielo fluido

Los usos del hielo fluido son bastante amplios y crecen constantemente como resultado de la facilidad de manejo y su elevada capacidad de intercambio térmico en comparación con otros líquidos refrigerantes secundarios (*Navarro, 2008*). Las formas en el que el hielo fluido puede ser empleado se puede dividir por: enfriamiento vía contacto directo, siendo el enfriamiento de productos pesqueros la aplicación más común; aplicación directa donde el hielo fluido actúa como refrigerante en un sistema frigorífico cerrado; aplicación indirecta, el hielo fluido es empleado únicamente como material de almacenamiento térmico, transfiriendo la energía de enfriamiento a otro refrigerante como agua (*Egolf, et. al., 2005*). Los usos más comunes y algunos ejemplos se describen a continuación.

❖ Aire acondicionado

Los sistemas de aire acondicionado se combinan con sistemas de almacenamiento térmico, produciendo el hielo fluido durante la noche y empleándolo durante el día. Al usar hielo fluido en vez de agua, el sistema es capaz de alcanzar temperaturas más bajas con un menor flujo volumétrico, reduciendo el tamaño de la instalación y tuberías (*Bellas & Tassou, 2005*). En la actualidad los sistemas de aire acondicionado son empleados en edificios y en la industria minera.

- **Edificios:** Se suministra el hielo fluido a enfriadores de aire o difusores, en donde se retira la carga térmica del aire del recinto. Se dispone de un sistema de producción de frío convencional (por compresión mecánica de vapor y expansión directa) para el sistema primario de enfriamiento, de un sistema generador de hielo fluido y tanques de almacenamiento, desde donde el hielo es suministrado, figura 14. El hielo fluido resultante es regresada nuevamente hacia los tanques de almacenamiento para después ser enviada a los generadores de hielo fluido para su recirculación (*Navarro, 2008*).

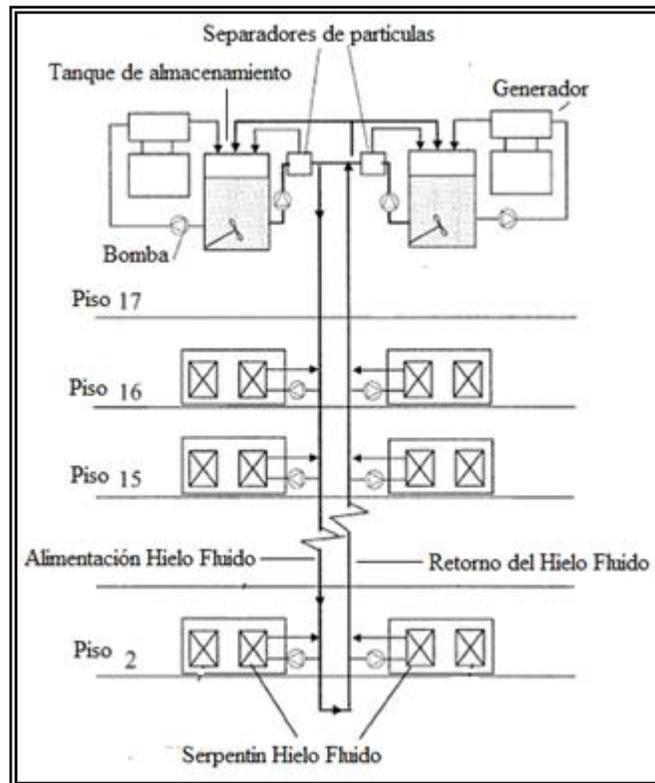


Figura 14. Esquema sistema de aire acondicionado por hielo fluido (Bellas & Tassou, 2005).

- **Enfriamiento en minas:** El enfriamiento del aire por medio de hielo fluido en la minería, fue la primera aplicación industrial que tuvo éste como medio refrigerante. Debido a las altas temperaturas alcanzadas por la profundidad de los túneles de más de 3,000 m donde las temperaturas exceden los 50°C y al gran tamaño de la maquinaria empleada resulta en altos costos de bombeo de agua helada para el enfriamiento del aire. Para solucionar este problema se propuso el uso de hielo fluido como medio de enfriamiento al poseer una capacidad calorífica mayor que la del agua, al tomar ventaja del calor latente requerido para fusionar los cristales de hielo presentes en el sistema. Con ello se puede retirar una misma cantidad de calor con un menor flujo másico de refrigerante, obteniendo ahorros significativos al disminuir el tamaño de los equipos requeridos para la refrigeración y bombeo (Bellas & Tassou, 2005).

❖ **Fluido para el Almacenamiento Térmico**

El almacenamiento de energía térmica en forma de frío consiste en retirar el calor, adicionar energía frigorífica, a un fluido de almacenamiento; retirando ésta energía en una aplicación posterior (*Li, et. al., 2012*). Provee la ventaja del ahorro económico al usar energía eléctrica producida durante la noche, donde las tarifas son más bajas al ser una hora de baja demanda, en lugar de la energía producida durante el día cuando se da la demanda máxima de energía; además, puede brindar ahorro energético al tomar ventaja de las bajas temperatura nocturnas, facilitando el condensado del refrigerante al existir un mayor diferencial de temperatura, que facilita el intercambio de calor, esto aumenta la eficiencia del ciclo; además de reducir la pérdida de energía de enfriamiento con el ambiente. La producción de energía nocturna también está asociada a la eficiencia en la combustión de los combustibles fósiles y reducción en la producción de CO₂ (*Davies, 2005*).

Otro beneficio por usar sistemas de almacenamiento térmicos con hielo fluido en procesos industriales sobre otros tipos de almacenamiento como el agua, son la reducción de tamaño de equipos de refrigeración al almacenar energía en forma de calor latente y sensible teniendo una mayor capacidad de refrigeración por unidad de volumen (*Piñeiro, et. al., 2004*).

❖ **Enfriamiento de Gases.**

Las propiedades del hielo fluido pueden ser explotadas al usarse en vez de agua para el enfriamiento de gases como el aire. Para ello, el hielo fluido es dispersado en un gas, aumentando el área de transferencia calorífica (*Davies, 2005*). Algunos de sus usos son:

- **Material extintor:** El mecanismo de extinción del fuego es el de remover la energía resultante de la combustión de los materiales involucrados, por medio de la evaporación del material extintor. Usar hielo fluido como material extintor ha demostrado el descenso en los tiempos requeridos para suprimir el fuego; además de disminuir el volumen de material extintor requerido (*Davies, 2005*).

- **Enfriadores por aire:** Ciertos productos como frutas y vegetales fresco, pueden ser afectados por el contacto directo con el hielo fluido al poseer una estructura poco firme o carentes de una membrana protectora, que los vuelve sensibles al contacto directo con soluciones acuosas o teniendo infiltración de agua al seno del producto; sin embargo, el hielo fluido puede ser empleado para el enfriamiento de aire y mantener las condiciones de humedad relativa para evitar deshidrataciones en el tejido exterior del producto. El hielo fluido es esparcido en el aire, obteniendo una niebla que enfría los alimentos, con una mayor capacidad calorífica a la del agua (*Davies, 2005*).

1.2.5 Hielo fluido en la industria alimentaria

El hielo fluido en la industria de los alimentos es empleado como medio de preenfriamiento, refrigeración, transporte y para el almacenamiento de los productos.

Se puede definir preenfriamiento como aquella operación mediante la cual se reduce rápidamente la temperatura del producto recién cosechado o sacrificado, previo a su procesamiento industrial, almacenamiento o transporte refrigerado. Es un proceso necesario para mantener la calidad de los alimentos y forma parte de la cadena del frío para maximizar la vida y calidad del producto (*BOHN de MÉXICO S.A. DE C.V., 2008*); la refrigeración es una operación que consiste en la reducción de temperatura de un producto, mediante la eliminación del calor sensible que este contiene, sin importar la velocidad de enfriamiento con la que se lleve a cabo, hasta llegar a las condiciones de temperatura deseada; mientras que el almacenamiento frigorífico, es aquella operación que consiste en la permanencia del producto en una cámara o un medio donde las condiciones de temperatura, humedad relativa o composición de gases, permanecen constantes para conservar las características de calidad en el producto (*Madrid, 2003*).

1.2.5.1 Métodos de empleo

Los alimentos pueden ser preenfriados o refrigerados por medio del hielo fluido por inmersión e hidrofuidización; mientras que para el almacenamiento y transporte son sumergidos en el hielo fluido.

- ❖ **Enfriamiento por Inmersión:** El producto tiene contacto directo con una solución, medio de enfriamiento, empleando generalmente soluciones salinas, de etanol o de glucosa. El hidrogenfriador por inmersión, mostrado en la figura 15, consiste en un tanque de gran capacidad que contiene un agitador para promover el intercambio térmico; el producto es cargado en una banda transportadora en un extremo del y viaja sumergido a lo largo del tanque, saliendo por el extremo opuesto (*BOHN de MÉXICO S.A. DE C.V., 2008*).

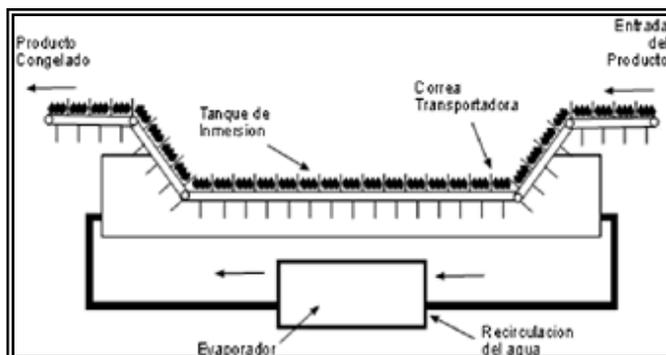


Figura 15. Esquema de un hidrogenfriador por inmersión (*BOHN de MÉXICO S.A. DE C.V., 2008*).

Éste método es poco recomendado para productos que no poseen una cubierta exterior que obstruyan el ingreso de agua al interior del producto, reteniéndola; además de que una superficie húmeda puede causar deterioro en ciertos productos como decoloración y crecimiento microbiano. Uno de los riesgos del enfriamiento por inmersión es la recirculación de la solución empleada, que puede generar la acumulación de microorganismos, provocando la contaminación del medio, para evitarlo es necesario agregar agentes antisépticos (*Tadhg & Da- Wen, 2001*).

Alguna de las ventajas de la inmersión sobre otros métodos de enfriamiento es que previene la pérdida de peso en los productos por humedad, al producirse un fenómeno intercambio térmica y de masa del producto al medio y viceversa; además de tener una alta capacidad de enfriamiento al manejar coeficientes de transferencia global de calor de $500 \text{ W/m}^2\text{K}$ contra los $5 \text{ W/m}^2\text{K}$ del enfriamiento por aire, reduciendo el tiempo de estadía del producto (*Tadhg & Da- Wen, 2001*).

- ❖ **Enfriamiento por Hidrofluidización:** Se basa en el principio de fluidización, donde una corriente ascendente (líquida en éste caso) se utiliza para suspender partículas sólidas, resultando que la fase sólida se comporte como un fluido (*Nitz & Pereira Taranto, 2007*). Éstos enfriadores como se aprecian en la figura 16, constan de una cámara de homogenizado (a), posteriormente el medio de enfriamiento pasa por un plato con orificios donde se encuentra el alimento (b). El fluido circula por los huecos del lecho perdiendo presión, al aumentar progresivamente la velocidad del fluido se aumenta la caída de presión y el rozamiento sobre las partículas, alcanzando un punto en el que las partículas no permanecen por más tiempo estacionarias, sino que comienzan a moverse y quedan suspendidas en el fluido por la acción del líquido. Posteriormente el fluido pasa a un tanque donde es bombeado para su recirculación (c) (*Peralta, et. al., 2009*).

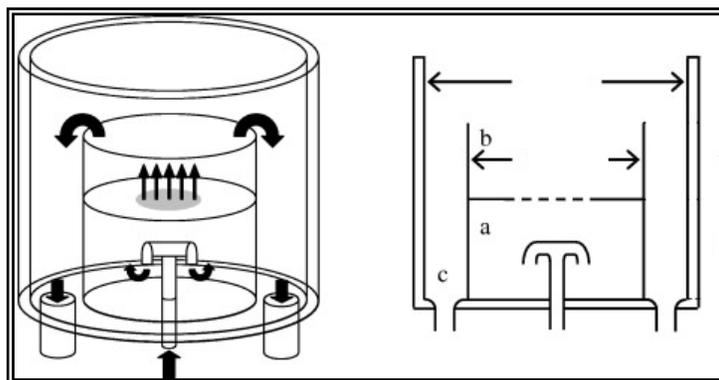


Figura 16. Esquema de un enfriador por hidrofluidización y vista lateral (*Peralta, et. al., 2009*).

Estos equipos son usados principalmente para el enfriamiento de piezas individuales de alimento o productos de pequeño tamaño (*Peralta, et. al., 2009*). Actualmente el enfriamiento por hidrofuidización con hielo fluido se encuentra en su etapa de desarrollo; sin embargo, se han realizado diversos estudios donde se ha logrado alcanzar temperaturas de enfriamiento deseado en 10 minutos, tiempo menor comparado a los 60 minutos necesarios para el enfriamiento por inmersión; esto debido a la gran turbulencia generada dentro del intercambiador, originando coeficiente de transferencia de calor de $1000 \text{ W/m}^2\text{K}$ (*Davies, 2005*).

- ❖ **Transporte:** El hielo fluido como medio refrigerante durante el transporte de alimentos es empleado actualmente para productos de origen marítimo, siendo posible su empleo en camiones y carros de trenes para transportar hortalizas y productos cárnicos. Una de las formas de transporte puede ser almacenado en bodegas o depósitos, utilizando una concentración de partículas sólidas de 25% relación masa-masa o menor, como se muestra en la figura 17, punto (A). Para utilizar el hielo fluido con una mayor proporción de cristales de hielo se recomiendan cajones- pallets (B) o estantes (C), es importante mencionar que todo aquel dispositivo para el almacenamiento y transporte de los alimentos debe ser termo aislado (*Shawyer & Medina Pizzali, 2005*).

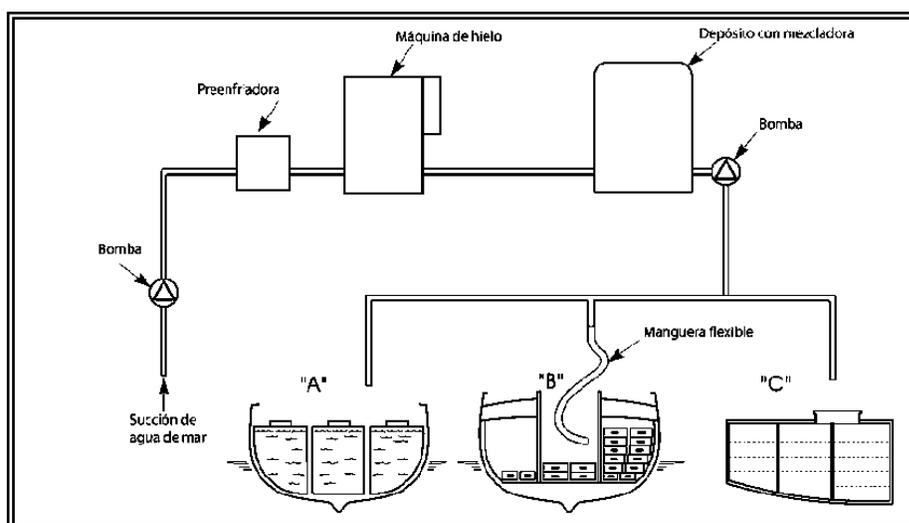


Figura 17. Modos de empleo del hielo fluido en una embarcación
(*Shawyer & Medina Pizzali, 2005*)

1.2.5.2 Ventajas en el enfriamiento de alimentos

El hielo fluido a sustituido al hielo en escamas por presentar diversas ventajas sobre éste, el hielo en escamas se puede definir como un hielo seco y subenfriado en fragmentos pequeños planos con forma de oblea irregular delgadas de 2 a 3 mm de espesor, semejantes a esquirlas de cristal (*Shawyer & Medina Pizzali, 2005*).

Algunos de los beneficios de usar hielo fluido en el enfriamiento de alimentos son: su alto intercambio térmico, al aprovechar el calor requerido para la fusión de los cristales, que permite un enfriamiento en un periodo corto de tiempo, al compararlo con otros medios de enfriamiento como el hielo en escamas como se aprecia en la figura 18 (*Piñeiro, et. al., 2004*).

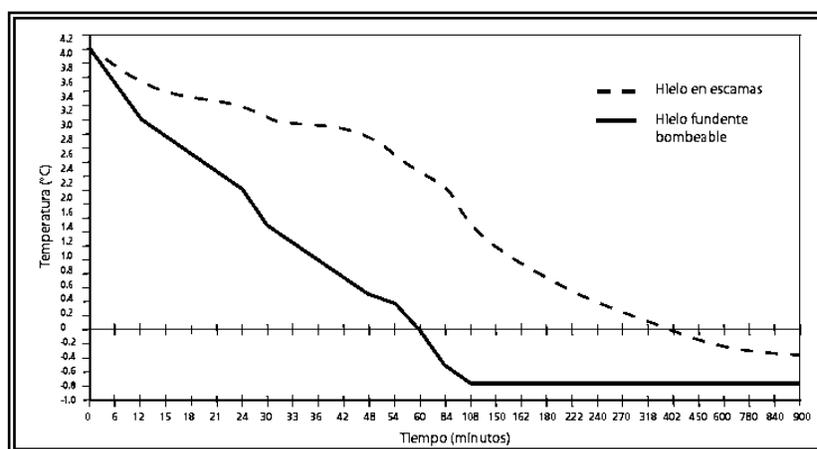


Figura 18. Gráfico comparativo entre enfriamiento de hielo en escama y hielo fluido (*Shawyer & Medina Pizzali, 2005*).

Otro beneficio es el aumento del área de transferencia, al cubrir en su totalidad a los productos, evitando que el aire quede atrapado, considerado como una resistencia a la transferencia térmica, como en el caso del hielo en escama; además, el que el producto se encuentre totalmente cubierto por el hielo fluido previene la oxidación y la deshidratación por efecto del oxígeno sobre la superficie, con lo que se asegura la preservación de parámetros sensoriales vitales para su calidad como el sabor y color que caracteriza a frutos, vegetales frescos y carne, extendiendo su vida útil (*Davies, 2005*).

El hielo fluido reduce los daños mecánicos causados en la superficie del alimento debido a los cristales de hielo esféricos y de menor tamaño contra los cristales en forma dendrítica del hielo en escamas y más grandes; además de no genera daños por presión sobre el producto como el hielo en escama, que puede originar hematomas en la carne. Estas ventajas son de primordial importancia en el caso de tejidos suaves como en el caso de los productos de origen marino y hortalizas de hojas (*Piñeiro, et. al., 2004*).

El hielo fluido puede ser mezclado con otros aditivos que inhiban los cambios metabólicos en los alimentos como antioxidantes que prevengan reacciones de obscurecimiento y degradación, además de agentes antisépticos como el ozono que mantenga la higiene y eviten contaminación de los alimentos. La naturaleza del hielo fluido permite un proceso continuo, a diferencia del hielo en escama, generando una automatización del procesamiento y distribución de los alimentos, garantizando una forma más higiénica de su manejo. El hielo se puede bombear directamente a donde haga falta, por lo que se elimina la necesidad de disponer de espacio para su almacenamiento (*Shawyer & Medina Pizzali, 2005*).

1.2.5.3 Industrias donde se emplea

- ❖ **Industria Pesquera:** Los productos de origen marítimo son considerados alimentos altamente perecederos, esto quiere decir que comienzan su descomposición de forma sencilla, siendo afectados fácilmente por agentes como la temperatura, humedad o presión ejercida por el medio; además de ser susceptibles a ataque microbiano y cambios fisicoquímicos, debido a su alto contenido en humedad, contenido de ácidos grasos y bajo contenido de colágeno que origina una masa muscular poco rígida, por lo tanto poco resistente a fuerzas externas. Por estas razones es que después de la captura los diferentes métodos de conservación empleados para su almacenamiento ejercen un fuerte efecto sobre su calidad y valor comercial, evitando mermas sobre la pesca total (*Piñeiro, et. al., 2004*).

Esta fue la primera aplicación del hielo fluido desarrollada en la industria de los alimentos. Generalmente se utiliza el agua salina del mar como la solución base para generar hielo fluido (Navarro, 2008). El hielo fluido es usado como medio de almacenamiento y para el transporte de productos marítimo a bordo de los barcos pesqueros, en granjas y plantas de procesamiento. Siendo las especies más usadas el atún de aleta amarilla, salmón, bacalao, sardina, langosta, mejillón y camarón (Kauffeld, et. al., 2010).

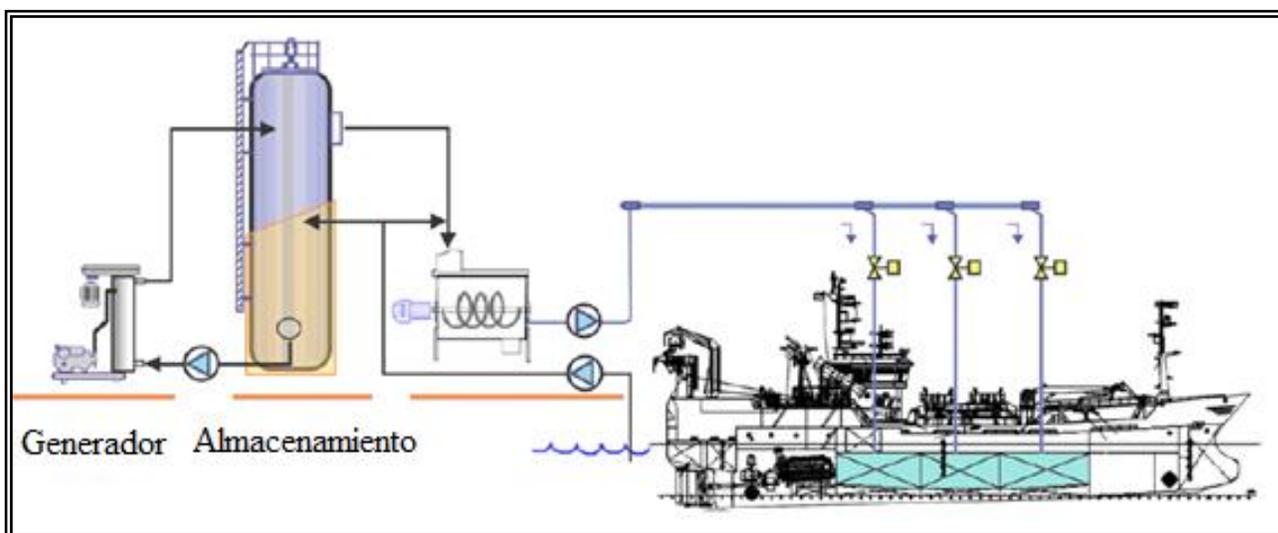


Figura 19. Esquema de un sistema de hielo fluido dentro de una embarcación (Kauffeld, et. al., 2010).

Al ver los buenos resultados que ha tenido el hielo fluido en el enfriamiento de pescado en la actualidad se ha empezado el estudio del enfriamiento de productos cárnicos, obteniendo hasta el momento tiempos mayores de enfriamiento, como se aprecia en la figura 20, debido a la composición y estructura que presentan, manteniendo constantes los parámetros de calidad como color, sabor, textura y conteo de microorganismos, disminuyendo los daños físicos, ralentizando deterioro de la carne (Davies, 2005).

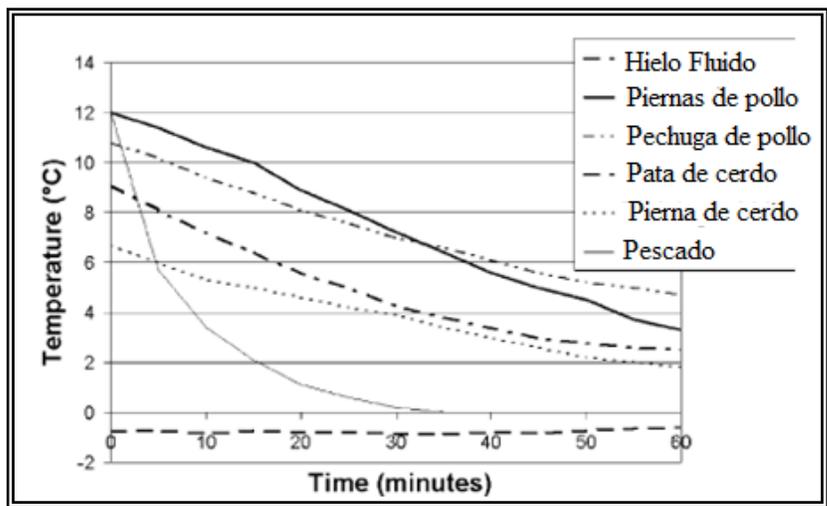


Figura 20. Gráfico comparativo de tiempos de enfriamiento de diferentes productos cárnicos (Davies, 2005).

❖ **Frutos y Vegetales:** El hielo fluido es un medio efectivo post cosecha para el preenfriamiento de diversos productos, siendo mayormente empleado en hortalizas como espárragos, coliflor, brócoli, hojas verdes y zanahorias. Un pretratamiento con hielo fluido antes del envasado o como medio de almacenamiento previene la marchitez temprana; además de ralentiza la degradación enzimática, la actividad respiratoria y con ello reducir la producción de etileno (Kauffeld, et. al., 2010).

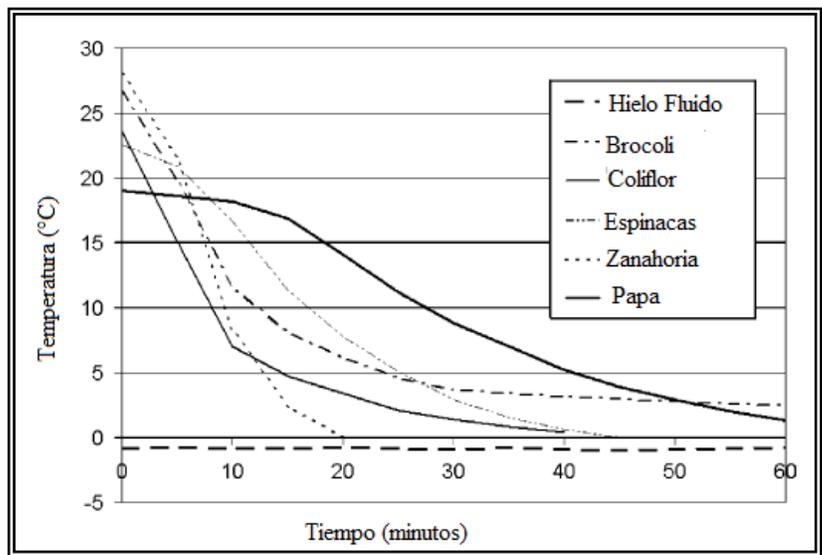


Figura 21. Gráfico comparativo de tiempos de enfriamientos en diferentes hortalizas (Davies, 2005).

- ❖ **Industria Panificadora:** El control de la temperatura durante el mezclado y formación de la masa es esencial para mantener los parámetros de calidad del pan. El calor es generado debido a la hidratación de la harina y demás ingredientes higroscópicos, aumentando viscosidad y resistencia al flujo, causando una fricción con los elementos mecánicos del mezclador (*Kauffeld, et. al., 2010*).

El agua como ingrediente dentro de la masa no es capaz de mantener los niveles de temperatura adecuados de entre 25 y 28 °C para no afectar a los componentes de la misma. Anteriormente se agregaba hielo o hielo seco (CO₂) troceado; sin embargo se ha encontrado que las partículas de hielo troceado afectan la calidad del gluten presente, resultando en una masa pegajosa que dificulta la formación del pan y estabilidad de éste; mientras que la masa con hielo fluido brinda glóbulos de aire homogéneos en las rebanadas de pan. Se ha propuesto la implementación de hielo fluido como una solución efectiva para el enfriamiento de masas, siendo agregado de forma directa al mezclador, manteniendo la temperatura del sistema (*Kauffeld, et. al., 2010*).

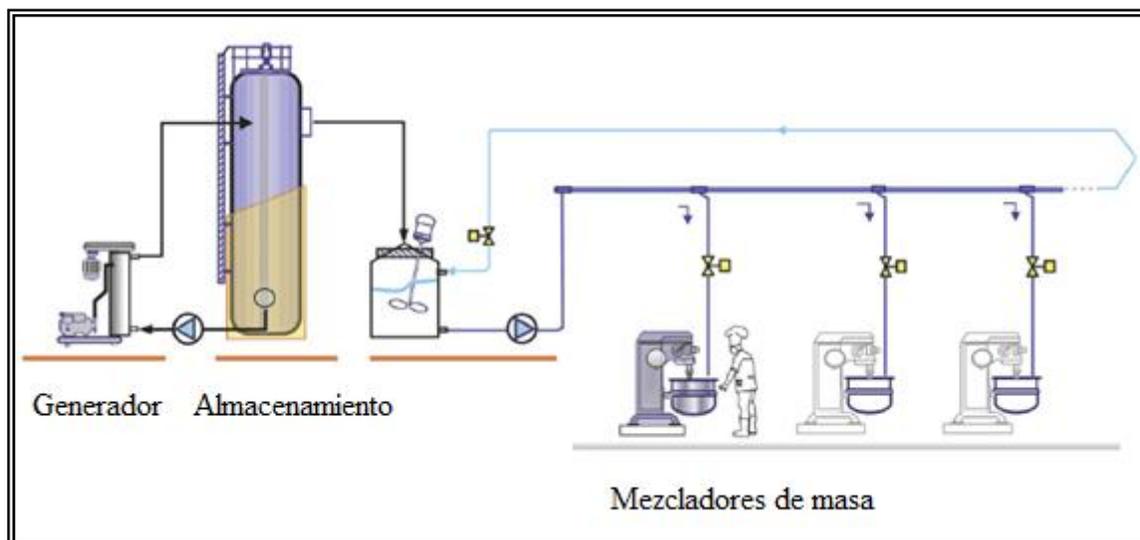


Figura 22. Instalación de hielo fluido para enfriamiento de masas (*Kauffeld, et. al., 2010*).

1.3 Emulsiones

Una emulsión es un sistema disperso que consiste en dos fases líquidas inmiscibles entre sí, usualmente agua y aceite, donde uno de los líquidos es disperso en el otro en forma de partículas esféricas en el otro (gotas), llamado fase continua; el proceso de formación de una emulsión es llamado homogenización. Dependiendo de cuál de las fases esté dispersa en la fase continua las emulsiones se pueden clasificar en agua en aceite (W/O) y en aceite en agua (O/W) (*McClement, 2005*).

1.3.1 Estabilidad en Emulsiones

La estabilidad física de una emulsión está condicionada por el resultado de un balance entre las fuerzas de atracción y repulsión entre las glóbulos de la fase dispersa. Posterior a la formación de la emulsión, las gotas de la fase dispersa frecuentemente colisionan entre sí debido al efecto de la energía térmica aplicada, al movimiento aleatorio que presentan en la fase continua conocido como movimiento Browniano, a la gravedad o fuerzas mecánicas aplicadas. Estos movimientos causan la variación de propiedades y características de la emulsión, causando una desestabilización a través del tiempo. El término estabilidad en las emulsiones hace referencia a la resistencia mantener la homogeneidad en el sistema a través del tiempo; sin embargo, existen diversos mecanismos responsables de alterar este sistema como se aprecia en la figura 23 (*Rodríguez, 2004*).

La floculación y coalescencia son un tipo de mecanismo generados por el agregado o unión de la fase dispersa. La floculación ocurre cuando dos o más gotas se unen, manteniendo su integridad individual; mientras que en la coalescencia dos o más gotas forman una nueva de mayor diámetro, se origina para estabilizar al sistema, ya que disminuye al área de contacto entre el aceite y el agua. Estos mecanismos promueven la aparición de sedimentación y cremado, debido al aumento en el tamaño de partícula y por lo tanto el efecto de la gravedad.

El cremado describe el movimiento hacia la parte superior del sistema de la fase dispersa, debido a una menor densidad a comparación a la fase continua; mientras que la sedimentación es el desplazamiento de la fase dispersa a la parte inferior del sistema al poseer una densidad mayor al líquido circulante (McClement, 2005).

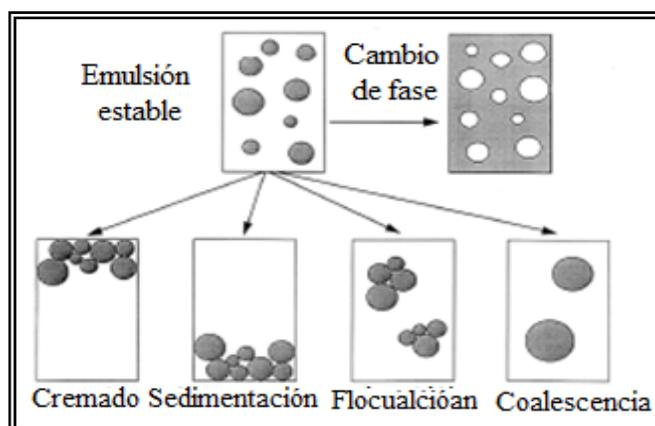


Figura 23. Mecanismos de inestabilidad en emulsiones (McClement, 2005).

Otro mecanismo es la inversión de fases, donde la fase continua pasa a dispersarse en la otra fase. Éste es un fenómeno complejo que involucra los demás fenómenos de inestabilidad. Se pueden clasificar en dos tipos debido al origen del cambio de fase (Solans & Solé, 2012).

- ❖ Inversión de fases inducida por el cambio en la composición: Se aumenta la proporción de uno de los surfactantes empleados inicialmente, variando la orientación de algunos de sus grupos, cambiando el tipo de emulsión formada o aumentando la concentración de la fase dispersa.
- ❖ Inversión de fases por medio de temperatura: El aumento de la temperatura del origina un cambio en la geometría y orientación del surfactante; además de brindar mayor energía al sistema que termina en la inversión de fases. También al disminuir la temperatura se origina la inversión de fases. Al cristalizarse la fase dispersa se puede formar un estado de semicoalescencia, en donde las partículas cristalinas de la fase dispersa actúan como una red o una serie de canales que atrapan a la fase continua dentro de sí (Solans & Solé, 2012).

1.3.3 Surfactantes

Para encontrar la estabilidad es necesario que las emulsiones se encuentren en un estado de baja energía. Es posible formar emulsiones estables cinéticamente al encontrar un equilibrio metaestable, que aunque no es el de menor energía, brinda estabilidad durante periodos largos de tiempo mientras el sistema no sea perturbado, para ello es necesario incluir un tercer elemento conocido como surfactante (Rodríguez, 2004).

Los surfactantes son moléculas anfipáticas que poseen un extremo hidrofílico o polar con gran afinidad por el agua y un extremo lipofílico o apolar con mayor afinidad por el aceite, como se muestra en la figura 24; la principal función de los surfactantes en las emulsiones es la de formación y brindar estabilidad al sistema. (McClement, 2005). De acuerdo al tipo de grupo polar que poseen los surfactantes pueden clasificarse en:

- ❖ No iónicos (Carga parcial en sus moléculas)
- ❖ Iónicos (Con carga formal)
 - Aniónicos (Carga negativa)
 - Cationicos (Carga positiva)
 - Anfotéricos (Carga positiva y negativa)

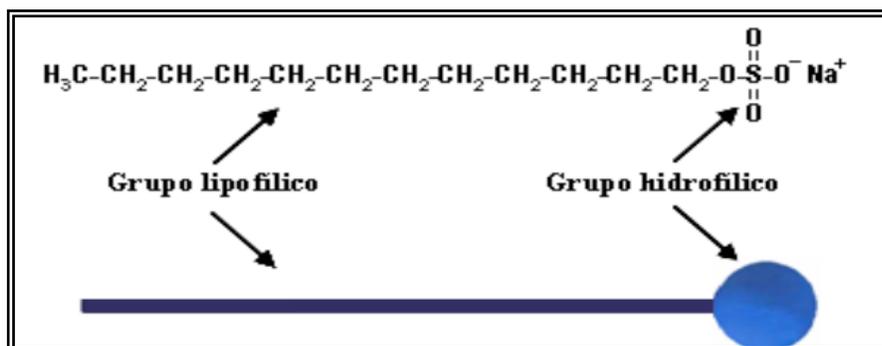


Figura 24. Esquema molécula de un surfactante (Rodríguez, 2004).

Los surfactantes pueden tener una mayor o menor tendencia a solubilizarse en medios oleosos o acuosos, dependiendo de los grupos que posee. Si su grupo polar es más fuerte tiende a ser soluble en agua, útil para formar emulsiones O/W. Por el contrario, si su parte apolar (cadena hidrocarbonada) es dominante se disolverá preferentemente en un medio oleoso, siendo útil para la formación de emulsiones W/O (Rodríguez, 2004).

Para que un surfactante funcione debe ser absorbido por la superficie de la fase dispersa, formando una capa protectora que previene de la agregación y colisión de las partículas entre sí, llamada interfase, manteniendo las gotas suspendidas de manera homogénea en la fase continua, como se muestra en la figura 25, a este acomodo de moléculas se le conoce como micela. En la interfase la molécula de surfactante orienta su parte hidrofílica al agua y su parte lipofílica al aceite, esto minimiza el contacto entre ambas fases reduciendo la tensión superficial entre sí. La tensión superficial es la fuerza externa que puede resistir un líquido por unidad de área sin deformarse. Esta reducción en la tensión superficial es importante durante la homogenización ya que facilita disminuyendo la energía necesaria que es necesario suministrar para el rompimiento de una fase en pequeñas gotas para poder ser dispersada. Al formar emulsiones es necesario tener en cuenta la concentración micelar crítica, que es la mínima cantidad de surfactante requerida por el sistema capaz de formar micelas (McClement, 2005).

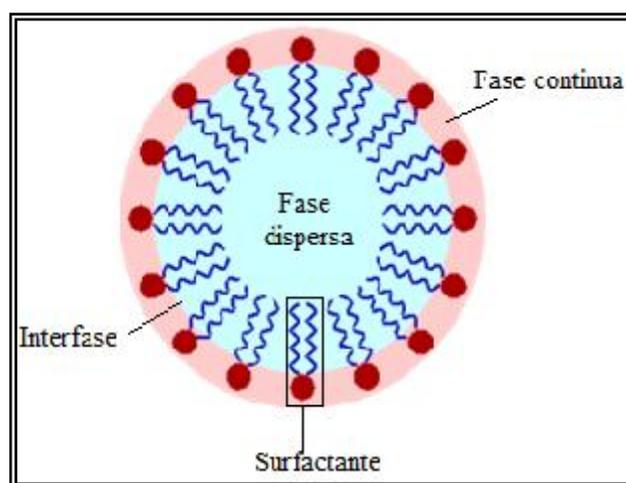


Figura 25. Esquema de una emulsión O/W (Rodríguez, 2004).

1.3.4 Balance Hidrofílico Lipofílico (HLB).

El Balance Hidrofílico- Lipofílico es un método semiempírico utilizado para clasificar a los surfactantes. El valor del HLB indica la afinidad de las moléculas de un surfactante, ya sea por el agua o por el aceite. Un valor bajo indica solubilidad en aceite, mientras que uno alto dice que es hidrosoluble (McClement, 2005). La tabla 1 muestra la escala HLB y la relación con sus aplicaciones.

Tabla 1. Aplicaciones de un surfactante de acuerdo a su HLB

HLB	Aplicaciones
3-6	Emulsiones W/O
7-9	Humectante
8-18	Emulsiones O/W
13-15	Detergente
15-18	Solubilizante

Fuente: (Rodríguez, 2004).

Cada aceite tiene un HLB específico, conocido como HLB requerido por el aceite; para formar una emulsión debe seleccionarse el surfactante con HLB similar para poder proveer la mejor combinación con un aceite, para producir la estabilidad máxima de una emulsión. Es posible conseguir una mezcla adecuada de dos surfactantes con un aceite determinado, que proporcione una emulsión con las características deseadas, utilizando la siguiente expresión (Rodríguez, 2004):

$$HLB = \frac{W_1HLB_1+W_2HLB_2}{\% \text{ Surfactante}} \dots\dots\dots (1)$$

Sin embargo, este método presenta algunas limitaciones puesto que no toma en cuenta el efecto de muchas variables sobre la fisicoquímica del sistema, tal como: proporción de volúmenes de las fases, la concentración de surfactantes y la temperatura (Rodríguez, 2004).

1.3.5 Métodos de Homogenización

Existen diversos métodos para la formación de emulsiones, la elección de cada uno depende del lugar donde se lleve a cabo, volumen del producto final, naturaleza de los aditivos y tamaño de partícula esperado. Algunos de los métodos de homogenización más comunes en la industria se enlistan a continuación y en la tabla 2 se muestran las características más importantes de cada uno.

Tabla 2. Tabla Comparativo Métodos de Homogenización

Método	Tipo de Operación	Tamaño de partícula	Viscosidad de emulsión
Mezclado de alta velocidad	Lotes	2- 10 μm	Media- Baja
Molino Coloidal	Continua	1- 5 μm	Media- Alta
Válvula alta presión	Continua	0.1 μm	Media- Baja
Ultrasonido	Lotes	0.1 μm	Media- Baja

Fuente: (McClement, 2005).

❖ Homogenización por Ultrasonido

Este tipo de homogenización emplea ondas de alta intensidad, que generan gradientes de presión y cavitación dentro del sistema, causando la ruptura de la fase discontinua en pequeños glóbulos, que son dispersos en la fase continua por la agitación generada por las ondas generadas por medio de un plato vibratorio. Las frecuencias usadas para generar emulsiones son de 5- 20 kHz (Solans, et. al., 2005).

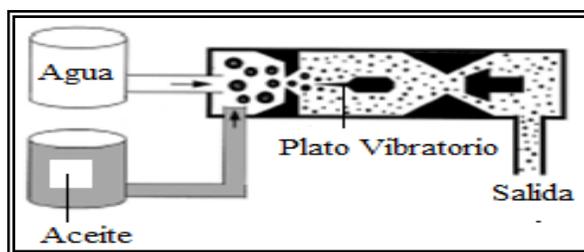


Figura 26. Esquema de Homogeneizador por Ultra Sonido (McClement, 2005).

❖ Mezclado de alta velocidad.

Es el método más empleado en la industria. La fase continua se coloca en un vaso y se agrega lentamente la fase dispersa mientras que son mezcladas por un agitador, que rota a una gran velocidad (generalmente entre 20- 2,000 rpm). La rotación genera gradientes de velocidad de forma longitudinal y radial en el líquido que rompe la separación entre las fase acuosa y oleosa, entremezclándolas, disminuyendo el tamaño de partícula de la fase dispersa. Este método aumenta la temperatura de la emulsión al convertirse parte de la energía mecánica suministrada en energía calorífica, volviendo la temperatura un factor a controlar durante la operación en caso de tener componentes termo sensibles (*Solans, et. al., 2005*).

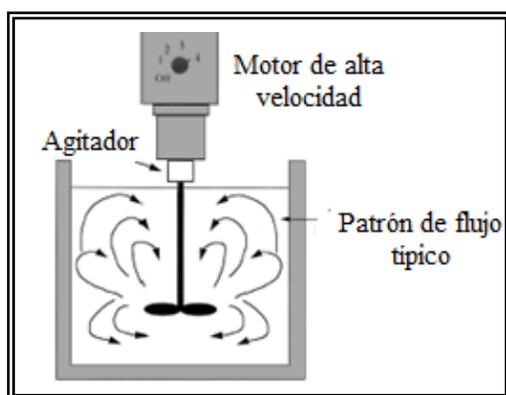


Figura 27. Mezclador de alta velocidad (*McClement, 2005*).

❖ Válvula de alta presión

Disminuye el tamaño de partícula de una emulsión al hacer pasar el flujo a través de una válvula al final de una cámara, experimentando altas presiones y condiciones de flujo turbulento, rompiendo las partículas suspendidas en otras más pequeñas. Generalmente se emplean válvulas de resorte para poder variar el espacio por el cual la emulsión fluye, encontrándose una relación directamente proporcional entre el espacio de la abertura y el diámetro de partícula obtenido. Las presiones generadas al interior de la válvula son de 3 a 20Mpa (*McClement, 2005*).

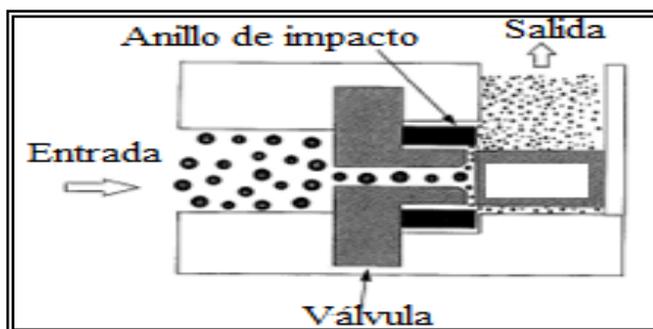


Figura 28. Esquema homogeneizador válvula de alta presión (McClement, 2005).

❖ Molino coloidal

Este método es considerado como una homogenización secundaria, ya que los líquidos a ser alimentados al molino son emulsiones, en vez de dos fases separadas, debido a que de esta forma se disminuye el tamaño de partícula encontrado previamente y se aumenta la eficiencia de homogenización de la primera operación. El flujo pasa a través de un espacio estrecho ubicado entre dos discos, el rotor (parte móvil) y el estator (disco estático). El disco móvil genera una fuerza de cizalla sobre la emulsión generando la disminución de tamaño de las partículas dispersas. El tamaño de partícula puede regularse por medio de la velocidad del rotor (1,000- 20,000 rpm) o por medio de superficies rugosas en la superficie del mismo (McClement, 2005).

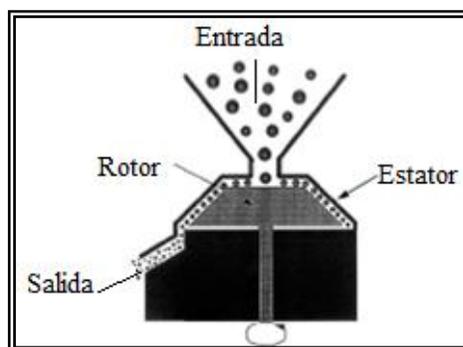


Figura 29. Esquema de un Molino Coloidal (McClement, 2005).

1.3.6 Clasificación de Emulsiones de acuerdo al Tamaño de Partícula

El tamaño de partícula de la fase discontinua y la dispersión que tienen son parámetros muy importantes para la estabilidad de las emulsiones, siendo más estables cuanto menor es el tamaño de gota (*Rodríguez, 2004*). De acuerdo al tamaño de gota, las emulsiones pueden ser clasificadas en:

- ❖ **Macroemulsión:** Emulsiones con diámetros de gota que varían entre 1 y 500 μm . En este intervalo de tamaños, las gotas son suficientemente grandes para desestabilizar la emulsión bajo la influencia de la gravedad (*Rodríguez, 2004*).
- ❖ **Microemulsión:** A diferencia de las macroemulsiones se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico, al encontrarse las moléculas de la fase dispersa en un tamaño donde existe un equilibrio entre la energía superficial y la fase continua. Tiene un tamaño de partícula de entre 500- 1000 nm. (*Rodríguez, 2004*).
- ❖ **Nanoemulsiones** El diámetro de gota de estas emulsiones se encuentra entre 20 y 500 nm, se caracterizan por tener alta estabilidad cinética (*Solans, et. al., 2005*). Dentro de sus ventajas se encuentran:
 - Disminuye el efecto de la gravedad sobre la fase dispersa.
 - Permite una mejor distribución de los componentes, inhibiendo aparición de floculación y coalescencia.
 - Permite la incorporación de ingredientes activos, que penetren con mayor facilidad y uniformidad al producto.
 - Menor viscosidad

Las nanoemulsiones al igual que las macroemulsiones son preparadas por métodos de alta energía como la agitación, donde se usan elementos mecánicos para generar la dispersión de una fase al romperla en pequeñas gotas; sin embargo, para poder alcanzar el tamaño de partícula deseado es requerida la aplicación de grandes cantidades de energía, donde solamente el 0.1% es aprovechada para el procesos de homogenización, siendo éstos métodos sumamente ineficientes (*Solans et. al., 2012*).

1.3.7 Emulsiones en la generación de Hielo Fluido

El empleo de emulsiones como fluido de almacenamiento térmico, aprovechando un cambio de fase está siendo estudiado en la actualidad. Las emulsiones proveen ventajas como es el aprovechamiento de la cristalización de las cadenas lipídicas, ocupadas como fase dispersa en las emulsiones, ya que liberan una gran cantidad de calor latente: por lo tanto se requiere la extracción de una gran cantidad del mismo para congelar. A pesar de que el aceite es un buen material para el subenfriamiento de soluciones acuosas por su bajo punto de congelación y bajo valor de calor específico, como se aprecia en la tabla 3, el aceite es un material de baja conductividad térmica; sin embargo, este problema se puede solucionar fácilmente al agregar aditivos para incrementar el intercambio de calor como son los glicoles u otras sustancias como las ceras usadas como surfactantes (*Li, et. al. 2012*).

Tabla 3. Comparación de los parámetro térmicos del aceite de soya con el agua.

Parámetro Térmico	Agua	Aceite de Soya
Temperatura congelación (°C)	0	-10
Calor específico (KJ/kg K)	4.19	1.97
Conductividad Térmica (W/m K)	0.68	0.17

Fuente: (*The Engineering Tool Box*).

El empleo de emulsiones O/W en la formación del hielo fluido permite aumentar el número de núcleos formadores de cristales durante la congelación, en especial al emplearse emulsiones de tamaño micro o nano, aumentando el número de gotas al disminuir el tamaño de partícula, incrementándose la eficiencia de formación de cristales de hielo; con ello se disminuye el tamaño de cristal formado y se asegura la formación de cristales esféricos, disminuyendo daño mecánico en productos sin envasar (*Matsumoto, et al. 2004*).

Las emulsiones brindan estabilidad al sistema de hielo fluido, evitando la floculación y coalescencia en los cristales, manteniendo la homogeneidad en su dispersión, facilitando su transportación. Otra ventaja es la inhibición de la adhesión durante su formación a las paredes del recipiente, evitando la formación de una resistencia térmica (*Matsumoto, et. al., 2008*).

El hielo fluido formado a partir de emulsiones también presenta ventajas sobre el formadas por soluciones salinas, como es la inhibición de la corrosión generada en tuberías y equipos de bombeo; además, de evitar la variación en la composición de productos sin envasar y en sus propiedades organolépticas por el contacto directo con soluciones salinas (*Li, et. al. 2012*).

1.4 Parámetros térmicos

El intercambio térmico es el paso de energía térmica desde un cuerpo a otro debido a la diferencia de temperaturas; pasando de un cuerpo de mayor temperatura a otro de menor temperatura, de tal manera que alcancen su equilibrio térmico (*Incropera & De Witt, 1999*).

La energía calorífica puede clasificarse en dos tipos en calor latente y en calor sensible. El calor latente es la energía requerida por un material para cambiar de fase, sin existir un cambio en la temperatura. El calor sensible es aquel que recibe un cuerpo y aumenta su temperatura sin afectar su estructura molecular y por lo tanto su estado (*Rathore, et. al., 2011*).

La intercambio térmico en los materiales se ve afectado por las propiedades térmicas que cada uno posee, éstas describen el comportamiento de los materiales al absorber energía en forma de calor (*Rathore, et. al., 2011*). Algunas de las propiedades térmicas más relevantes en un sistema de enfriamiento por hielo fluido así como los parámetros con los que se mide la transferencia de calor se describen a continuación:

- ❖ **Calor específico (Cp).** Es la cantidad de calor requerida para elevar la temperatura de una masa determinada de sustancia en 1 grado Celsius o un kelvin, a una especificada temperatura, expresada en $J/(kg \text{ } ^\circ C)$ (*Sánchez Recarte, et. al., 2002*). Un valor de calor específico bajo por parte de un material indicará que se requiere una menor cantidad de energía para variar su temperatura por cada unidad de masa, por lo que en fluidos empleados como medio de almacenamiento térmico como lo es el hielo fluido, valores de calor específico altos serán benéficos, al indicar un aumento en la cantidad de energía que es capaz de retirarse para su formación y por lo tanto posteriormente empelarla para el enfriamiento.

- ❖ **Coefficiente global de transferencia de calor (U).** Es una medida que se refiere a la capacidad de transferir calor a través de una serie de materiales, expresada en (W/m^2K) (*Rathore, et. al., 2011*). Es empleado como un parámetro térmico en el estudio del hielo fluido como medio de enfriamiento debido a que se los estudios realizados muestran como se afecta la capacidad de intercambio térmico de los sistemas donde se emplea el hielo fluido, al considerarse una variable dentro del sistema, al variar la concentración de partículas de hielo y formulación en éste medio de enfriamiento.

- ❖ **Conductividad térmica (λ).** Es la capacidad de un material de transferir la energía cinética (calor) de sus moléculas a adyacentes o a sustancias con las que no está en contacto. Se mide en $W/(K \text{ m})$ (*Incropera & De Witt, 1999*). Un mayor valor de conductividad térmica significará una mayor facilidad por parte de un material o sistema para llevar a cabo un intercambio térmico. La conductividad térmica de los materiales formados por dos o más fases de una misma sustancia como es el hielo fluido ha sido poco estudiada, debido a que la medición experimental es difícil de llevar a cabo por la inestabilidad que los cristales, ya que tienden a fundirse y son proclives a experimentar una estratificación por fases durante el experimento, perdiendo la homogeneidad del sistema; sin embargo, existen modelos que permiten su predicción con exactitud (*Sánchez Recarte, et. al., 2002*).

- ❖ **Entalpía (H).** Es una magnitud que expresa la cantidad de energía absorbida o cedida por un sistema; es decir, la cantidad de energía que un sistema puede intercambiar con su entorno. Una diferencia de entalpía másica de un refrigerante indica la cantidad de energía que absorbe por unidad de masa, se mide en (J/kg) (*Incropera & De Witt, 1999*). El conocimiento de la entalpía es importante para poder determinar la cantidad de energía que puede transportar un refrigerante. En el hielo fluido, el mayor aporte a la entalpía es el calor latente de fusión del hielo, que es una diferencia de entalpía que ocurre a una temperatura constante derivada de una transición de estado (fusión); sin embargo, también se debe tomar en cuenta el calor sensible proveniente de los cambios de temperatura (*Navarro, 2008*).

- ❖ **Flujo de calor (q).** Se refiere a la velocidad con la que se transfiere el calor desde un punto a otro producida por un diferencial de temperatura, es decir la cantidad de energía entregada o absorbida en un tiempo determinado, , indicando que material o sistema será el más adecuado para un intercambio térmico, al disminuir los tiempos con los que éste lleva acabo la transferencia, se expresa en (W) (*Rathore, et. al., 2011*).

- ❖ **Fracción de hielo (Xi).** El hielo fluido tiene como ventaja la cantidad de calor que puede retirar debido a la fusión de partículas de hielo, razón por la que la proporción de cristales hielo generados contra el fluido restante es una de las características más importantes de este fluido (*Sánchez Recarte, et. al., 2002*). Por otra parte, su trascendencia aumenta debido a que es el factor limitante en los sistemas de transporte de hielo fluido. La concentración de hielo en una solución acuosa se incrementa de manera gradual una vez que la temperatura inicial de congelación ha sido superada, de esta manera, la concentración de hielo está en función de la temperatura (*Navarro, 2008*).

Capítulo II. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

2.1 Problema y justificación

En la actualidad la industria alimentaria tiene que enfrentar diversas problemáticas, siendo una de las más relevantes la conservación de los alimentos. El preenfriamiento es una operación que mediante la rápida reducción de temperatura del producto previo a su procesamiento, maximiza su vida y calidad, conservando sus propiedades. Una de las formas de preenfriamiento es el empleo de hielo en contacto directo; sin embargo, en la actualidad existen alternativas como el hielo fluido que ayuda a conservar los parámetros de calidad y propiedades físicas de los alimentos, incrementando el intercambio térmico.

La variación en las condiciones de generación de hielo fluido como lo son cambios en su composición resulta en una alteración tanto en sus propiedades como en su comportamiento como medio de enfriamiento; por ello, la evaluación y caracterización del hielo fluido durante la formación y posterior fusión del mismo, así como de sus propiedades físicas es necesario para su adecuado empleo como sistema de enfriamiento en la industria alimentaria.

Al emplearse emulsiones O/W, como punto de partida en la generación de hielo fluido se pueden resolver problemas existentes en éste, como el aumento de estabilidad y facilitar su transporte; además, otras variaciones en el hielo fluido podrían mejorar sus propiedades, como sería la disminución del tamaño de partícula, empleando nanoemulsiones. Este estudio es importante, ya que se caracterizará el hielo fluido formado a partir de emulsiones, variando el tamaño de partícula existente y composición, permitiendo conocer la influencia que las condiciones de generación de este sistema tienen en el intercambio térmico, al igual que en las propiedades físicas del hielo fluido obtenido.

2.2 Objetivos

- ❖ **OBJETIVO GENERAL:** Evaluar los procesos de formación-fusión del hielo fluido examinando el comportamiento de sus propiedades térmicas y físicas que se consideren determinantes para su adecuada aplicación en el enfriamiento de alimentos.

- ❖ **OBJETIVO PARTICULAR 1:** Evaluar durante los procesos de formación-fusión, las propiedades físicas del hielo fluido (propiedades mecánicas, morfología superficial, eficiencia de formación, estabilidad y velocidad de fusión) generado a partir de emulsiones aceite en agua, para la determinación de cuáles son las más adecuadas en el enfriamiento de alimentos.

- ❖ **OBJETIVO PARTICULAR 2:** Evaluar los parámetros térmicos (coeficiente global de transferencia de calor, conductividad térmica y flujo de calor), durante los procesos de formación- fusión del hielo fluido a partir de emulsiones aceite en agua, definiendo las condiciones para su adecuado aprovechamiento energético en el enfriamiento de alimentos.

2.3 Selección y justificación de variables

En la tabla 4 se presenta un resumen de los factores y niveles de variación empleados para determinar el efecto que tienen sobre las propiedades térmicas y físicas del hielo fluido, así como las técnicas utilizadas para su caracterización. Durante la experimentación se realizó una exploración del comportamiento de los factores en los puntos centrales para un diseño 2^3 .

Se optó por la formación de emulsiones O/W, en vez de W/O, debido a las mejores propiedades de intercambio térmico del agua con respecto al aceite.

Tabla 4. Factores de Variación.

Factores de Variación	Niveles de Variación	Replicas	Factor Dependiente	Factor Respuesta	Técnica/ Instrumento
Aceite de Soya	5.0% 12.5% 15.0%	3	Masa de hielo fundido (g)	Conductividad Térmica (W/m°C)	Conductímetro KD2-Pro
Mezcla de Surfactantes	1.0% 2.5% 4.0%	3		Deformación (%)	Texturometro Brookfield CT3
			Velocidad de Fusión (g/min)	Masa hielo cada 10 min (Cavender & Kerr, 2011)	
Propilenglicol	0% 1% 2%	3	Temperatura (°C) en función al tiempo	Coeficiente global de transferencia de calor (W/m ² K)	Historia térmica (termopar tipo J Data Logger Lasar EL-USB-2-LCD) (Guilpart, et al., 2006), (Thongwik, et al., 2008)
				Flujo de Calor (W)	
Tamaño de Partícula	≈200 nm. ≈600nm. ≈1,000nm.	3		Geometría de cristal	Digital Microscope-BW908C
				Eficiencia de Formación (%)	Relación masa drenada y de hielo

Se seleccionó aceite de soya para la formación de emulsiones, por su menor costo en comparación a otros aceites de origen vegetal y menor punto de congelación, que promueve la disminución del punto de congelación, incrementando el subenfriamiento durante la formación del hielo fluido. Se empleó aceite de soya de la marca *Great Value*®, a una concentración mínima de 5 % y máxima de 15 %, al ser empleadas para la formación de hielo fluido a partir de emulsiones y permitir la fácil dispersión del aceite en el agua (Matsumoto, et al., 2008).

Se empleó una mezcla de surfactantes a base de polisorbato 80 (Tween® 80) y estereato de sorbitol (Span® 60) obtenidos en la Droguería Cosmopolita (Distrito Federal, México), a una concentración mínima del 1 % y máxima del 4 %, concentraciones capaces de mantener la estabilidad del sistema al ser superiores a las requeridas por la concentración micelar crítica, sin interferir en el intercambio térmico del hielo fluido.

El propilénglicol se seleccionó como agente depresor del punto de congelación sobre otros, al considerarse como un aditivo GRAS (Generally Recognized As Safe) por la FDA (Food and Drug Administration) de E.U.A. (*Li, et. al., 2012*), significa que es un aditivo apto para su aplicación en contacto directo con alimentos sin causar toxicidad al ser consumidos o causar alteraciones en la calidad final de los productos; además, de tener un punto bajo de congelación. Se utilizó en una concentración de 0, 1 y 2 % para mostrar el efecto sobre las propiedades térmicas del hielo fluido, al estudiarse la ausencia y la presencia de éste en el sistema.

Las emulsiones se prepararon a las condiciones que permitieran obtener tamaños de partícula de ≈ 200 y 1000 nm, con la finalidad de evaluar el efecto del empleo de nanoemulsiones, microemulsiones y macroemulsiones en la generación de hielo fluido, determinando con esto el efecto del tamaño de partícula de los sistemas coloidales estudiados y potencializar los beneficios de las nanoemulsiones en la industria alimentaria en función a la capacidad de transferir calor y su efecto sobre las propiedades físicas y térmicas del hielo fluido.

2.4 Desarrollo experimental

2.4.1 Formación de emulsiones

Los sistemas empleados para el estudio se prepararon por el método convencional de acuerdo a la secuencia metodológica propuesta por *Galindo, (2011)*. Estas se formaron por dispersión a alta velocidad, variando las condiciones del mezclado dependiendo el tamaño de partícula esperado, como se muestran en la tabla 5, a temperatura ambiente (≈ 25 °C).

Tabla 5. Condiciones de agitación durante la formación de emulsiones.

Tamaño de Partícula (nm)	Velocidad (rpm)	Equipo	Condición
≈ 200	11,000	Agitador de alta velocidad (Ultra-Turrax® T18, IKA Labortechnik, Staufen, Alemania).	3 Ciclos de 5 minutos con reposos intermedios de 5 minutos.
≈ 600	3,500		
$\approx 1,000$	2,000	Agitador velocidad variable tipo RZR-1 (Heidolph® Instruments, Schwabach, Alemania)	Durante 5 minutos

Para la formación de emulsiones estables fue necesario calcular la cantidad requerida en la mezcla de surfactantes Tween® 80 y Span® 60, en base al HLB proporcionado por cada uno y al HLB requerido por el aceite de soya para la formación de emulsiones O/W, mostrado en la tabla 6; por medio de la ecuación del HLB (1), manteniendo la concentración del Span® 60 constante a un valor de 0.3% (0.9 g).

Tabla 6. Valores de HLB de sustancias empleadas en emulsión.

Material	HLB
Aceite de Soya	10.9
Tween 80	15
Span 60	4.7

Fuente: (ICI AMERICAS INC., 1980)

La fase continua de las emulsiones compuesta de agua donde previo a la homogenización se disolvió por medio de un agitador de propelas con velocidad variable tipo RZR-1 (Heidolph® Instruments, Schwabach, Alemania) el Tween® 80, al ser un surfactante con mayor proporción de grupos hidrofílicos, y el propilénico. Durante el homogenizado (Figura 30), se agregó la fase oleosa compuesta por el Span® 60 previamente disuelto en el aceite con agitación (Thermolyne, Cimarez, E.U.A.) a una temperatura de 60 °C.



Figura 30. Homogenización con un agitador de velocidad variable.

2.4.2 Generación de hielo fluido

El hielo fluido se formó por subenfriamiento de los sistemas dispersos preparados, durante su elaboración se tuvo en agitación constante, empleando un agitador de velocidad variable RZR-1 (Heidolph® Instruments, Schwabach, Alemania) en un recipiente aislado térmicamente, como se muestra en la Figura 31, de acuerdo al diseño de experimental (Tsuchida, *et. al.*, 2002). Durante el proceso se mantuvo velocidad de agitación de las emulsiones (≈ 200 rpm) y la temperatura del medio de enfriamiento (-15°C) monitoreado por medio de un termómetro digital (Cchecktemp® 1C, Hanna Instruments®, E.U.A). El medio de enfriamiento estuvo compuesto por un 65.8% de hielo troceado, 13.2% de sal y un 21% de vinagre.



Figura 31. Sistema de generación de hielo fluido por subenfriamiento con agitación.

2.4.3 Metodología objetivo particular 1

❖ Prueba de Textura

El análisis de perfil de textura (APT), se realizó por medio de un texturómetro (tipo CT3, Brookfield®, EUA), ocupando una celda de carga de 0.25 kN y la sonda TA25/1000 (cilindro de 50.08 mm), mostrados en la figura 32, a una temperatura controlada de ≈ -15 °C.

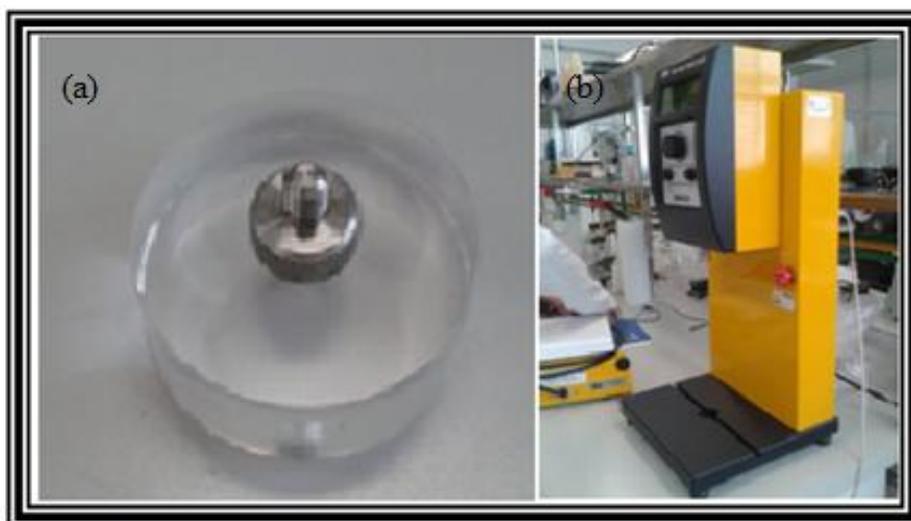


Figura 32. Instrumentos empleados en prueba de textura:
(a) Sonda TA25/1000, (b) texturómetro.

Por medio del ensayo de análisis de perfil de textura (APT) se midió el porcentaje de deformación mostrado por el hielo fluido, al variar sus dimensiones debido a un esfuerzo producido al aplicar una fuerza tangencial sobre él. Este parámetro sirve como un indicador de la capacidad de flujo que tiene el hielo fluido al mostrar una baja resistencia a la aplicación de fuerzas externas.

❖ Velocidad de fusión

Se realizó un experimento para medir la velocidad con la que el hielo fluido fundía basado en lo propuesto por *Cavender & Kerr, 2011*. Este consistió en colocar 20 g de muestra de la fase sólida del hielo fluido a temperatura ambiente ($\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), midiendo la masa que se drena de la muestra cada 10 min.

Los datos obtenidos se graficaron, relacionando la masa de hielo fluido drenado respecto al tiempo; la pendiente de la parte lineal de la curva representa la velocidad de fusión de los cristales de hielo en el sistema, calculada por medio de la ecuación (2), de la línea recta.

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \dots \dots \dots (2)$$

❖ Eficiencia de Formación

Se midió la eficiencia de formación de cristales de hielo en la emulsión al finalizar el proceso de formación de hielo fluido de acuerdo a *Sánchez Recarte, et. al., 2002*, separando las fases mediante filtración, tomándose el peso de cada una, obteniendo de acuerdo con la ecuación (3) la eficiencia de formación de hielo fluido.

$$\eta = \left(1 - \frac{X_s}{X_r}\right) * 100 \dots \dots (3)$$

❖ Microscopía

La caracterización superficial del hielo fluido formado y se realizó caracterizando la estructura de los cristales formados por medio de un microscopio digital (tipo BW908C, Digitech Industries®, E.U.A.), para la determinación de la más apropiada para el enfriamiento de alimentos.

❖ Almacenamiento

Las emulsiones empleadas para la generación del hielo fluido fueron almacenadas previo y posterior a su uso en un refrigerador a una temperatura $\approx 4^{\circ}\text{C}$, medida por un termopar electrónico (Data Logger, EL-USB-2-LCD, Lascar Electronics®, Pennsylvania, E.U.A.), con la finalidad de demostrar la estabilidad que el sistema posee posterior a la formación y fusión del hielo fluido.



Figura 33. Emulsiones durante su almacenamiento frigorífico.

2.4.4 Metodología objetivo particular 2

❖ Conductividad Térmica

Para obtener la conductividad térmica del hielo fluido se realizará una adaptación de *Sánchez Recarte, et. al., 2002*, incorporando valores experimentales a la secuencia de cálculo. La conductividad térmica del hielo fluido será tomada con un conductímetro (KD2 PRO, Decagon Devices®, Pullman, EUA), las mediciones tomarán en cuenta el descenso de la temperatura, al realizar mediciones durante la generación del hielo fluido.

Con las mediciones realizadas se obtuvieron los gráficos de variación de la conductividad térmica en función a la temperatura, a partir de estas se obtendrá una regresión no lineal (exponencial) que permitiera determinar la conductividad térmica a la temperatura que alcanza el hielo fluido en la fase acuosa. La conductividad térmica del sistema incluyendo la fase acuosa y los cristales formados se obtendrán una vez considerada la fracción de hielo formado.

Puesto que el hielo fluido se comporta como una suspensión de cristales de hielo en una solución acuosa, donde la solución acuosa de partida se va concentrando progresivamente al generarse los cristales de hielo, hasta alcanzar una concentración final. Se consideró que la concentración decrecerá conforme se funda el hielo contenido en el fluido. Por lo tanto, aplicando un balance de materia al sistema, se obtendrá que una solución con una concentración inicial de soluto (X_s) llevada a una temperatura inferior a la de su punto de congelación contendrá una fracción másica de hielo (X_g) según la expresión:

$$X_i = 1 - \frac{X_s}{X_r} \dots\dots (4)$$

Para calcular la concentración de los aditivos empleados en la emulsión y en la fase residual (no cristalizó) del hielo fluido se utilizaron las expresiones, obtenidas de *Sánchez Recarte, et. al., 2002* :

$$X_s = \frac{m a.}{m e.} \dots\dots (5)$$

$$X_r = \frac{m a.}{m res.} \dots\dots(6)$$

La fracción másica del hielo generado en el sistema fue empleada para la obtención de la fracción volumétrica (V_i), empleada para el cálculo de la conductividad térmica, por medio de la expresión:

$$V_i = \frac{\rho_e}{\rho_i} * X_i \dots\dots (7)$$

Para obtener las densidades de cada una de las fases del sistema se utilizó la ecuación 8 propuesta por Levy, (1982) para los cristales de hielo, que toma en consideración densidad ya que su variación es función de la temperatura y la ecuación 9 para la emulsión, tomando en cuenta que la densidad de una mezcla está en función de la densidad de cada uno de los componentes del sistema y de la proporción que estos tienen en la mezcla final. Para mantener la relación de la densidad respecto a la temperatura, se empleó la densidad de cada uno de las partes de la emulsión a la temperatura mínima alcanzada por el hielo fluido durante su generación.

$$\rho_i = 917 * (1 + (1.73 * 0.001) * T).....(8)$$

$$\rho_e = \Sigma(x * \rho)_{a,b,c}.....(9)$$

Finalmente, la conductividad térmica se obtuvo de acuerdo con la ecuación 10, para obtener la conductividad térmica de los cristales de hielo, que junto a la conductividad de la fase acuosa obtenida por método experimental sirven para el cálculo de la conductividad térmica del sistema completo del hielo fluido, a través de la ecuación 11.

$$\lambda_i = 2.24 + 5.975 * 10^{-3} * (273 + T)^{1.156}(10)$$

$$\lambda_h = \lambda_e * \left[\frac{2\lambda_e + \lambda_i - 2V_i(\lambda_e - \lambda_i)}{2\lambda_e + \lambda_i + V_i(\lambda_e - \lambda_i)} \right](11)$$

❖ **Historias térmicas**

Para evaluar el coeficiente global de transferencia de calor y flujo de calor durante los procesos de formación-fusión del hielo fluido generado a partir de emulsiones O/W, se obtuvieron las historias térmicas en cada uno de éstos procesos; además de encontrar el grado de subenfriamiento y el punto inicial de congelación de las emulsiones.

La variación de temperatura del sistema se midió cada segundo por medio de un termopar electrónico tipo T (Data Logger, EL-USB-2-LCD, Lascar Electronics®, Pennsylvania, E.U.A.), obteniendo gráficos de temperatura contra tiempo, mostradas en las figuras 34 y 35, de acuerdo a la metodología propuesta por *Chibana, et. al., 2002*.

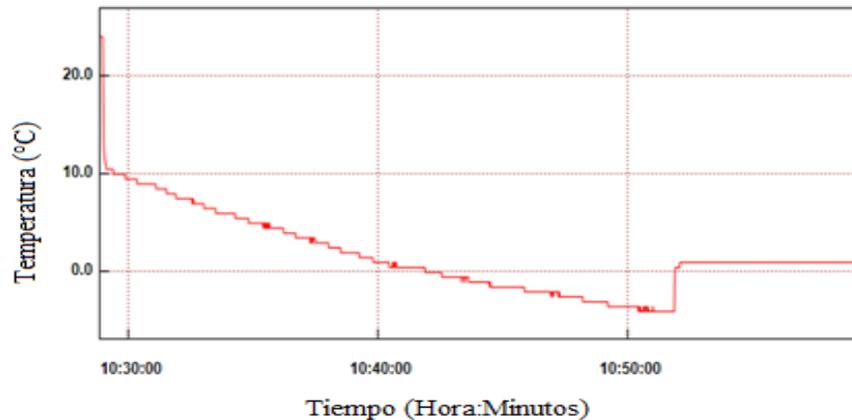


Figura 34. Historia térmica de la generación del hielo fluido.

La fusión del hielo fluido se llevará a cabo a una temperatura controlada de 25°C por medio de una parrilla de calentamiento con agitación a una velocidad de agitación constante de ≈ 100 rpm (Thermolyne, Cimarez, EUA). Para la fusión se empleará una muestra de 20 g., simulando las condiciones de hielo formado, dependiendo el porcentaje de formación generado en cada muestra.

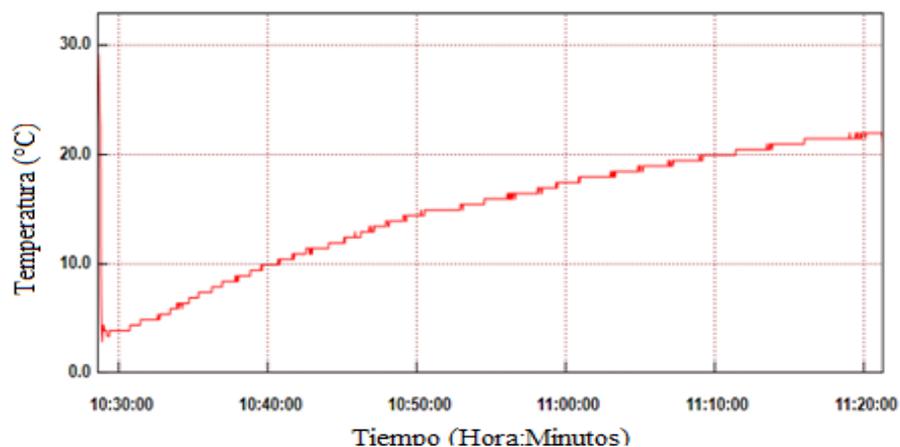


Figura 35. Historia térmica de la fusión del hielo fluido.

La secuencia de cálculo seguida para encontrar el coeficiente global de transferencia de calor y el flujo de calor involucra la obtención de la entalpía generada durante la formación y fusión del hielo fluido por medio de la ecuación 12, obtenida de *Guilpart, et. al., 2006*.

$$H_h = (1 - X_i) * H_e + (L + H_i) * X_i \dots\dots(12)$$

Las entalpías de ambas fases (hielo y emulsión) serán calculadas por medio de las ecuación 13; para ello, se requiere la obtención de sus respectivos valores de calor específico por medio de las ecuaciones 14 para la fase acuosa y 15 para la fase sólida, de acuerdo a *Sánchez Recarte, et. al., 2002*.

$$H_x = Cp_x * \Delta T \dots\dots\dots(13)$$

$$Cp_e = \Sigma(Cp * x)_{a,b,c} \dots\dots\dots(14)$$

$$Cp_i = 2.1162 + 0.0078 * T \dots(15)$$

Con la entalpía calculada del hielo fluido se obtiene el calor específico del sistema por medio de la ecuación 16, permitiendo la obtención del calor total de acuerdo con la ecuación 19, al sumar los valores de calor sensible (17) y latente (18). Al determinar la cantidad de calor total que se absorbió o cedió por el hielo fluido dependiendo el proceso, se obtiene el coeficiente global de transferencia de calor (20) y el flujo de calor (21).

$$Cp_h = \frac{H_h}{\Delta T} \dots\dots\dots(16)$$

$$Q_{e,c} = m_{e,c} * Cp_h * \Delta T \dots\dots\dots(17)$$

$$\Lambda = ((L) + (2.1165 * T) * m_i) \dots(18)$$

$$C = Q + \Lambda \dots \dots \dots (19)$$

$$q_{e,c} = \frac{Q_{e,c}}{t_{e,c}} \dots \dots \dots (20)$$

$$U_{e,c} = \frac{q_{e,c}}{A_{e,c} * \Delta T} \dots \dots \dots (21)$$

2.5 Tratamiento Estadístico

Para evaluar el efecto de las variables sobre la formación de hielo fluido y sus propiedades de transferencia térmica y físicas, se empleará un diseño factorial completo con seis puntos centrales ($\alpha = 0.05$). Los resultados obtenidos fueron analizados auxiliándose del software estadístico Minitab[®] Release 16.

Para complementar la información estadística se elaborarán gráficos radiales por atributos para cada una de las condiciones de generación (17 en total), éstos permitirán la selección del hielo fluido más adecuado para su empleo en el preenfriamiento de alimentos en función a los resultados obtenidos conjugando propiedades térmicas y físicas.

Los gráficos radiales son usados en estudios donde las variables respuesta no pueden ser comparadas directamente, mostrando una relación entre los estándares definidos y el resultado obtenido. Generalmente son usados para la comparación de atributos de calidad y aceptación de algún producto durante la evaluación sensorial, demostrando que condiciones han obtenido los mayores resultados.

Se obtendrán polígonos de once lados en los gráficos radiales, como se muestra en la figura 37. Se determinará el área de la geometría resultante y se considerará que las de mayor superficie serían las condiciones más aptas para la generación del hielo fluido, al poseer los parámetros y propiedades más altos en cada rubro.

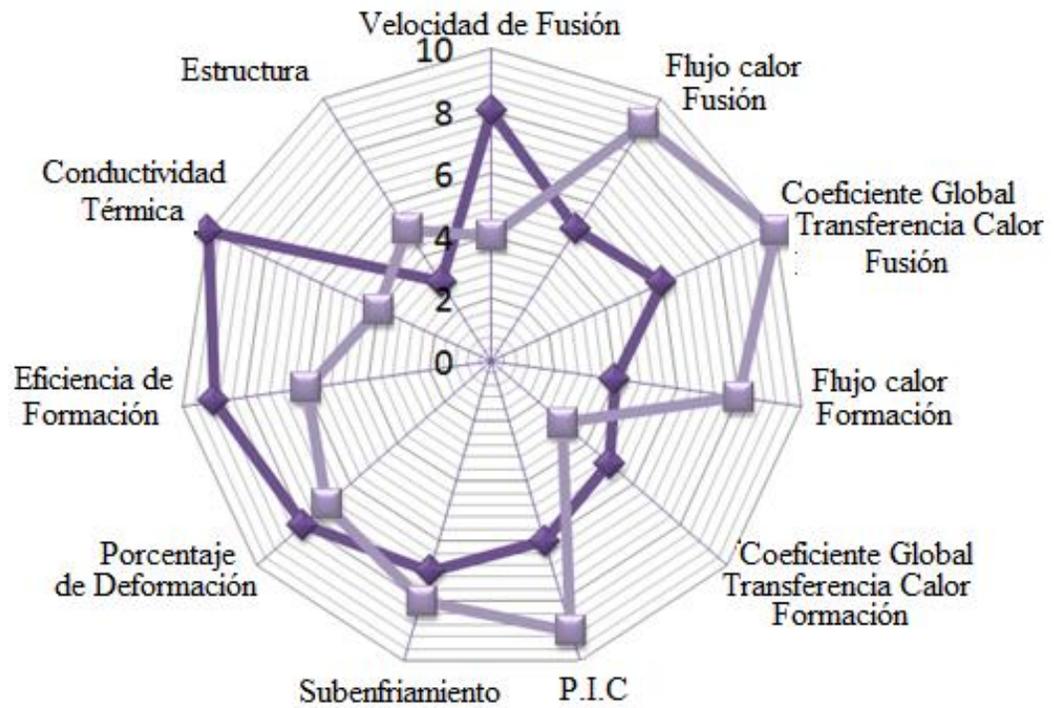


Figura 37. Gráfico radial por atributos

Los intervalos de cada uno de los ejes de la gráfica serán formados a partir de once atributos medidos al hielo fluido, asignando el valor mínimo de cada recta al valor más bajo obtenido y el valor máximo al valor más alto, para la obtención de estos valores se realizará un promedio de los resultados obtenidos en cada repetición de una condición dada.

Capítulo III. Análisis de Resultados

3.1 Propiedades físicas del hielo fluido

Durante la experimentación se evaluaron propiedades físicas del hielo fluido, como lo son su estabilidad, eficiencia de formación, velocidad de fusión y estructura que presentaron los cristales, así como el porcentaje de deformación que presenta el sistema, para conocer el comportamiento que presenta y el cómo afecta su aplicación como medio de enfriamiento. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 7 para la caracterización de los cristales, 8 para la estabilidad del sistema y 12 para la velocidad de fusión.

Tabla 7. Propiedades Físicas del hielo fluido y la variación respecto a las condiciones de formación.

Tamaño de partícula	Depresor PIC (%)	Aceite (%)	Surfactante (%)	n (%)	Estructura	Deformación (%)
≈1000	0	5	1	30.55	6	15.9
			4	24.93	8	18.4
		20	1	34.97	8	19.6
			4	34.65	8	17.9
	2	5	1	37.16	4	18.8
			4	30.21	6	15.9
		20	1	32.40	6	18.9
			4	31.07	8	8.7
≈200	0	5	1	27.63	10	18.7
			4	27.34	10	19.1
		20	1	21.63	8	19.4
			4	26.02	10	15.6
	2	5	1	25.58	8	15.9
			4	21.73	6	19.0
		20	1	27.15	8	16.3
			4	29.88	10	18.6
≈600	1	12.5	2.5	35.04	10	19.6
Promedio				29.29	7.88	17.41
Desviación Estándar				4.62	1.80	2.67
Coficiente de Variación (%)				15.79	22.82	15.33

3.1.1 Estabilidad del sistema

Se estudio la estabilidad que presentaron las emulsiones posterior a su empleo en la generación del hielo fluido a partir de un análisis visual, para determinar su capacidad para su empleo en sistemas con recirculación. En la tabla 8 se muestran los sistemas ocupados.

Tabla 8. Estabilidad de emulsiones.

Tamaño de partícula (nm)	Anterior al almacenamiento	Posterior al almacenamiento
<p>≈200</p> <p>≈600</p>		
<p>≈1000</p>		

Los sistemas con un tamaño de partícula de ≈200 y 600 nm mostraron estabilidad durante la generación del hielo fluido, al mantener la homogeneidad en la fase residual del sistema; además, posterior a su almacenamiento los sistemas seguían presentando una sola fase, apreciable a simple vista, como se muestra en la tabla 8. Esto demuestra que estos tamaños de partícula son aptos para su empleo en un sistema de preenfriamiento con hielo fluido, ya que mantienen la homogeneidad de la emulsión al disminuir la interacción entre los glóbulos de aceite al reducir su tamaño, aumentando su dispersión en la fase continua, por lo tanto se incrementa la estabilidad del hielo fluido (*Matsumoto et. al., 2006*).

Las emulsiones con un tamaño de partícula ≈ 1000 nm presentaron inestabilidad durante el proceso de generación del hielo fluido, al ser visible la separación de fases y la presencia del fenómeno de coalescencia en la fase residual del hielo fluido posterior al proceso de generación; de igual forma, presentó una separación de fases posterior a su almacenamiento, indicando que sistemas de ésta naturaleza son inestables y poco adecuados para la generación de hielo fluido y con baja posibilidad para su empleo en procesos donde se necesita la recirculación de la emulsión; esto debido al mayor tamaño de partícula de la fase oleosa, volviéndose más susceptible a los efectos de la gravedad sobre sí (Mc Clement, 2005).

3.1.2 Eficiencia de formación

En la tabla 7 se muestra la eficiencia de formación de cristales en el hielo fluido en función a las condiciones de formación, encontrándose que todos los sistemas caen dentro del rango de definición de hielo fluido, ya que esta debe encontrarse entre 5 y 40 % (Piñeiro, et. al., 2004) en relación a la masa de la fase líquida. Se encontraron diferencias significativas ($\alpha=0.005$) en los resultados, logrando mayores resultados a las condiciones intermedias de formación con un 35.05 % de formación de cristales, presentando un coeficiente de variación de 15.79 % en los resultados. En la figura 38 se muestra el Diagrama de Pareto, donde se muestran las variables con significancia sobre la eficiencia de formación de cristales.

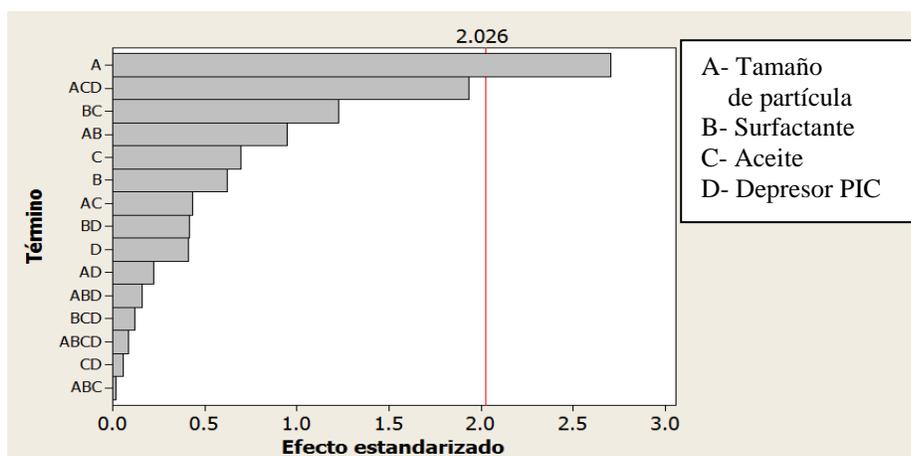


Figura 38. Diagrama de Pareto de Efecto Estandarizado para la eficiencia de formación de cristales.

Como se aprecia en la figura 38 el único factor de variación significativa para la eficiencia de formación de cristales es el tamaño de partícula, siendo un tamaño de ≈ 600 nm el adecuado como se muestra en el gráfico de efectos estandarizados, figura 39,

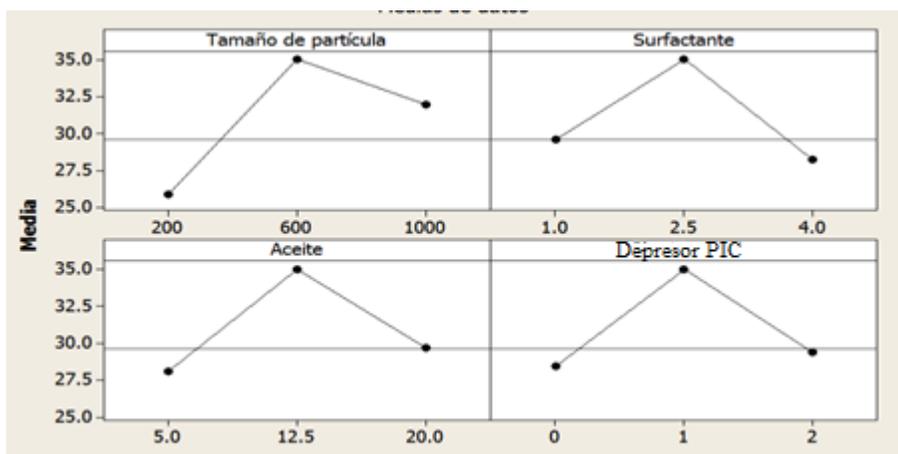


Figura 39. Gráfico Efectos Estandarizados Eficiencia de Formación.

El tamaño de partícula de ≈ 600 nm tienen ventaja sobre las de $\approx 1,000$ nm ya que se disminuye el tamaño de partícula, incrementando el número de núcleos formadores de cristales y aumentando el área de formación de éstos (*Matsumoto, et al. 2004*); sin embargo, las partículas de menor tamaño de aceite como las de ≈ 200 nm al encontrarse en un mayor grado de dispersión en la fase continua oponen una menor resistencia al flujo de calor, promoviendo un mayor grado de subenfriamiento y por lo tanto inhibiendo la formación y aparición de cristales en el sistema (*Truong, et al., 2014*).

Se encontró que la eficiencia de formación de cristales de hielo no solo dependía de las variaciones directas en las condiciones de formación, sino que también de los efectos indirectos que éstas producen sobre el sistema como lo son el flujo de calor generado y el punto inicial de congelación, en la figura 40 se muestra la relación existente entre el PIC y la eficiencia en la formación de cristales en el hielo fluido.

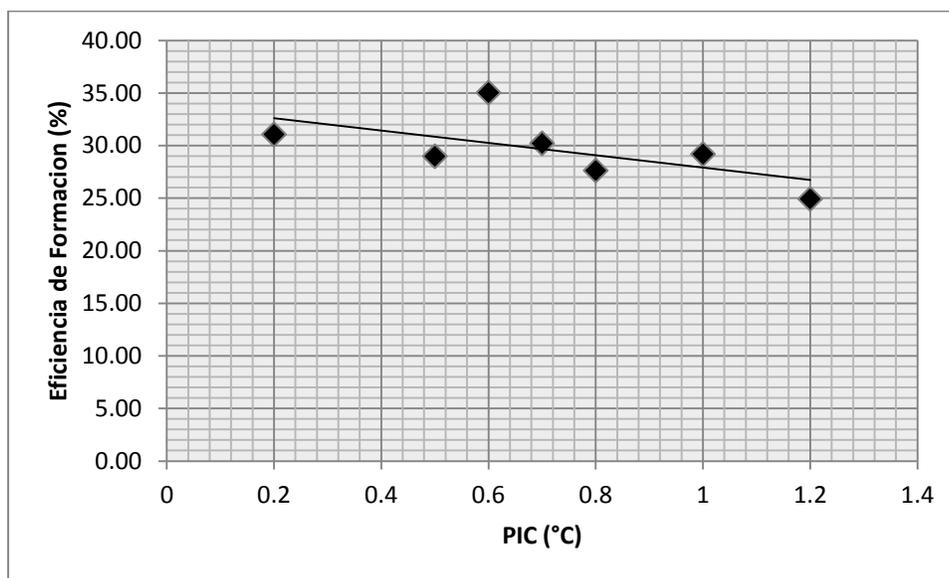


Figura 40. Relación Eficiencia de Formación de Cristales y el PIC del sistema.

Como se muestra en la figura 40, existe una relación inversamente proporcional y lineal entre la eficiencia de formación de cristales y el punto inicial de congelación del sistema. Esta relación se explica debido a que se alcanza un menor PIC al existir una mayor concentración de aditivos en la fase líquida, que a su vez incrementa los núcleos formadores de cristales (*Van der Sman et. al.,2013*).

Esta relación también se debe a la presencia de una nucleación heterogénea en el sistema, característica de sistemas donde existen partículas en suspensión insolubles a lo largo del sistema, que al aumentar en concentración disminuyen la temperatura, promoviendo la aparición de más cristales después de los primeros al mantenerse el sistema en una temperatura adecuada para la congelación al poseer menor energía; sin embargo, a una temperatura alta de congelación, al formarse los primeros cristales y su posterior liberación de calor al ser este un proceso exotérmico, la temperatura adecuada para la formación de cristales posteriores se pierde fácilmente, teniendo que alcanzar de nuevo esta temperatura por un subenfriamiento posterior originado por la concentración de los aditivos (*Van der Sman et. al.,2013*).

3.1.3 Estructura de los Cristales

Para el estudio de la estructura de los cristales de hielo presentes en el sistema se llevo a cabo una microscopía de los mismos, a partir de las imágenes obtenidas se formó una escala visual empleada para el análisis de los resultados, generada a partir de las características del hielo fluido presentadas en *Piñeiro, et. al., 2004, Zhang & Ma, 2012 y Kauffeld, et. al., 2010*; a cada categoría se le asigno un valor numérico correspondiente a cada una de las geometrías y aspectos del hielo fluido obtenidos, la escala se presenta en la tabla 9.

Tabla 9. Escala empleada en la evaluación de la estructura de los cristales de hielo.

Descripción	Valor Asignado	Imagen	
Hielo fluido	10		
Hielo fluido con aglomeración de cristales	8		
Hielo fluido con cristales angulares	6		
Formación de grandes cristales de hielo	4		
No se formaron cristales de hielo	2		

En la tabla 7 se muestran los valores obtenidos en la estructura de cristales mediante la observación a microscopio de los cristales formados en el hielo fluido generado a partir de emulsiones O/W. Se obtuvo una diferencia significativa ($\alpha=0.05$) en las estructuras obtenidas al ser influenciadas por las condiciones de formación, en la figura 41 se presenta el Diagrama de Pareto, donde se muestra las condiciones de formación que influyeron en la estructura.

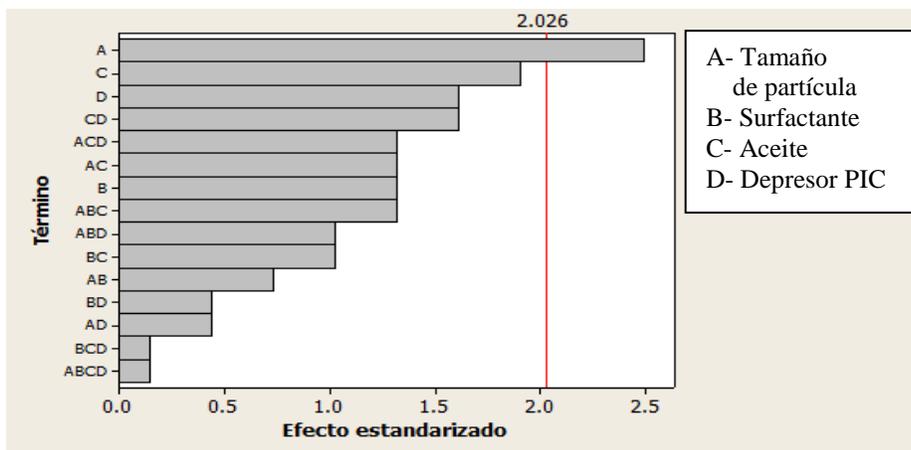


Figura 41. Diagrama de Pareto de Efecto Estandarizado para la estructura de cristales.

En la figura 41 se muestra que el principal factor que influye en la estructura de los cristales fue el tamaño de partícula del aceite en el hielo fluido, mostrando mejores resultados a un tamaño de ≈ 600 nm, como se muestra en la figura 42, el gráfico de efectos estandarizados.

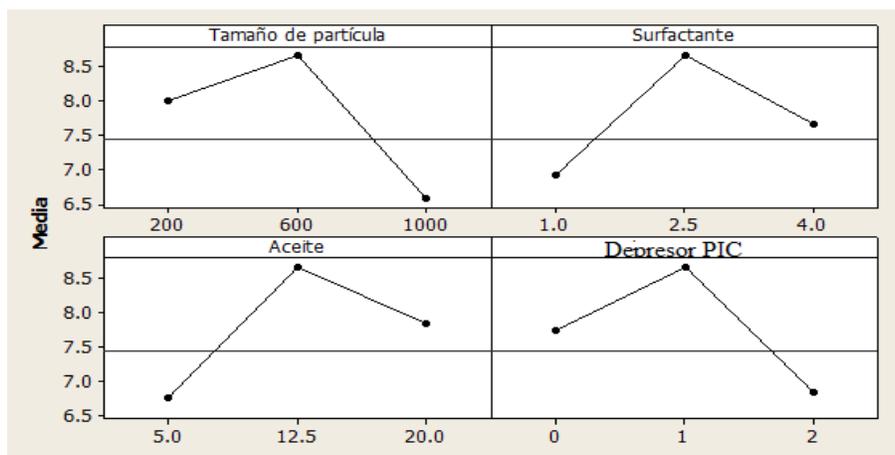


Figura 42. Gráfica de Efecto Estandarizado para la estructura de cristales.

A pesar de la mejor estructura alcanzada por los sistemas con un tamaño de ≈ 600 nm, al obtener el valor más alto dentro de la escala sugerida de 10, la mayoría de los sistemas con un tamaño de ≈ 200 nm muestran este mismo valor, bajando en promedio a un valor de 8.75 superior a la segunda categoría (8) en cuanto a la escala de las estructuras sugerido, como se muestra en la figura 43; sin embargo, se puede considerar que cumplen las características en conjunto para caer dentro del primer nivel.

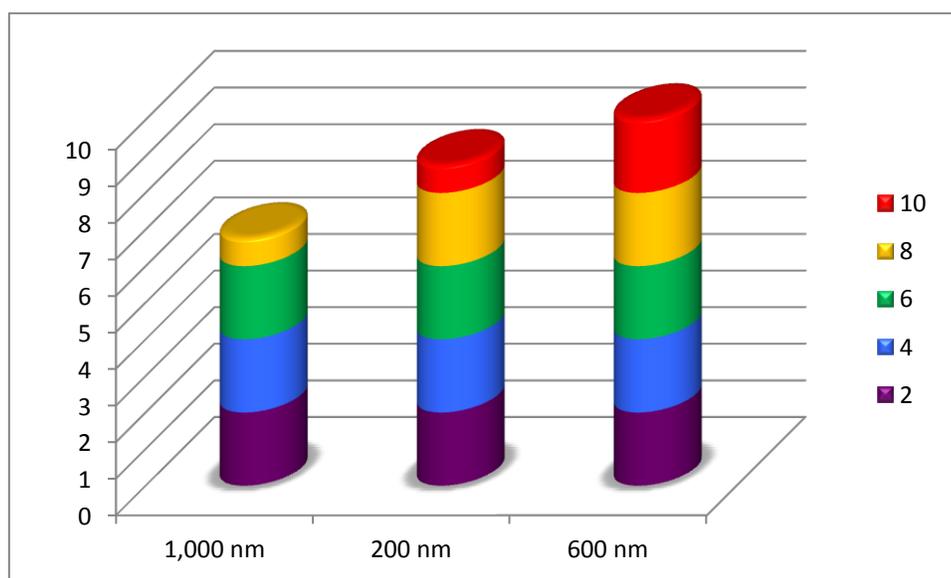


Figura 43. Valores Promedio de la estructura obtenida por tamaño de partícula.

A un tamaño de partícula de ≈ 1000 nm, como se muestra en la figura 43, se obtuvieron sistemas dentro del tercer nivel de la escala establecida, indicando que se comportan como hielo fluido con presencia de cristales angulares, situación que se busca evitar mediante la generación de hielo fluido a través de emulsiones, debido a la aparición de daño mecánico en alimentos por ese tipo de cristal. Esto se debe a que un tamaño de partícula mayor se disminuye el número de núcleos formadores de cristales y en lugar de formarse nuevos cristales las moléculas del agua se transfieren por difusión desde el seno de la solución hasta el cristal formado, cumpliendo la función de núcleo, incorporándose a la superficie y modificando la geometría inicial del cristal (Van der Sman et. al.,2013).

Los sistemas de talla submicrónica (≈ 200 y 600 nm), como se muestra en la figura 43, brindan una mejor estructura al hielo fluido para el enfriamiento de alimentos, reduciendo el daño mecánico generado por los cristales de hielo, al generarse hielo fluido con presencia de cristales esféricos y mantenerse disperso de manera homogénea en el sistema, cayendo dentro del primer nivel establecido para medir la topografía de los cristales. Esto se debe a que un menor tamaño de partícula presente en las emulsiones mejora la estructura de los cristales generados, al aumentar el área de la superficie de aceite, incrementando la cantidad de agua capaz de ser ligada a la interfase, dejando una menor proporción de agua libre capaz de formar cristales de hielo con geometría angular, asegurado la geometría esférica de los cristales al formarse alrededor de los glóbulos de aceite; además, esto incrementa los núcleos formadores promoviendo la dispersión de los cristales en el sistema evitando los fenómenos de inestabilidad (Matsumoto, *et. al.*, 2004).

3.1.4 Porcentaje de Deformación

En la tabla 7, se muestran los resultados obtenidos para el porcentaje de deformación, obteniendo mayores resultados a las condiciones intermedias de formación con un 19.6 % de deformación del hielo fluido respecto a la medida inicial del texturómetro. Los resultados mostraron un coeficiente de variación del 15.33 %, mostrando una diferencia significativa entre sí ($\alpha=0.05$). En la figura 44 se muestra el Diagrama de Pareto para la el porcentaje de deformación, donde se muestran los principales factores de variación.

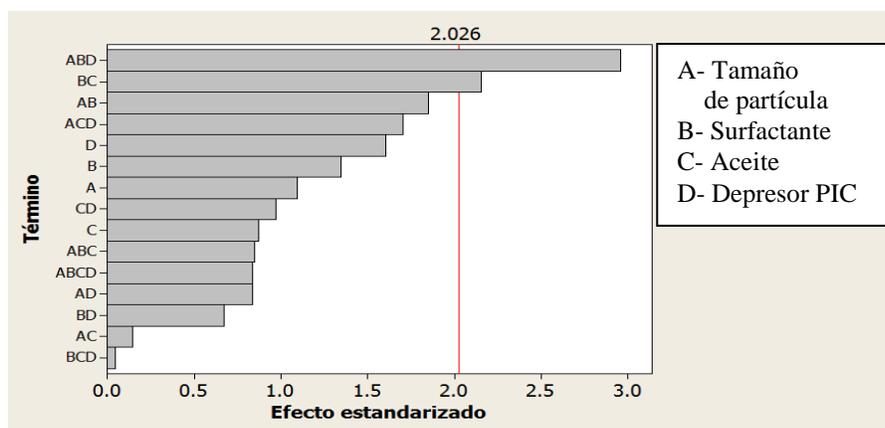


Figura 44. Diagrama de Pareto de Efecto Estandarizado para el Porcentaje de Deformación.

En la figura 44 se muestra que la principal fuente de variación para el porcentaje de deformación es la interacción entre el tamaño de partícula y la concentración de surfactante y propilénglicol; mientras que el segundo factor de variación es la interacción entre surfactante y aceite. En la figura 45 se muestra el gráfico de efecto estandarizados, donde se muestra que nivel de variación fue el que brindó mayor porcentaje de deformación.

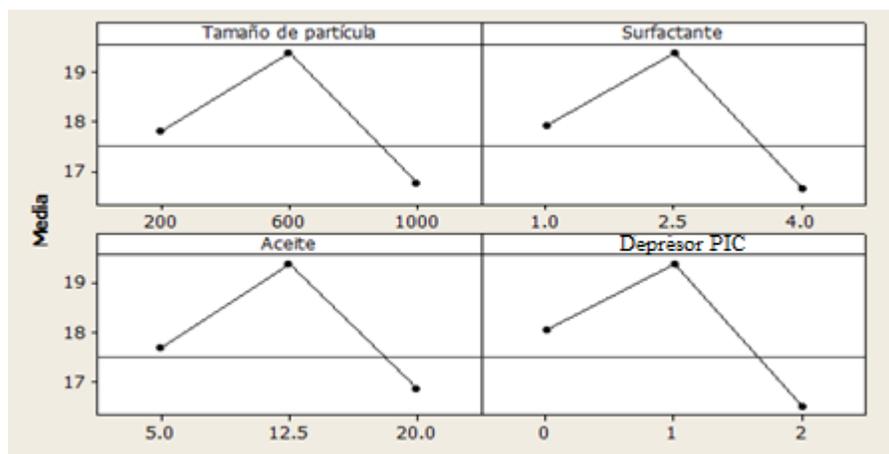


Figura 45. Gráfica de Efecto Estandarizado para el Porcentaje de Deformación.

Como se muestra en la figura 45 los niveles de variación que fomentaron una mayor deformación fueron los puntos centrales de estudio (tamaño de partícula ≈ 600 nm, concentraciones de 2.5 % de surfactante, 12.5 % de aceite y 1 % de propilénglicol). Esto debido a que estas condiciones presentaron una óptima estructura de cristal, esto implica que sus cristales obtuvieron una geometría esférica y se mantuvieron dispersos por el sistema, manteniendo la homogeneidad y evitando fenómenos de inestabilidad como la coalescencia, siendo susceptibles a la aplicación de una fuerza externa, como la aplicada por el texturómetro, resultando en un mayor porcentaje de deformación, esto indica la capacidad del hielo fluido para poder fluir a través de tuberías y mantener su carácter de medio de enfriamiento de fácil transportación y empleo continuo, reduciendo costos energético para la transportación (Ayel, *et. al.*, 2003).

La formación de cristales esféricos es importante para evitar la aglomeración de cristales en el hielo fluido ya que mantienen su dispersión a lo largo del sistema; mientras, los cristales con geometría angular o dendrítica resultan en una baja fluidez y permiten la aparición de fenómenos de inestabilidad (*Zhang & Ma, 2012*), esto debido a que su forma alargada permite formar grupos de cristales conectados entre sí, generando una red de cristales o agrupaciones (*Kauffeld, et. al., 2010*).

La otra interacción que mostró variaciones significativas y un sinergismo benéfico para el aumento en el porcentaje de deformación y por lo tanto en la capacidad para desplazarse del hielo fluido fue la concentración de aceite con la de surfactante, en la tabla 11 se muestran los valores promedios para dichas interacciones.

Tabla 11. Porcentaje de Deformación para diferentes interacciones.

Interacción		Deformación (%)
Aceite (%)	Surfactante (%)	
5	1	17.3
20	1	18.5
5	4	14.5
20	4	15.2

En la tabla 11 se muestra que una concentración de 20 % de aceite con un 1 % de surfactante es la variación adecuada para obtener altos valores de deformación, esto debido a que una alta cantidad de aceite asegura una formación alta de núcleos de cristalización, permitiendo la formación de cristales de geometría esférica y una concentración de 1 % en surfactante limita la cantidad de agua capaz de ligarse a la interfase de la emulsión resultando en cristales pequeños y estables que no tienden a aglomerarse, facilitando el transporte del hielo fluido (*Zhang & Ma, 2012*).

3.1.5 Velocidad de Fusión

La tabla 12 muestra la velocidad de fusión de cada uno de los sistemas obtenido de manera experimental, al ser analizados por medios estadísticos no presenta una diferencia significativa entre sí; sin embargo, los resultados presentan un coeficiente de variación del 29 %.

Tabla 12. Resultados velocidad de fusión del hielo fluido.

Tamaño de partícula	Depresor PIC (%)	Aceite (%)	Surfactante (%)	Vel. fusión (g/min)
≈1,000	0	5	1	0.091
			4	0.251
		20	1	0.272
			4	0.273
	2	5	1	0.269
			4	0.235
		20	1	0.229
			4	0.165
≈200	0	5	1	0.162
			4	0.220
		20	1	0.186
			4	0.197
	2	5	1	0.131
			4	0.262
		20	1	0.339
			4	0.271
≈600	1	12.5	2.5	0.164
Promedio				0.219
Desviación Estándar				0.063
Coefficiente de Variación (%)				28.84

A pesar de que no se encontró ninguna relación significativa entre las diferentes condiciones de formación y la velocidad de fusión de los cristales presentes en el hielo fluido, se encontró la existencia de una relación indirecta entre sí, al depender la velocidad de fusión de los cristales generados del flujo de calor existente durante su fusión en el sistema, esta relación se muestra en la figura 45.

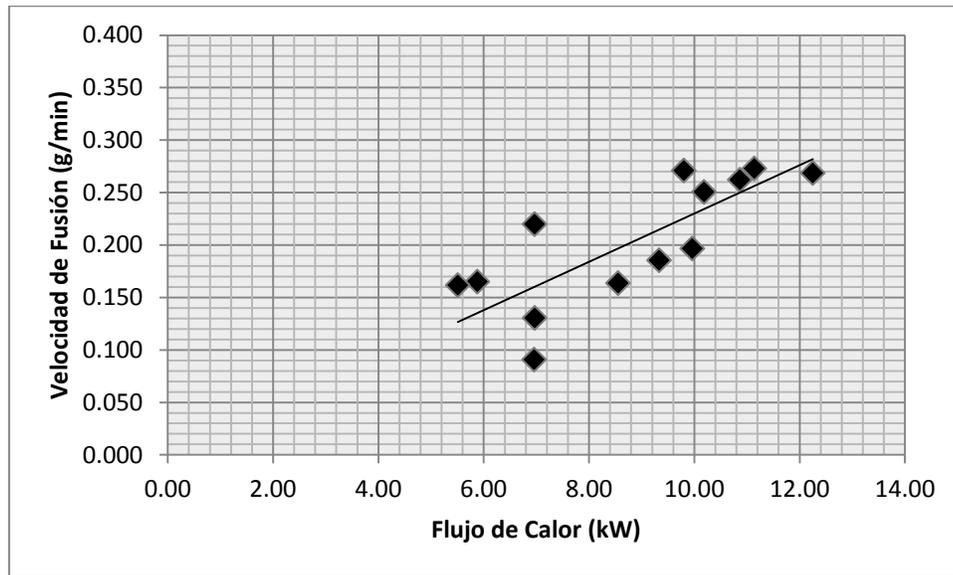


Figura 45. Relación de la Velocidad de fusión con el Flujo de Calor existente.

La relación que se muestra en la figura 45 de la velocidad de fusión de cristales y el flujo de calor existente en el sistema es una relación proporcional y lineal. Esta relación se debe a que para aumentar la velocidad de fusión de cristal se requiere el paso de una mayor cantidad de energía (flujo de calor) que le brinde la energía necesaria para su cambio de estado, tomándola en forma de calor latente.

3.2 Parámetros térmicos

Se obtuvieron los parámetros térmicos presentes durante la generación y fusión del hielo fluido, coeficiente global de transferencia de calor y flujo de calor, evaluando el intercambio térmico que presenta el hielo fluido y determinando el efecto de los factores involucrados en su formación. Para apoyar el estudio térmico del sistemas se determinó el valor de la conductividad térmica y el grado de subenfriamiento requerido para generar el hielo fluido a partir de las emulsiones, al igual que el punto inicial de congelación que cada sistema presentaba.

3.2.1 Intercambio térmico durante la generación del hielo fluido

El calor necesario para llevar a cabo la formación de hielo fluido fue evaluado a través del cálculo del flujo de calor y el coeficiente global de transferencia de calor, obtenidos durante el subenfriamiento de la emulsión, determinando con estos parámetros cual de los sistemas tiene mayor velocidad y capacidad para retirar calor en la generación de hielo fluido. En la tabla 13 se observan los valores experimentales promedio del coeficiente global de transferencia de calor y flujo de calor que durante la generación del hielo fluido.

Tabla 13. Resultados promedio durante la generación de hielo fluido.

Tamaño de partícula	Depresor PIC (%)	Aceite (%)	Surfactante (%)	q (W)	U (W/m ² K)
≈ 1,000	0	5	1	28.2	55.3
			4	24.2	47.3
		20	1	32.9	68.6
			4	33.9	67.3
	2	5	1	42.8	86.3
			4	37.2	74.2
		20	1	46.0	89.2
			4	25.4	50.0
≈ 200	0	5	1	26.6	53.1
			4	32.5	68.9
		20	1	33.4	69.8
			4	29.9	60.8
	2	5	1	28.8	56.8
			4	32.4	63.6
		20	1	46.7	92.8
			4	28.1	54.2
≈ 600	1	12.5	2.5	33.1	65.0
Promedio				33.1	66.1
Desviación Estándar				6.7	13.5
Coefficiente de Variación (%)				20.3	20.4

Los resultados obtenidos mostrados en la tabla 13, muestran que existió diferencia significativa ($\alpha = 0.05$) entre el máximo y mínimo en el flujo de calor y en el coeficiente global de transferencia de calor, con coeficiente de variación de 20 % para ambos casos.

Para tener aprovechamiento energético en la generación del hielo fluido las condiciones necesarias son aquellas que tienen altos valores de flujo de calor y coeficiente global de transferencia de calor, los valores más altos se obtuvieron en los sistemas con un tamaño de partícula de ≈ 200 y concentraciones del 2 % de propilenglicol, 20 % de aceite y 1 % de mezcla de surfactantes; mientras que las condiciones que mostraron los resultados más bajos fueron un tamaño de partícula de $\approx 1,000$, concentraciones del 5 % de aceite, 0 % de propilenglicol y 4 % de surfactante, demostrando que la variación en la concentración de aditivos en la emulsión es el factor determinante en el intercambio térmico en la generación del hielo fluido (*Chibana et. al., 2002*), esto se puede comprobar con la figura 46.

La figura 46 muestra el Diagrama de Pareto de efectos estandarizados, presentándose la significancia de los factores considerados en el estudio, observándose que la concentración de propilenglicol fue la variable con mayor efecto sobre el comportamiento del flujo de calor, seguido en importancia por la interacción entre la concentración de aceite y surfactante. El resto de los factores no tuvieron aparentemente efecto bajo las condiciones estudiadas.

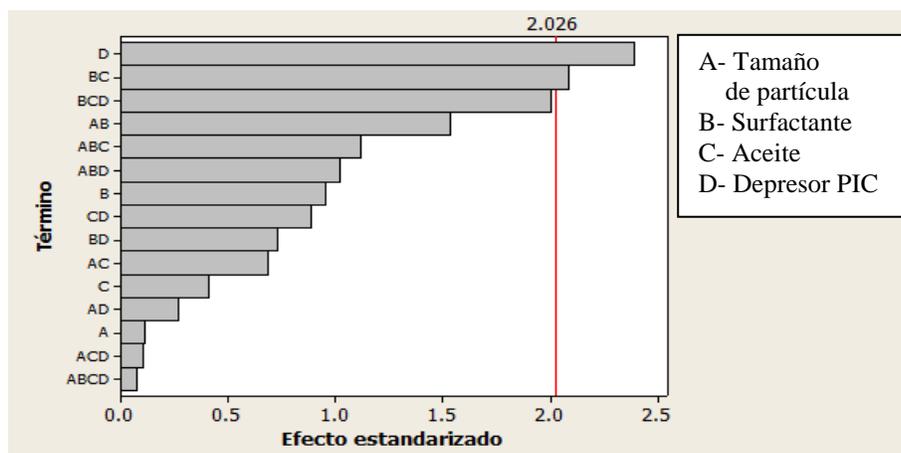


Figura 46. Diagrama de Pareto de Efecto Estandarizado para el Flujo de Calor.

La variación en la concentración de depresor de punto inicial de congelación (propilénglicol) en las emulsiones es el factor que más influye en el flujo de calor y por lo tanto, en la transferencia de calor durante la generación del hielo fluido, incrementándose ésta al aumentar la concentración del propilénglicol, indicando una relación proporcional.

En la figura 47 se muestra el gráfico de efectos principales, donde se presenta la variación de cada uno de los factores y como afecta los resultados obtenidos. Obteniéndose que a una menor concentración de surfactante y un aumento en la concentración de aceite incrementa el flujo de calor durante la generación del hielo fluido siendo esta interacción el segundo factor en influencia de la variable respuesta.

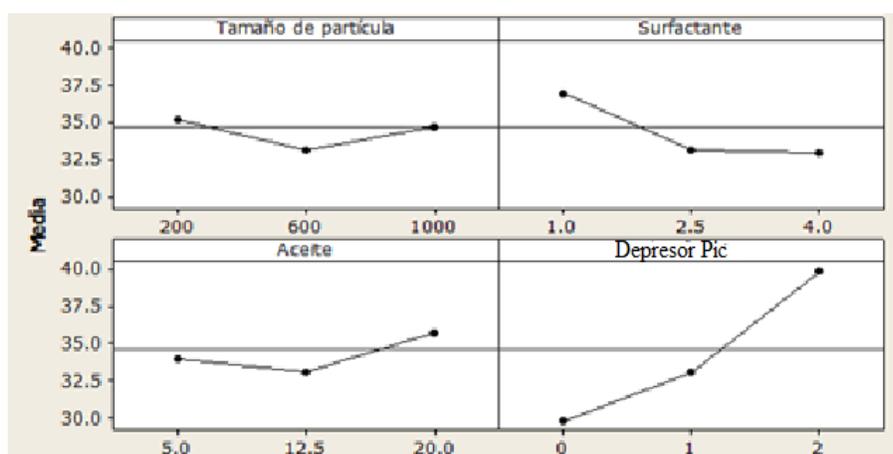


Figura 47. Gráfico de Efectos Principales para el Flujo de Calor.

Los resultados muestran que el empleo de surfactantes y propilénglicol tienen influencia sobre el flujo de calor en la formación de hielo fluido (*Chibana et. al., 2002*), en este trabajo se atribuyó la baja conductividad térmica al surfactante que se varió en concentración (Tween® 80); por lo tanto, al aumentar la concentración de este hay menor flujo de calor, por ello el empleo de la mínima concentración (1 %) de surfactante en el sistema permite conservar la estabilidad sin afectar el flujo de calor existente, al actuar como una resistencia térmica.

Caso contrario es el uso del propilénglicol, que al aumentar su concentración el flujo de calor en el sistema se incrementa, disminuyendo el tiempo requerido para la generación del hielo fluido, debido a su mayor conductividad térmica ($0.34 \text{ W/m}^\circ\text{C}$) respecto a otros aditivos del sistema como el aceite ($0.17 \text{ W/m}^\circ\text{C}$) y surfactantes; además, beneficia al subenfriamiento de la emulsión, al ser un depresor del punto de congelación (-59°C), con ello mejora las propiedades térmicas del sistema y aumenta la cantidad de energía que es capaz de retirarse del sistema antes de la congelación (*The Engineering Tool Box, 2013*)

El empleo de aceite en el sistema tiene un efecto similar al del surfactante, representando una resistencia al flujo de calor lo que disminuirá su eficiencia térmica al momento de aplicarlo como sistema de enfriamiento de alimentos, que sin embargo, juega un papel importante en el subenfriamiento del sistema por su punto de congelación menor al del agua (-10°C) y calor específico menor que permite descender las temperaturas del sistema fácilmente; además, al incrementar la proporción de aceite en el sistema genera una mayor cantidad de núcleos formadores de cristales, lo que significa que se aumenta la cantidad de agua cristalizada (*Matsumoto, et al. 2004*), por lo que se tiene una mayor cantidad de calor latente en el sistema que retirar durante la generación y aprovechar durante su empleo en el enfriamiento de alimentos.

El flujo de calor existente mantiene un comportamiento lineal con el coeficiente global de transferencia de calor, al ser estos directamente proporcionales entre sí de acuerdo con lo mostrado en la figura 48, manteniendo la misma tendencia y relación con las variables manejadas.

Debido a esta proporcionalidad el coeficiente global de transferencia de calor se ve afectado por la concentración de depresor del punto de congelación de forma positiva y por la interacción entre surfactante y la concentración de aceite en las emulsiones generadoras de hielo fluido, de manera negativa al actuar como una resistencia al intercambio térmico.

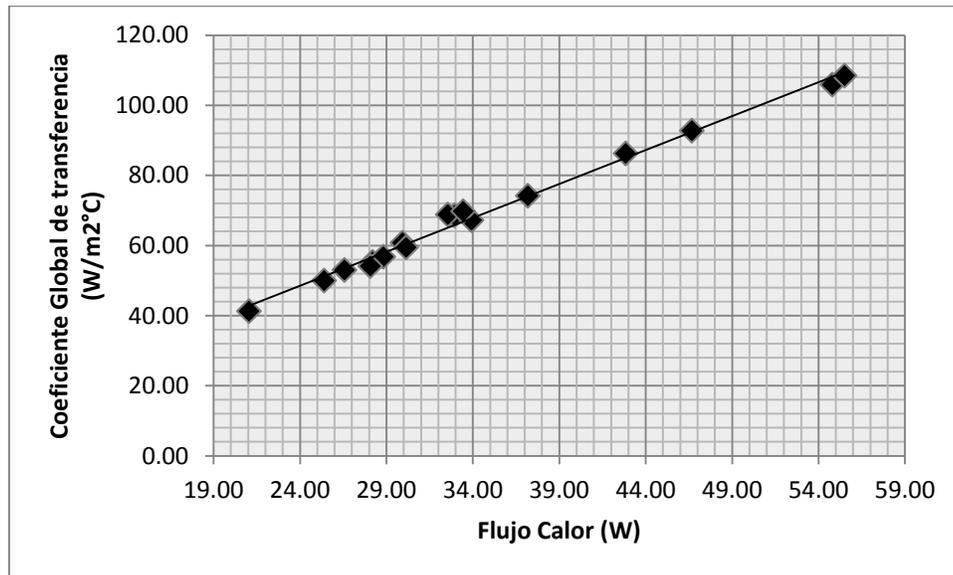


Figura 48. Relación entre el Flujo de Calor y el Coeficiente Global de Transferencia de Calor en la generación del Hielo Fluido.

3.2.2 Intercambio térmico durante la fusión del Hielo Fluido

En la tabla 14 se muestran los cambios en el flujo de calor y en el coeficiente global de transferencia de calor durante la fusión del hielo fluido, estableciéndose la existencia de una diferencia estadísticamente significativa ($\alpha = 0.05$); además, se presentó un coeficiente de variación del 20 %.

Los mayores resultados, presentados en la tabla 14, en los parámetros térmicos evaluados durante la fusión del hielo fluido se obtuvieron en aquellas condiciones de formación que mantuvieron el nivel máximo en concentración de aceite (20 %), al igual que la concentración del 2 % de propilenglicol.

Tabla 14. Resultados obtenidos durante la fusión del hielo fluido.

Tamaño de partícula	Depresor PIC (%)	Aceite (%)	Surfactante (%)	q (W)	U (W/m ² K)
≈1,000	0	5	1	7.0	30.8
			4	5.9	26.2
		20	1	8.7	38.4
			4	11.1	49.4
	2	5	1	7.7	33.3
			4	7.3	32.1
		20	1	10.9	47.2
			4	10.2	43.6
≈200	0	5	1	5.5	24.2
			4	7.0	30.9
		20	1	9.3	41.4
			4	10.0	44.1
	2	5	1	7.0	30.3
			4	7.3	31.9
		20	1	9.6	41.6
			4	9.8	42.6
≈600	1	12.5	2.5	8.6	37.3
Promedio				8.4	36.8
Desviación Estándar				1.7	7.4
Coefficiente de Variación (%)				20.5	20.3

Al igual que en la generación de hielo fluido, durante la fusión del mismo el flujo de calor existente mantiene una relación proporcional y lineal sobre el valor del coeficiente de transferencia de calor, respondiendo de manera proporcional a las variaciones en las condiciones de formación de las emulsiones; además, existe una relación proporcional entre los parámetros evaluados durante la generación y fusión del hielo fluido, significando esto que la capacidad de éste para el intercambio térmico se mantiene durante la formación y fusión, sugiriendo un adecuado aprovechamiento de la energía de enfriamiento almacenada en el hielo fluido, esta relación se aprecia en la figura 49.

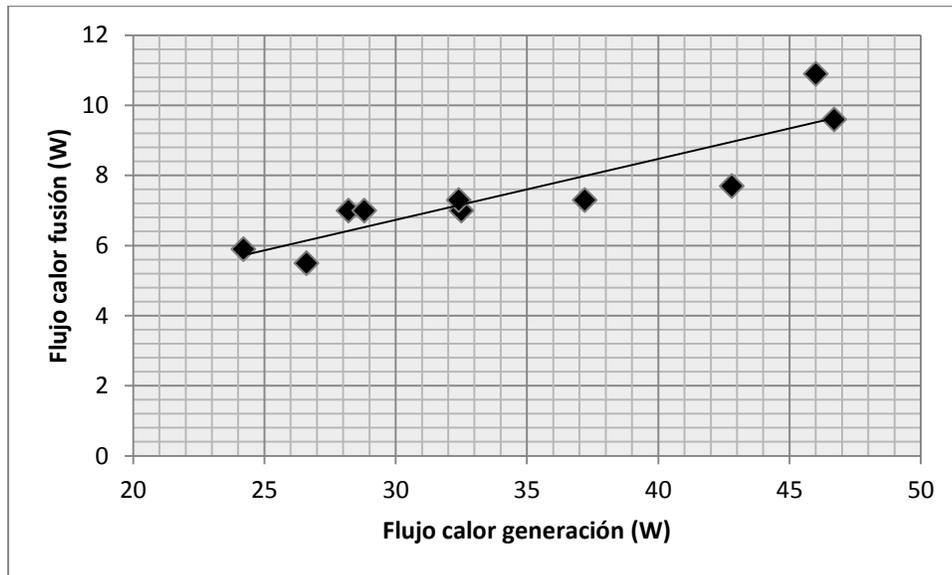


Figura 49. Relación entre el Flujo de Calor de generación y fusión.

En la figura 50 se muestran los principales factores de variación para el coeficiente global de transferencia de calor y el flujo de calor durante la fusión.

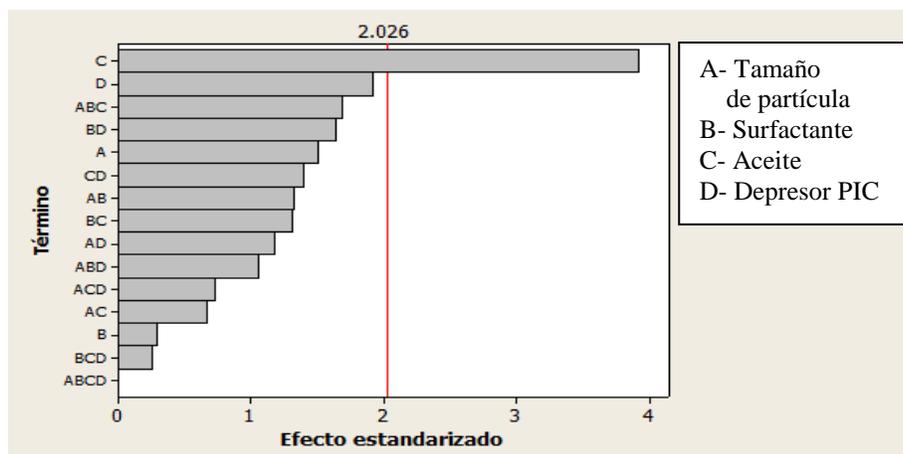


Figura 50. Diagrama de Pareto de Efecto Estandarizado para el Coeficiente de transferencia de Calor .

En la figura 50 se muestra el diagrama de Pareto para el coeficiente global de transferencia de calor, mostrándose que las dos variables que mayor influencia tuvieron fueron la concentración de aceite y del depresor del punto inicial de congelación; sin embargo, el único que produjo una variación significativa fue la concentración de aceite en las emulsiones

En la figura 51 se muestran los efectos de las variables manejadas sobre el coeficiente global de transferencia de calor durante la fusión del hielo fluido.

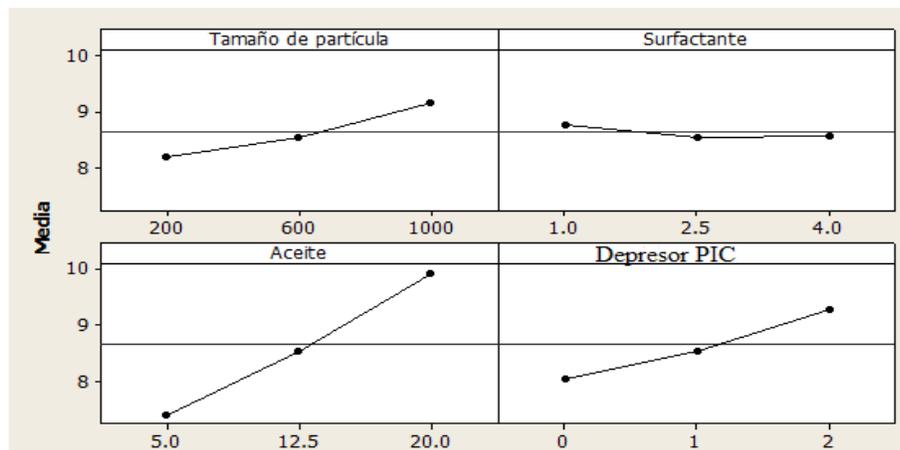


Figura 51. Gráfico Efectos Estandarizados Coeficiente Global de transferencia de Calor.

Como se aprecia en la figura 51 la concentración de aceite mostró un efecto proporcional sobre los parámetros térmicos en la fusión. Esto debido al incremento en el subenfriamiento del sistema, permitiendo que el hielo fluido disminuya su temperatura y con ello el aumento del calor a retirar, aumentando el almacenamiento de "energía de enfriamiento" que el sistema es capaz de ceder durante su fusión (*Kumano, et. al. 2007*), esta afirmación puede ser comprobada por medio de la figura 52, donde se aprecia el incremento del flujo del calor y por proporcionalidad del coeficiente global de transferencia de calor, al disminuir la temperatura del subenfriamiento del sistema, manteniendo una relación exponencial entre sí.

El aumento de las concentraciones de aceite también incrementa la formación de cristales de hielo capaces de ceder calor latente, al crecer la superficie ocupada como núcleo de formación de ellos (*Matsumoto, et al. 2004*), con ello los parámetros de transferencia de calor se ven beneficiados como se muestra en la figura 53; además, una mayor concentración de aceite permite un mayor almacenamiento de "energía de enfriamiento" para su posterior empleo.

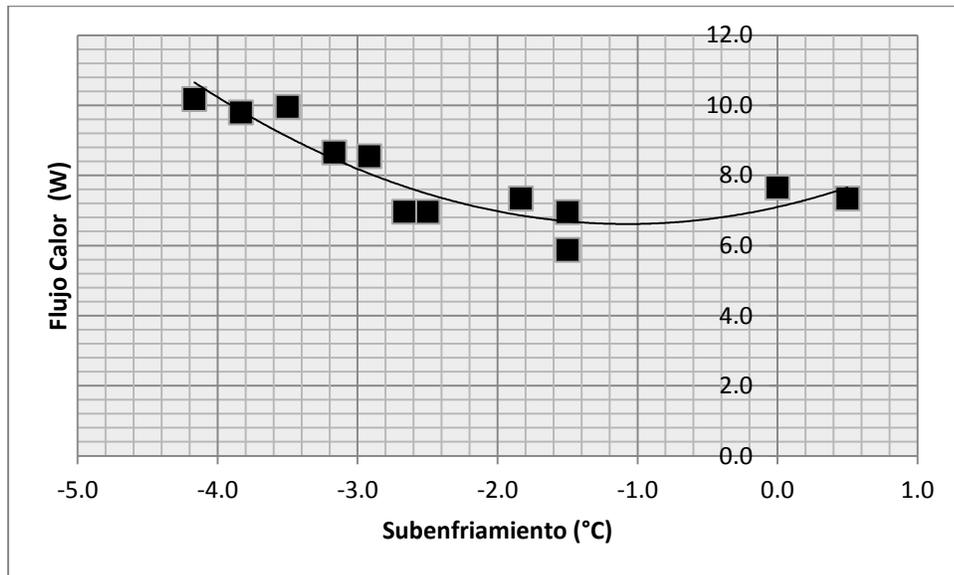


Figura 52. Relación Flujo de calor durante fusión del hielo fluido contra temperatura de subenfriamiento.

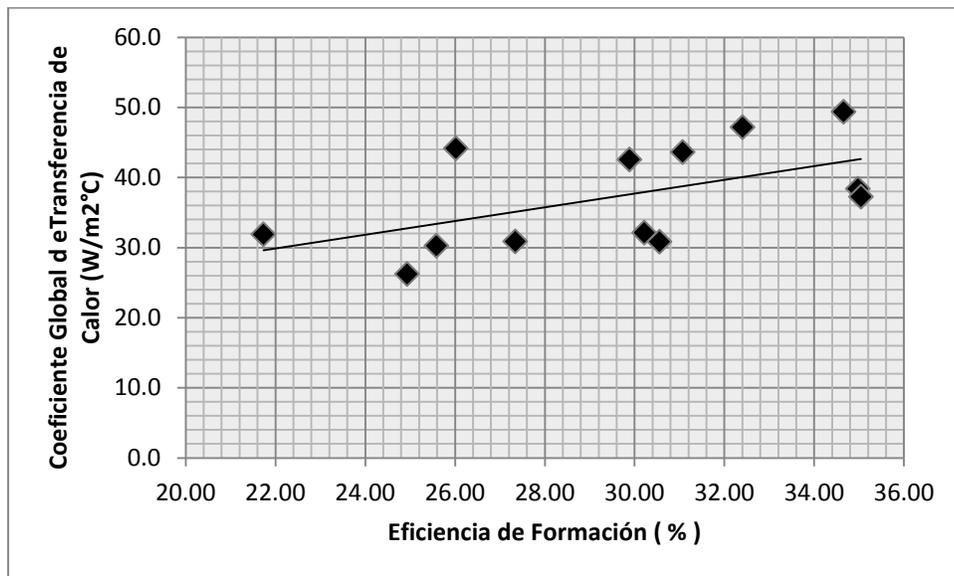


Figura 53. Relación Coeficiente Global de Transferencia de Calor contra eficiencia de formación de cristales en el sistema.

En la figura 54 se presenta el gráfico de áreas, este presenta el flujo de calor existente en los sistemas con iguales factores de formación, variando únicamente la concentración de aceite.

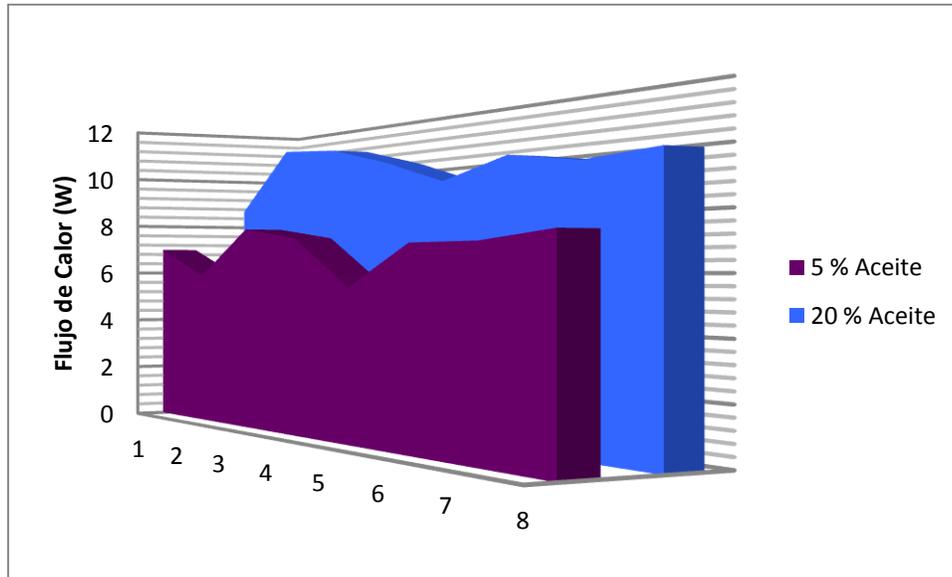


Figura 54. Variación del Flujo de Calor respecto a concentración de aceite.

Como se visualiza en la figura 54, una mayor concentración de aceite (20 %) mostro un incremento del 31.28 % sobre aquellas que manejaron la menor concentración (5 %), también se encontró un aumento del 13.57 % contra la concentración intermedia de fase oleosa (12.5 %). Estos aumentos en flujo de calor se traducen en un mayor aprovechamiento energético, ya que el aceite permite un almacenamiento mayor de energía de enfriamiento y por lo tanto capaz de retirar una mayor cantidad de calor de los productos a enfriar, requiriendo una menor cantidad de hielo fluido.

A pesar de que el propilenglicol no mostró una variación significativa durante la fusión del hielo fluido, esto no indica que para el enfriamiento de alimentos no sea recomendable usar un depresor de la temperatura de congelación, esto debido a las bajas concentraciones empleadas durante la experimentación; sin embargo, en la figura 55 se muestra que un aumento en su concentración brinda mayores resultados, al promover el subenfriamiento y disminución del PIC del sistema.

En la figura 5 se muestran las diferencias entre el flujo de calor obtenido con los sistemas con una concentración del 2 % de propilenglicol contra los sistemas que no lo tenían en su composición.

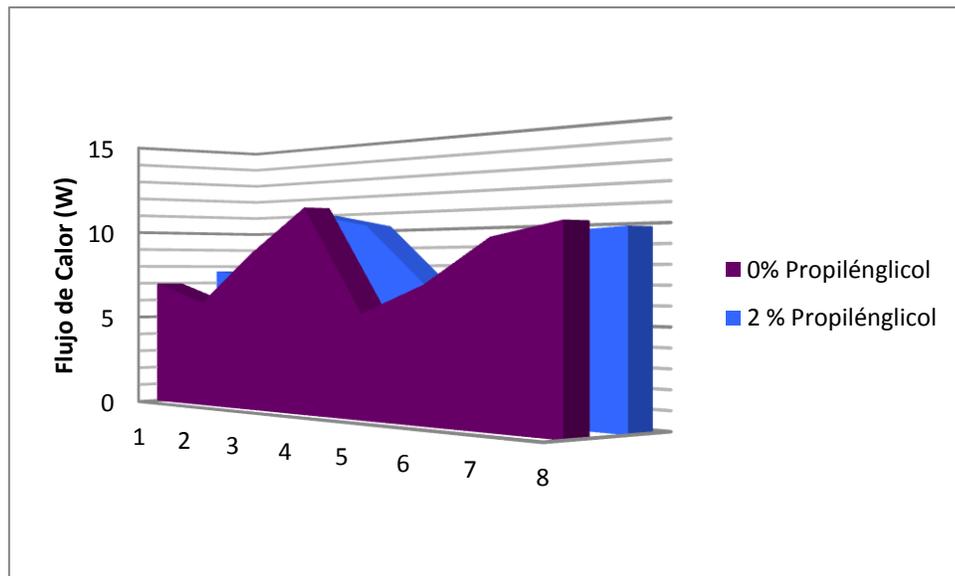


Figura 55. Variación del Flujo de Calor respecto a concentración de propilenglicol.

En la figura 55 se puede apreciar mejor, como ya se había mencionado, la baja variación respecto a las concentraciones de propilenglicol; sin embargo, esta representa un 7.6 % entre la mayor (2 %) y la menor concentración (0 %) y existe una variación del 1.43 % respecto a la concentración del 1 %. Dentro de las ventajas del empleo del propilenglicol como depresor de temperatura existe la posibilidad de ampliar los procesos a los que se destina el hielo fluido como medio de enfriamiento, ya sea para refrigeración o congelación, requiriéndose proporciones del 15 al 40% en solución para aplicaciones con un rango de temperatura de -10 a -35 °C (Guilpart *et. al.*, 2006).

3.2.3 Propiedades térmicas del Hielo Fluido

Durante el proceso de generación del hielo fluido se pudo cuantificar el grado de subenfriamiento y el punto inicial de congelación de las emulsiones, determinado los intervalos de temperatura de las aplicaciones en las que se puede emplear como medio de enfriamiento; además, se evaluó la conductividad térmica que tenía el hielo fluido como medio de enfriamiento, los resultados se pueden ver en la tabla 15.

Tabla 15. Resultados obtenidos durante la generación del hielo fluido.

Tamaño de partícula	Depresor PIC (%)	Aceite (%)	Surfactante (%)	λ (W/mK)	PIC (°C)	Subenfriamiento (°C)
≈1000	0	5	1	0.188	1.0	-1.5
			4	0.387	1.2	-1.5
		20	1	0.128	1.0	-3.2
			4	0.215	1.0	-3.2
	2	5	1	0.294	0.5	0.0
			4	0.342	0.7	-1.8
		20	1	0.184	0.5	-0.3
			4	0.221	0.2	-4.2
≈200	0	5	1	0.255	0.8	-2.8
			4	0.292	1.0	-2.5
		20	1	0.256	1.0	-1.7
			4	0.263	1.0	-3.5
	2	5	1	0.352	0.5	-2.7
			4	0.284	0.5	0.5
		20	1	0.243	0.5	-1.3
			4	0.444	0.5	-3.8
≈600	1	12.5	2.5	0.337	0.6	-3.0
Promedio				0.28	0.73	-2.14
Desviación Estándar				0.08	0.28	1.35
Coefficiente de Variación (%)				28.98	39.01	62.87

Durante la experimentación se encontró una diferencia significativa ($\alpha=0.05$) para el grado de subenfriamiento y el PIC; sin embargo, la conductividad térmica no presentó una variación estadísticamente significativa al variar los componentes de formación.

❖ Subenfriamiento del Sistema

Los datos obtenidos para el grado de subenfriamiento se muestran en la tabla 15, presentando un coeficiente de variación aproximado 67 %, al variar las condicionales de formación de emulsiones, de las cuales se generó el hielo fluido. En la figura 56 se muestra el diagrama de Pareto para el grado de subenfriamiento generado en las emulsiones durante la generación de hielo fluido.

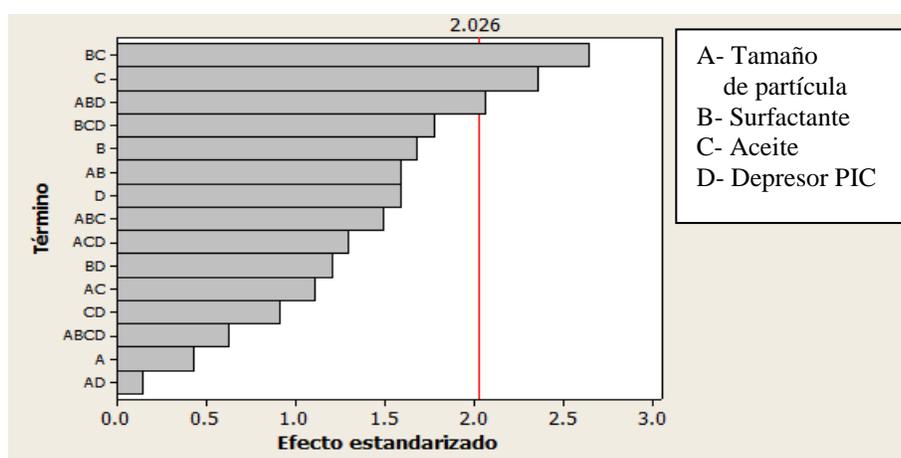


Figura 56. Diagrama de Pareto de Efecto Estandarizado para el grado de Subenfriamiento en el sistema .

Como se muestra en la figura 56, los cuatro factores de variación, tamaño de partícula, concentración de aceite, surfactante y propilenglicol tuvieron un efecto significativo sobre el subenfriamiento de los sistemas., siendo la principal fuente de variación la interacción entre surfactante con aceite, seguido del efecto de la concentración de aceite y el sinergismo entre tamaño de partícula con el surfactante y el propilenglicol.

En la figura 57 se muestra el gráfico de efectos para el subenfriamiento, donde se muestra que el punto central en la variación de los 4 factores por si solas es el principal motivo de subenfriamiento en la emulsión; sin embargo, al evaluar por separado cada una de las interacciones posibles en el caso de concentración de surfactante y aceite los resultados variaron.

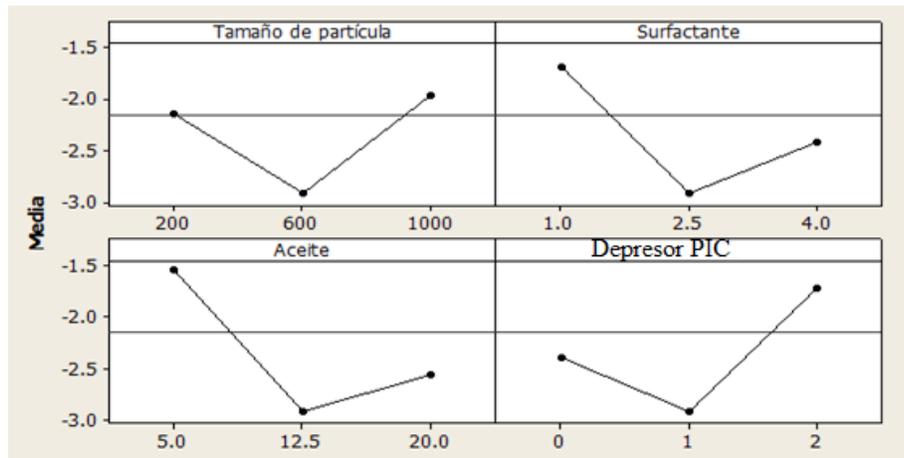


Figura 57. Gráfico Efectos Estandarizados para el Subenfriamiento del sistema.

Al evaluar el primer factor de variación para el subenfriamiento del sistema se hallaron diferencias respecto a los resultados obtenidos en la tabla 15 y al gráfico de efectos estandarizados de la figura 57, debido a que éste muestra los efectos en cuanto a cada variable de forma independiente, por ello se recurrió a un gráfico de barras mostrado en la figura 58, donde se comparó el valor promedio de las 4 interacciones posibles de aceite y surfactante.

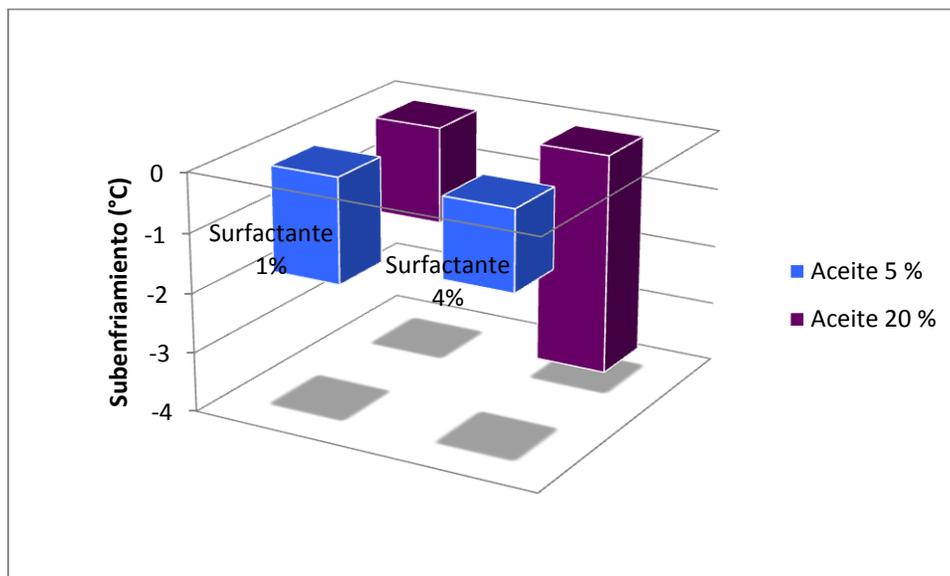


Figura 58. Variación del Subenfriamiento en el sistema .

Como se muestra en la figura 58 al conjugar las máximas concentraciones de aceite (20 %) y de surfactante (4 %) se obtuvo un mayor grado de subenfriamiento, al permitir una mayor disminución en la temperatura del sistema antes de alcanzar el punto de congelación, siendo esta interacción el primer factor en importancia para la variación del subenfriamiento. Esto debido a que una mayor concentración de aditivos en la fase acuosa disminuye la temperatura que se es capaz de alcanzar, manteniendo una inversamente proporcional, debido a que el aceite y surfactante (-10°C) poseen un punto de congelación menor al del agua, colaborando al subenfriamiento del sistema (*Kumano, et. al. 2007*).

La interacción de 4 % de surfactante y 20 % de aceite brinda mejores resultados que el segundo factor de variación en importancia que es la concentración de aceite de manera individual. Como se muestra en la figura 57 la concentración que brinda mejores resultados es de 12.5 % siendo ésta la concentración intermedia manejada durante la experimentación. Esto debido a que los sistemas acuosos con una mayor concentración de aditivos alcanzan un mayor subenfriamiento al compararlos con una baja concentración; sin embargo, un aumento en la concentración de aceite no solo disminuye la temperatura que el sistema es capaz de alcanzar, también sirve como agente de nucleación, aumentando el área que sirve de centro para la formación de cristales de hielo, fomentando su generación a una temperatura más alta (*Youssef, et. al., 2013*); por ello, una concentración intermedia de 12.5 % brinda un mayor subenfriamiento, al disminuir la temperatura en mayor grado que el 5 % de aceite y agrega menor núcleos de formación que la concentración de 20 %

El tercer factor de variación con significancia es el sinergismo existente entre el tamaño de partícula de la fase oleosa en el sistema, la concentración de surfactante y de propilénglicol, de acuerdo a la figura 57, se determinó que al encontrarse los tres factores en el punto intermedio de variación de un tamaño de ≈ 600 nm, 2.5 % y 1 % de concentración respectivamente se obtiene el mayor grado de subenfriamiento; sin embargo, se encontró que existen otras dos variaciones de esta interacción que brindan iguales resultados en la disminución de temperatura, como se muestra en la tabla 16.

Tabla 16. Subenfriamiento generado por variación de condiciones de formación.

Interacción			Subenfriamiento promedio (°C)
Tamaño de Partícula (nm)	Depresor PIC (%)	Surfactante (%)	
≈1,000	0	1	-2.35
		4	-2.35
	2	1	-0.15
		4	-3
≈200	0	1	-2.25
		4	-3
	2	1	-2
		4	-1.65
≈600	1	2.5	-3

En la tabla 16 se muestra que el mayor grado de subenfriamiento promedio de $-3.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtuvo con tres de las 9 interacciones posibles, esto indica que al variar uno de éstos factores su efecto puede ser reemplazado por la variación de otro.

La primera interacción es aquella que tiene un 4 % de surfactante y 2 % de propilenglicol, con un tamaño de partícula de $\approx 1,000\text{ nm}$, esta genera un gran subenfriamiento debido al aumento de la concentración de aditivos en el sistema con un bajo punto de congelación, permitiendo la disminución de la temperatura del sistema hasta la generación de los cristales de hielo.

La segunda interacción que promueve el subenfriamiento del sistema en la variación de las condiciones de formación es aquella que presenta un tamaño de partícula de $\approx 200\text{ nm}$ y una concentración de 4 % de surfactante, con ausencia del propilenglicol. La disminución del tamaño de partícula es capaz de sustituir el efecto del depresor de temperatura, debido a que una disminución en el tamaño de la fase dispersa aumenta el área de transferencia que tiene el aceite a lo largo de la emulsión, incrementando el flujo de calor a éste y disminuyendo el tiempo en que ocurre; además, al disminuir el tamaño de partícula se disminuye la viscosidad del sistema al existir una mayor dispersión de los componentes, permitiendo el aumento en el intercambio térmico al seno del líquido por convección (Solans, et. al., 2005).

Al aumentar el intercambio térmico, las moléculas lipídicas no poseen el tiempo necesario para reorganizarse en la conformación más favorable para mantenerse estables, retrasando la cristalización de la cadena y de la superficie del glóbulo de aceite impidiendo la formación de cristales de agua alrededor suyo, hasta hallar la conformación adecuada, favoreciendo el subenfriamiento del sistema (Truong, *et. al.*, 2014).

La tercera interacción es aquella que maneja los puntos centrales en la variación de condiciones de formación tamaño de partícula de ≈ 600 nm, 2.5 % de surfactante y 1 % de propilénglicol. Donde a pesar del aumento del tamaño de partícula y disminución de la concentración de aditivos al bajar concentración de surfactante respecto a la segunda interacción favorable en las condiciones de formación, el aumento en un 1 % de propilénglicol como depresor puede sustituir las ventajas de las otras dos variables.

❖ Punto inicial de congelación

Los datos obtenidos durante la experimentación, mostrados en la tabla 15, presentan una diferencia significativa ($\alpha=0.05$) con un coeficiente de variación del 39 %, el menor PIC fue de 0.2 °C obtenido con un tamaño de partícula de $\approx 1,000$ nm, concentraciones de propilénglicol de 2 %, de aceite de 20 % y 4 % de surfactante. En la figura 59 se muestran las variables con mayor influencia sobre el PIC, a través del diagrama de Pareto.

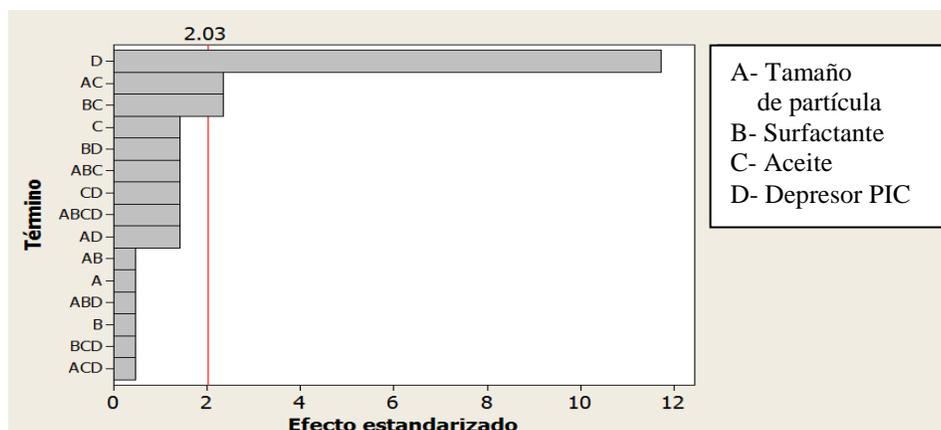


Figura 59. Diagrama de Pareto de Efecto Estandarizado para el PIC.

En la figura 59 se muestra que las variables con un mayor impacto en la modificación del punto inicial de congelación, son la concentración de propilénglicol empleado y la interacción entre la concentración de aceite con la de surfactante y con el tamaño de partícula.

En la figura 60, grafica de efectos estandarizados, se aprecia que a una mayor cantidad de propilénglicol en el sistema el punto inicial de congelación disminuye, debido a su punto de congelación de $-59\text{ }^{\circ}\text{C}$ (el menor de todos los componentes de la emulsión) es el principal factor de variación aumentando el grado de subenfriamiento y disminución del PIC, cumpliendo su función de depresor del punto de congelación (*Guilpart et. al., 2006*).

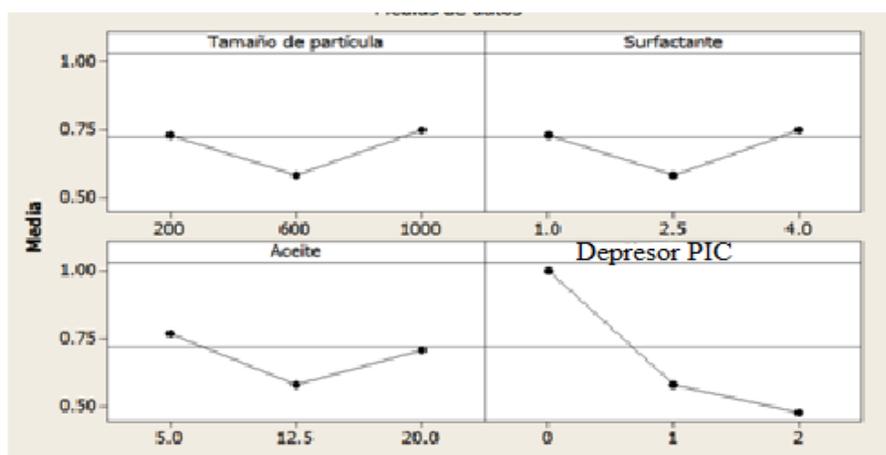


Figura 60. Gráfico Efectos Estandarizados PIC.

Como se muestra en la figura 60, la interacción entre concentración de aceite y surfactante es menor pero significativo, al tener un punto de congelación de -10°C , siendo las condiciones intermedias de 12.5% para el aceite y de 2.5% para el surfactante las que brindan mejores resultados, al igual que la interacción con el tamaño de partícula de $\approx 600\text{ nm}$, al ser estas condiciones las que nos generan un alto grado de subenfriamiento, sugiriendo una relación proporcional entre el grado de subenfriamiento y el PIC, representada en la figura 61.

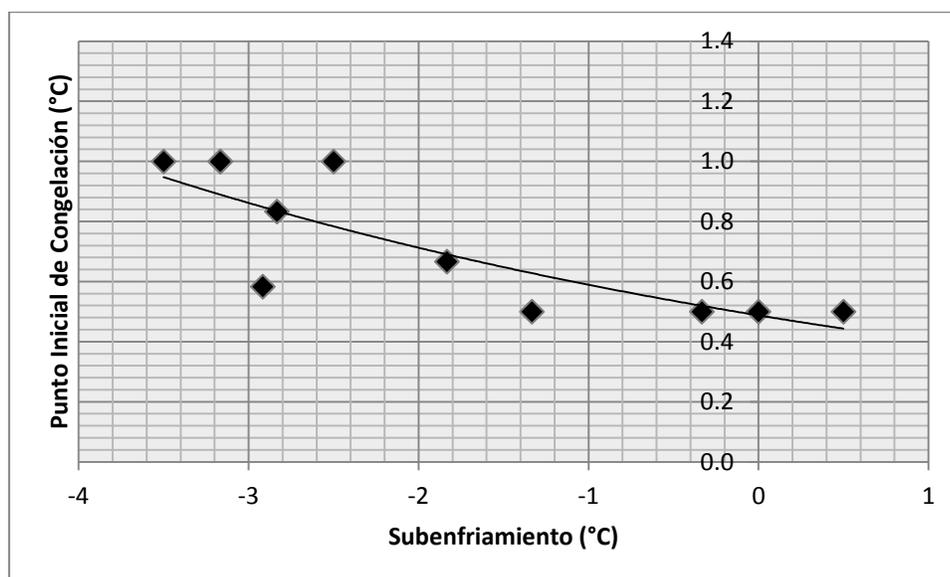


Figura 61. Relación Subenfriamiento- PIC.

En la figura 61 se aprecia la existencia de una relación proporcional y exponencial entre el grado de subenfriamiento y el punto inicial de congelación del sistema. La variación entre ambos factores puede ser explicada a través de los resultados obtenidos del comportamiento de las variables de formación. Un mayor grado de subenfriamiento representa un mayor PIC debido a que el aceite y surfactante, factores con mayor significancia en el subenfriamiento, tienen un mayor punto de congelación; mientras que, propilénglicol, factor que marca el comportamiento del PIC disminuyéndolo en mayor proporción, no es un factor significativo en el subenfriamiento por sí mismo, requiriendo la interacción de otras variables.

❖ Conductividad Térmica del Sistema

Al analizar la conductividad térmica del hielo fluido como un sistema bifásico, no se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($\alpha=0.05$) entre las diferentes condiciones de generación de hielo fluido. En la tabla 15, se muestran los resultados de la conductividad térmica obtenida para los diferentes sistemas, mostrando un coeficiente de variación de aproximadamente 29 %.

A pesar de que ninguna de los factores de formación tuvo una variación significativa se encontró que las principales variables que lo afectan son el tamaño de partícula y la concentración de aceite en interacción. Las condiciones que mostraron una mayor conductividad térmica fue a un tamaño de partícula de ≈ 200 nm y una concentración de 20 % de aceite con un valor de $0.444 \text{ W/m}^\circ\text{C}$; sin embargo, al evaluar la conductividad térmica promedio se encontró que las condiciones más adecuadas son de ≈ 600 nm y una concentración de 12.5 % de aceite, en la figura 62 se muestran las variaciones en la conductividad respecto a las diferentes interacciones.

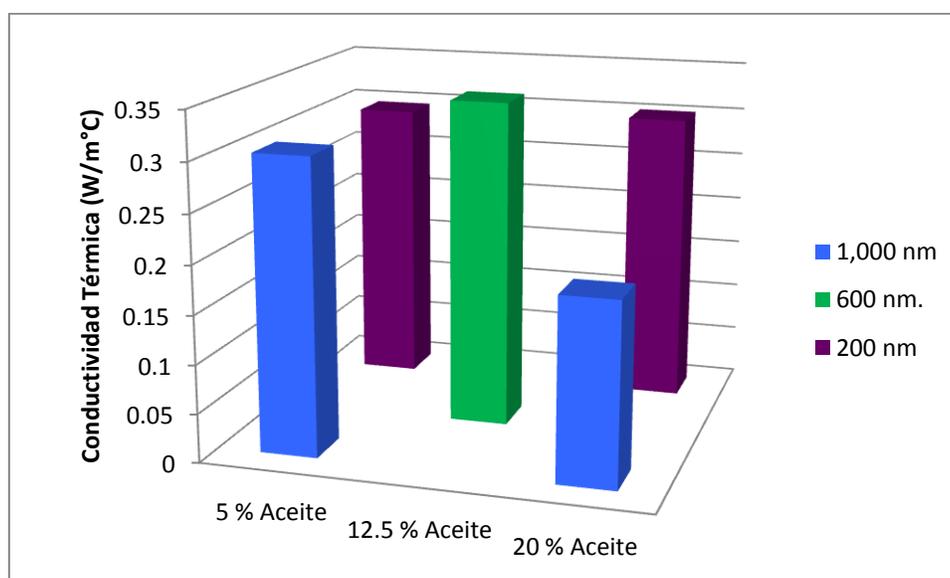


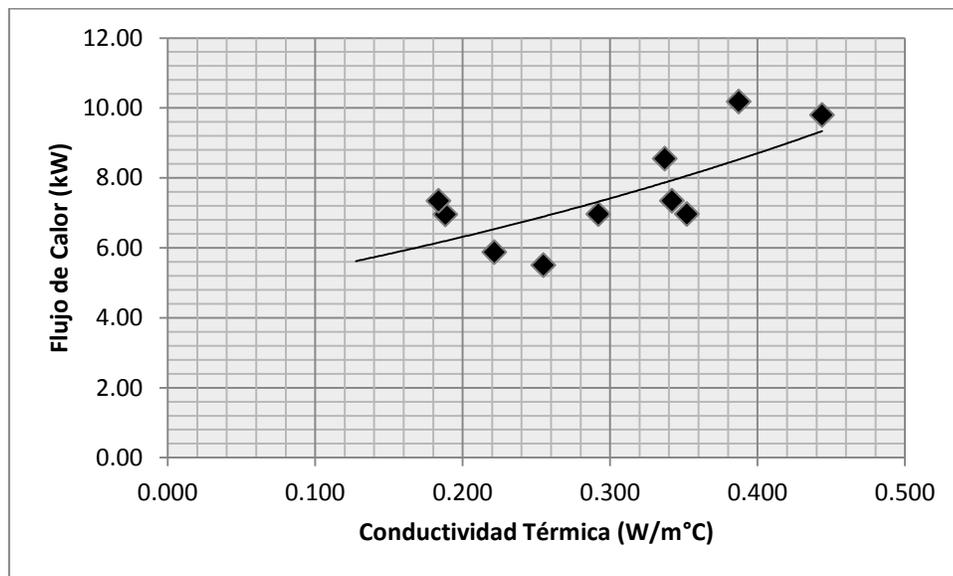
Figura 62. Relación Conductividad térmica respecto a las interacciones del tamaño de partícula y concentración de aceite.

La concentración de 12.5 % de aceite y el tamaño de partícula ≈ 600 nm presenta mayor conductividad térmica debido a que este tamaño de partícula se da la mayor formación de cristales de hielo, siendo este componente el que posee la mayor conductividad térmica dentro del sistema como se muestra en la tabla 17; además, de presentar un equilibrio en la cantidad de aceite, debido a que una concentración de 20 % a pesar de brindar una mayor área para la nucleación y mayor flujo de calor, implica una menor conductividad al ser el aceite elemento con menor valor de esta propiedad dentro del sistema, mientras que una concentración mínima de 5 % no promoverá la formación de cristales de hielo.

Tabla 17. Conductividad térmica de los componentes del sistema.

Sustancia	Conductividad Térmica (W/m°C)
Agua (4 °C)	0.58
Hielo (0°C)	2.22
Propilénglicol	0.34
Aceite de soya	0.17

También se encontró una relación proporcional entre la conductividad térmica del sistema y el flujo de calor que puede tener, esto debido a que la conductividad térmica representa la capacidad de un cuerpo para transferir energía térmica a otro, por lo que un aumento en esta propiedad aumentaría la velocidad con el que el calor se transfiere (flujo de calor).

**Figura 63.** Relación Conductividad térmica y Flujo de Calor de un sistema.

Para mantener la capacidad como medio de enfriamiento del hielo fluido y el flujo de calor que puede presentar, es necesario mantener un equilibrio entre la formación de cristales y la conductividad térmica que tiene, al ser un fluido de enfriamiento bifásico. La relación existente entre conductividad y formación de cristales es inversamente proporcional entre sí, al disminuir la conductividad térmica de la fase residual, como se aprecia en la figura 64.

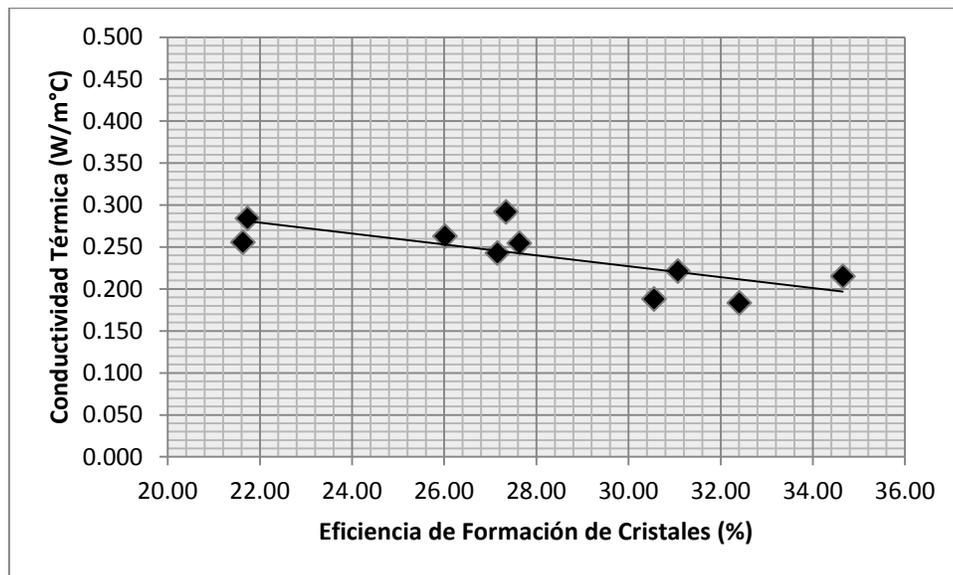


Figura 64. Relación Conductividad térmica respecto a la Eficiencia de Formación de Cristales.

El comportamiento presentado en la figura 64 se debe a que al aumentar la concentración de cristales en el hielo fluido se disminuye la presencia de agua en forma libre, resultando en una concentración de los aditivos empleados, disminuyendo la conductividad térmica del sistema conforme aumenta su concentración (Cogne, et. al., 2003).

3.3 Gráficos radiales por atributos

Se evaluaron conjuntamente propiedades físicas y parámetros térmicos obtenidos durante la generación del hielo fluido, por medio de gráficos radiales. Para la construcción de éstos se formaron rangos a partir de los resultados promedios obtenidos durante la experimentación, contemplando que el valor más bajo sería el valor mínimo en la escala y el valor más alto el máximo punto dentro del eje. Los intervalos obtenidos se muestran en la tabla 18.

Se obtuvo como respuesta el área de la superficie de la geometría generada, considerando que las condición de generación con mayor superficie de respuesta se considera tiene mejores atributos para su empleo en el enfriamiento de alimentos, se muestran los resultados obtenidos en la tabla 19.

Tabla 18. Intervalos manejados en las gráficas

Parámetros térmicos	Intervalo
Flujo de calor (generación)	25.39- 55.50 kW
U (generación)	50.34- 108.49 kW/m ² K
Flujo de calor (fusión)	5.51- 12.25 kW
U (fusión)	24.24- 53.18 W/m ² K
Eficiencia de Formación	8.7- 19.6%
Estructura	4- 10
Deformación	21.63- 37.16 %
PIC	1.0 - 0.5 °C
Subenfriamiento	0.5- -4.2 °C
Velocidad de Fusión	0.339- 0.091 g/s
Conductividad Térmica del hielo Fluido	0.128- 0.444 W/m K

Tabla 19. Áreas Gráfico Radial por atributos.

Emulsión	Tamaño de Partícula	Formulación	Área (cm ²)
1	≈1,000 nm	S1%,A5%,P0%	13.93
2		S4%,A5%,P0%	15.38
3		S1%,A20%,P0%	17.1
4		S4%,A20%,P0%	23.52
5		S1%,A5%,P2%	22.73
6		S4%,A5%,P2%	16.04
7		S1%,A20%,P2%	21.02
8		S4%,A20%,P2%	14.54
9	≈200 nm	S1%,A5%,P0%	21.46
10		S4%,A5%,P0%	24.38
11		S1%,A20%,P0%	20.34
12		S4%,A20%,P0%	13.38
13		S1%,A5%,P2%	21.33
14		S4%,A5%,P2%	20.39
15		S1%,A20%,P2%	12.77
16		S4%,A20%,P2%	27.68
17	≈ 600 nm	S2.5%,A12.5%,P1%	35.33
Promedio			20.08
Desviación Estándar			5.84
Coefficiente de Variación			29.10

En la tabla 19 se aprecia que el punto central de investigación de cada una de las condiciones variables de formación de emulsiones y de generación de hielo fluido (tamaño de partícula ≈ 600 nm, concentraciones de 12.5 % de aceite, 1 % de propilenglicol y 2.5 % de surfactante) obtuvieron una mayor superficie de respuesta, indicando que su capacidad para ser empleado como medio de enfriamiento en alimentos es superior a la otras condiciones de formación. También se muestra que existió un coeficiente de variación en los resultados del 29 % .

Se encontró una diferencia significativa ($\alpha=0.05$) entre los resultados obtenidos, como se aprecia en la gráfica que compara cada una de las áreas obtenidas por las 17 diferentes condiciones de formación utilizadas, mostrado en la figura 65.

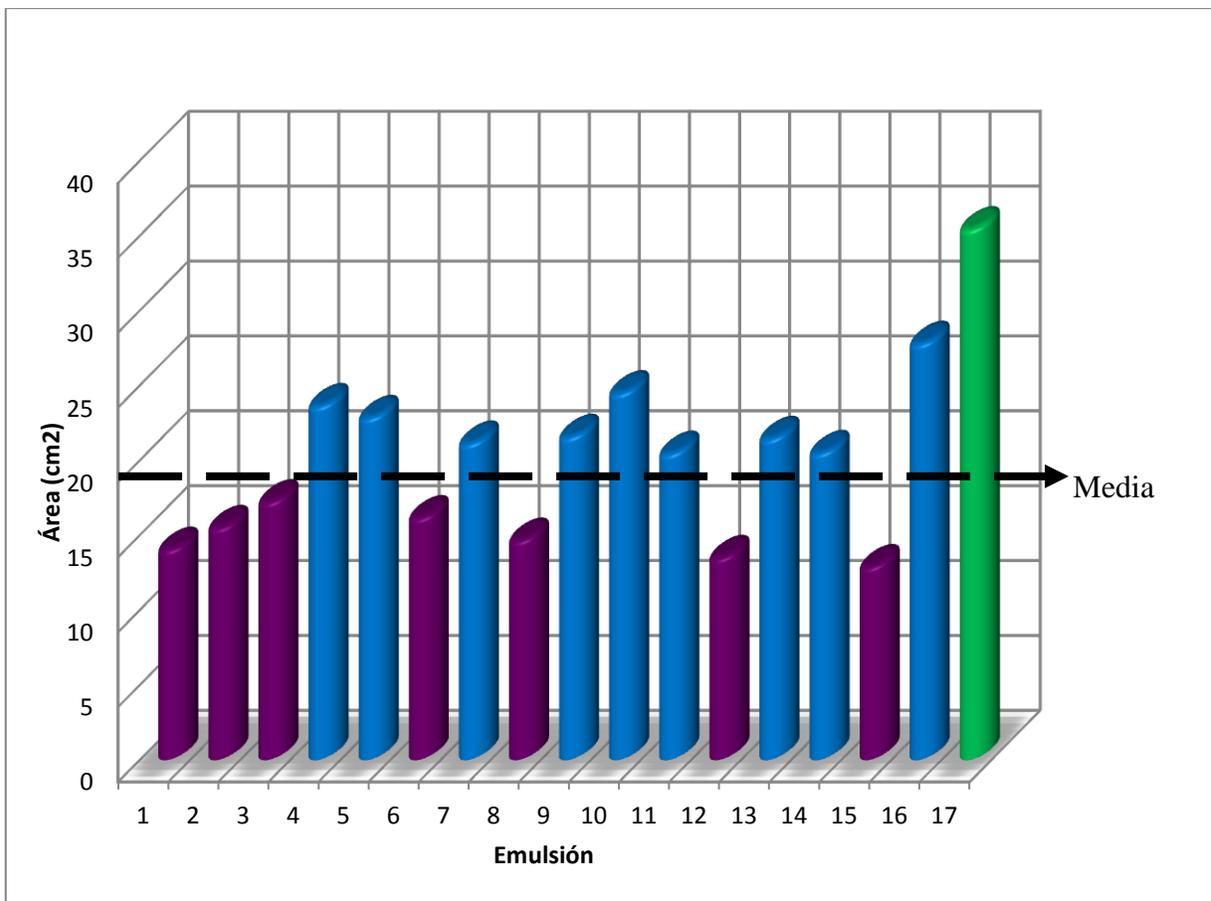


Figura 65. Comparación entre las áreas obtenidas en el Gráfico Radial.

Las condiciones de la emulsión 17 junto a las emulsiones 16 y 10, mostradas en la tabla 19, obtuvieron las mayores áreas, encontrando que la variable que tiene una mayor incidencia en el aumento del área y con ellos su capacidad para emplearse de forma exitosa en el enfriamiento de alimentos es la disminución en el tamaño de partícula de la fase oleosa, al obtener mayores resultados en aquellas que mostraron un tamaño submicrónico, al beneficiar las propiedades físicas y en los parámetros de intercambio térmico.

La influencia del tamaño de partícula sobre la generación del hielo fluido puede ser comprobado mediante el cálculo de coeficiente de correlación entre las variables y el área obtenida, estos coeficientes se muestran en la tabla 20.

Tabla 20. Coeficientes de Correlación.

Variable	Relación
Tamaño de partícula	-0.2
Aceite	-0.06
Surfactante	0.05
Depresor punto congelación	0.1

El tamaño de partícula presenta un valor de -0.2, indicando una correlación negativa sobre el área, mostrando que al disminuir el tamaño de partícula en cierto grado se puede potencializar las propiedades del hielo fluido para enfriar alimentos, hecho que puede ser demostrado con los resultados obtenidos en cada una de las pruebas.

CONCLUSIONES

Las nanoemulsiones presentan ventajas para su empleo en la generación de hielo fluido destinado al enfriamiento de alimentos, al presentar una mayor estabilidad sobre las macroemulsiones, presentando una geometría esférica en los cristales de hielo formados que manteniendo la homogeneidad del sistema, inhibiendo posibles daños mecánicos generados a alimentos durante el preenfriamiento, conservando propiedades de calidad: además, de mejora su capacidad al flujo y disminuir gastos energéticos durante su transportación como fluido bifásico. Esto demuestra que el tamaño de partícula de la fase dispersa es un factor con gran influencia en las propiedades del hielo fluido al generarse a partir de emulsiones O/W.

En este trabajo se encontraron las condiciones más adecuadas para la generación de hielo fluido y posterior empleo en el preenfriamiento de alimentos son: tamaño de partícula 600 nm, concentración del 12.5% de aceite, 1% de propilénglicol y 2.5% de surfactante (Tween® 80 y Span® 60), al mantener un equilibrio entre el intercambio térmico requerido y las propiedades físicas que aseguren un mejor empleo del hielo fluido; existiendo la posibilidad de emplear otras condiciones de generación si la aplicación destinada varía, permitiendo la elección de aquella que brinde los resultados esperados.

Se planteó un posible aumento en las concentraciones del propilénglicol que amplifique el rango de temperaturas y aplicaciones donde se puede aplicar el hielo fluido, al disminuir las temperaturas alcanzadas, esto debido a que se encontró que una proporcionalidad en la concentración del mismo y de aceite en el incremento de los parámetros térmicos evaluados.

REFERENCIAS

- Ayel, V., Lottin, O., & Peerhossaini, H. (2003). Rheology, flow behaviour and heat transfer of ice slurries: a review of the state of the art. *International Journal of Refrigeration*, 26 (1), 95- 107.
- Bellas, & Tassou. (2005). Present and future applications of ice slurries. *International Journal of Refrigeration*, 28 (1), 115- 121.
- Benhadid, S. B. (2011). Refrigerants and their impact in the environment. *Energy Procedia*, 6 (1), 347-352.
- BOHN de MÉXICO S.A. DE C.V. (Mayo- Junio de 2008). *Panorámica del preenfriado en frutas y vegetales*. Recuperado el 18 de Mayo de 2013, de Bohn: <http://www.bohn.com.mx>
- Carter, B. P., & Schmidt, S. J. (2012). Developments in glass transition determination in foods using moisture. *Food Chemistry*, 132 (4), 1693- 1698.
- Cavender, G., & Kerr, W. (2011). Microfluidization of full fat ice cream mixes. *Journal or Food Process Engineering*, 36 (1), 29- 35.
- Chibana, K., Kang, C., Okadaa, M., & Matsumoto, K. (2002). Continuous formation of slurry ice by cooling water–oil. *International Journal of Refrigeration*, 25 (2), 259- 266.
- Cogne, Claudia, Andrieu, Julien, Laurent, Pierre, Besson, Alain, Nocquet, Jacques (2003). Experimental data and modelling of thermal properties of ice creams. *Journal of Food Engineering*, 58 (4), 331–341.
- Davies, T. (2005). Slurry ice as a heat transfer fluid with a large number. *International Journal of Refrigeration*, 28 (1), 108- 114.
- Egolf, P., & Kauffeld, M. (2005). From physical properties of ice slurries to industrial ice slurry applications. *International Journal of Refrigeration*, 28 (1), 4- 12.
- Egolf, P., Kitanovski, A., Ata-Caesar, D., Stamatou, E., Kawajib, M., & Strub, F. (2005). Thermodynamics and heat transfer of ice slurries. *International Journal of Refrigeration*, 28 (1), 51- 59.
- Eraso, A., & Zuluaga, D. (2010). Optimización del sistema de automatización para la refrigeración de productos líquidos antes del embotellado. Universidad Autónoma de Occidente, Facultad de Ingeniería Departamento de Ingeniería. Cali, Colombia

- Galindo, P. M. J. (2011). Influencia del tamaño de partículas coloidales del α -tocoferol sobre la actividad polifenoloxidasa, aplicadas en manzana "Red Delicious", cortada refrigerada. Tesis licenciatura de Ingeniería en Alimentos. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Cuautitlán Izacalli, México.
- Guilpart, J., Stamatiou, E., & Delahaye, A. (2006). Comparison of the performance of different ice slurry types. *International Journal of Refrigeration*, 29 (5), 781–788.
- ICI AMERICAS INC. (1980). The HLB System a time saving guide to emulsifier selection. Wilmington: Chemmunique.
- Incropera, F., & De Witt, D. (1999). *Fundamentos de Transferencia de Calor* (4ed.). México: Prentice Hall Hispanoamérica S.A.
- Kauffeld, M., Wangb, M., Goldstein, V., & c, K. K. (2010). Ice slurry applications. *International Journal of Refrigeration*, 33 (8), 1491- 1505.
- Kousksou, T., Jamil, A., Arid, A., Jegadheeswaran, S., & Zeraoui, Y. (2012). Crystallisation kinetics with nucleation phenomenon. *International Journal of Refrigeration*, 35 (2), 1921-1930.
- Kumano, Hiroyuki, Asaoka, Tatsunori, Saito, Okawa. (2007). Study on latent heat of fusion of ice in aqueous solutions. *International Journal of Refrigeration* , 30 (2), 267-273.
- Levy, F. (1982). Calculating the thermal conductivitymeat and fish in the freezing range. *International Journal of Refrigeration*, 5 (3), 149- 154.
- Li, G., Yunho, H., & Radermacher, R. (2012). Review of cold storage materials for air conditioning application. *Inter national Journal of Refrigeratio* , 35 (8), 2053- 2077.
- Madrid, A., Gómez, J., Santiago, F., & Cenzano, J. (2003). *Refrigeración, Congelación y Envasado de Alimentos*. Madrid: AMV Ediciones.
- Matsumoto, K. & Matsumoto K. (2009). Development of W/O emulsions form harmless ice slurries to human being. *International Journal of Refrigeration*, 32 (3), 411- 420.
- Matsumoto, K., Namikib, Y., Okadac, M., & Kawagoed, T. (2004). Continuous ice slurry formation using a functional fluid for ice storage. *International Journal of Refrigeration*, 27 (1), 73- 81.
- Matsumoto, K., & Oikawab, O. M. (2006). Study on high performance ice slurry formed by coolingemulsion in ice storage (discussion on adaptabilityof emulsion to thermal storage material). *International Journal of Refrigeration* , 29 (6), 1010-1019.

- Matsumoto, K., Sakae, K., Yamauchi, H., Teraoka, Y. (2008). Formation of high performance ice slurry by W/O emulsion in ice storage. *International Journal of Refrigeration*, 31 (5), 832-840.
- Mc. Clement, D. J. (2005). *Food Emulsions Principles, Practices and Techniques*. (2ed.). E.U.A: CRC PRESS.
- Mouneer, T., El Morsi, M., Noiser, M., & Mahmoud, N. (2010). Heat transfer performance of a newly developed ice. *Engineering Journal*, 1 (2), 147- 157.
- Navarro González, P. L. (2008). Determinación de las propiedades energéticas del hielo fluido mediante un análisis de los procesos de formación y fusión de soluciones de biopolímeros por calorimetría diferencial de barrido con modulación de la temperatura. Tesis de licenciatura de Ingeniería en Alimentos. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Cuautitlán Izacalli, México.
- Nitz, M., & Pereira Taranto, O. (2007). Drying of beans in a pulsed fluid bed dryer: Drying kinetics, fluid-dynamic study and comparisons with conventional fluidization. . *Journal of Food Engineering*, 80 (1), 249- 256.
- Peralta, J., Rubiolo, A., & Zorrilla, S. (2009). Design and construction of a hydrofluidization system. . *Journal of Food Engineering*, 90 (3), 358- 364.
- Piñeiro, C., Barros Velázquez, J., & Aubourg, S. (2004). Effects of newer slurry ice systems on the quality of aquatic food products: a comparative review versus flake ice chilling methods. *Trends in Food Science & Technology*, 15 (12), 575- 582.
- Potter, M. C., & Wiggert, D. C. (2004). *Mecánica de Fluido* (3ed.). México D.F.: Thomson Editores.
- Rathore, M., Kapuno, I., & Raymond, R. (2011). *Engineering heat transfer* (2ed.). USA: Laxmil Publications.
- Rodríguez, J. W. (2004). Formulación de una emulsión submicrométrica. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas. Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias. Mérida, Venezuela.
- Sánchez Recarte, I., Torres de María, G., Abril Requena, J., & Casp Vanaclocha, A. (2002). Determinación de las propiedades de un hielo líquido formado a partir de agua y NaCl. *Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos*. Pamplona.
- Sánchez, U. J. (2012). *Máquinas Hidráulicas* . Alicante: Editorial Club Universitario.

- Shawyer, M., & Medina Pizzali, A. F. (2005). *El uso del hielo en pequeñas embarcaciones*. Recuperado el 2013, de FAO: <http://www.fao.org/>
- Solans, C., & Solé, I. (2012). Nano-emulsions: Formation by low-energy methods . *Current Opinion in Colloids & Interface Science*, 17 (5), 246- 254.
- Solans, C., Izquierdo, P., Nolla, J., Azemar, N., & Garcia, M. (2005). Nano- emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* , 10 (3- 4), 102-110.
- Tadhg, B., & Da- Wen, S. (2001). Precooling techniques and applications for horticultural products. *INternational Journal of Refrigeration*, 24 (2), 154- 170.
- Tharwat, T., Izquierdo, P., Esquena, J. & Solan, C. (2004). Formation and Stability of Nano Emulsions. *Advanced in Colloid and Interface Science*, 108 (1), 303- 318.
- The Engineering Tool Box*. (s.f.). Recuperado el Febrero de 2013, de <http://www.engineeringtoolbox.com>
- Truong, Tuyen, Bansal, Nidhi, Sharma, Ranjan, Palmer, Martin, Bhandari, Bhesh. (2014). Effects of emulsion droplet sizes on the crystallisation of milk fat. *Food Chemistry*, 145 (15), 725–735.
- Tsuchida, D., Kang, C., & Okada, M. (2002). Ice formation process by cooling water–oil emulsion. *International Journal of Refrigeration*, 25 (2), 250- 258.
- Van der Sman, R., Voda, A., Van Dalen, G., & Duijster, A. (2013). Ice crystal interspacing in frozen foods. *Journal of Food Engineering*, 116 (2), 622- 626.
- Wang, K., Eisele, M., & Hwang, Y. (2010). Review of secondary loop refrigerant systems. *International Journal of Refrigeration*, 33 (2), 212- 234.
- Youssef, Ziad, Delahaye, Anthony, Huang, Li, Trinquet, François, Fournaisona, Laurence, Pollerberg, Clemens, Doetsch, Christian. (2013). State of the art on phase change material slurries. *Energy Conversion and Management*, 65 (1), 120–132.
- Zhang, P., & Ma, Z. (2012). An overview of fundamental studies and applications of phase change material slurries to secondary loop refrigeration and air conditioning systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (7), 5021- 5058.