

10561



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**“EFECTO DE LA CONGELACIÓN SOBRE EL
COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LA CARNE DE
CERDO EVALUADO POR MDSC”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN FISCOQUÍMICA

(METODOS Y METROLOGIA)

P R E S E N T A:

I. A. ROSALÍA MELÉNDEZ PÉREZ

ASESOR: DR. JOSE LUIS ARJONA ROMAN

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MÉXICO

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

**Con respeto y admiración al Doctor y al Maestro
con cariño al compañero y al padre y,
con todo el amor de mi alma a mi pareja.
José Luis, es un orgullo compartir una vida con alguien que “no eres perfecto
más se acerca a lo que yo simplemente soñé”.
Te amo.**

**Bruno: gracias por iluminar y alegrar mi vida;
por enseñarme que hasta en las cosas
más pequeñas e insignificantes existe algo interesante y bello.
Hijo, te amo profundamente y te digo, es un privilegio ser tu madre.**

**A quien no solamente me ha dado la vida, sino que me ha enseñado y
demostrado como vivirla. Gracias Papí, tu empeño, fortaleza y tenacidad son
un ejemplo. No desesperes. Recuerda que mucho de lo que soy te lo debo a Ti.
Te quiero mucho.**

**Mamí: Cuando pude no quise, y ahora que quiero no puedo.
Te extraño.**

A mi familia que en las buenas y en las malas está conmigo.

Gracias hermanos, cuñados y sobrinos.

A la familia Arjona, simplemente gracias.

A Chayo, Lulú y Alfredo por ser mucho más que amigos, casi mis hermanos.

Luz, con gran reconocimiento a la profesionista, pero más a la amiga.

Marta, Ma. Carmen y Malena: sin ustedes no hubiera sido lo mismo. Gracias.

A los amigos, que afortunadamente son muchos. Gracias por el apoyo y cariño. Especialmente a: Ana del Castillo, Laura Cortazar, Rosa Elena Cortes, Norma Casas, Jaime Flores, Víctor Avalos y Ma. Elena Vargas, entre otros.

A la máxima casa de estudios, la UNAM y en específico a la FES-C, primero por formarme y después permitirme compartir la aventura de formar profesionistas que siempre la dejarán en alto.

A mis sinodales, gracias.

A mis tesisistas y alumnos quienes me han dejado una profunda huella, por su energía y entusiasmo y sobre todo por compartir muchas de sus experiencias.

A Dios, gracias por darme tanto de tantas cosas.

ROSALÍA.

**Quizá la única verdad es que se debe vivir de tal manera
que se desee absolutamente volver a vivir.**

**Aquel a quien el esfuerzo proporcione el sentimiento más elevado, que se
esfuerce,
aquel a quien el hecho de seguir y obedecer le dé ese sentimiento elevado,
que obedezca.**

**Lo importante es que cada quien sepa lo que le da ese sentimiento
y que no retroceda ante nada para conseguirlo.**

Sara Sechovich

INDICE GENERAL

CONTENIDO	PÁG
RESUMEN	i
SUMMARY	iv
INTRODUCCIÓN	1
I. ANTECEDENTES	5
I.1. LA CARNE	6
I.1.1. COMPOSICIÓN ESTRUCTURAL DE LA CARNE	8
I.2. CONGELACIÓN DE ALIMENTOS	14
I.2.1. CAUSAS Y EFECTOS DE LOS DAÑOS ESTRUCTURALES CELULARES EN PRODUCTOS ALIMENTICIOS.	23
I.2.1.1. VARIACIÓN DE VOLUMEN	23
I.2.1.2. CRISTALIZACIÓN EXTRA E INTRA CELULAR	25
I.2.1.3. CRECIMIENTO DE MICROORGANISMOS	27
I.2.1.4. CAMBIOS FISICOQUÍMICOS	27
a) MODELOS DE PREDICCIÓN DE ENTALPÍA	28
b) MODELOS DE PREDICCIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE CALOR ESPECÍFICO O CAPACIDAD CALORÍFICA ESPECÍFICA	30
c) MODELOS DE PREDICCIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA	32
d) MODELOS DE PREDICCIÓN DE DIFUSIVIDAD TÉRMICA	33
e) PUNTO INICIAL DE CONGELACIÓN	35
f) CONTENIDO DE HIELO	36
g) TIEMPOS DE CONGELACIÓN	36
I.2.1.5. RECRISTALIZACIÓN	38
I.3. ANÁLISIS TÉRMICO	42
I.3.1. FUNCIONAMIENTO BÁSICO DEL MDSC 2920.	51
I.3.2. CONCEPTOS IMPORTANTES DENTRO DE LA CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	54
I.3.2.1. FLUJO TOTAL DE CALOR	55
I.3.2.2. DISTRIBUCIÓN DE TRANSICIONES EN EXPERIMENTOS CON MDSC	56
I.3.2.3. TRANSICIÓN VÍTREA	57
I.3.2.4. CAPACIDAD CALORÍFICA	61
I.3.2.5. FLUJO DE CALOR REVERSIBLE	62
I.3.2.6. FLUJO DE CALOR NO REVERSIBLE	63
I.3.2.7. AMPLITUD DE LA MODULACIÓN	63
I.3.2.8. PERIODO DE LA MODULACIÓN	63
I.3.2.9. VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO	64
I.3.2.10. CALIBRACIÓN DE LÍNEA BASE	64

ÍNDICE DE FIGURAS

No.	Título	PAG
1	Sección transversal y estructura de la fibra muscular	7
2	Sección longitudinal de un sarcómero	7
3	Representación esquemática de filamento de miosina	12
4	Representación de la molécula de actina	13
5	Curvas típicas de congelación de agua y de una disolución acuosa (mezcla binaria agua / sacarosa)	21
6	Relación de la entalpía en función a la temperatura	30
7	Comportamiento del C_p en función de la temperatura	32
8	Comportamiento de la conductividad térmica en función de la temperatura	33
9	Comportamiento de la difusividad en función de la temperatura	34
10	Comportamiento de la fracción de agua no congelable en función de la temperatura	37
11	Curva típica de flujo de calor en función a la temperatura	47
12	Diagramas G, V, H y C_p para transición de primer orden	48
13	Diagramas G, V, H y C_p para transición de segundo orden	49
14	Vista transversal de la celda DSC.	51
15	Diagrama para la celda de DSC	53
16	Adición de una señal sinusoidal en la temperatura.	54
17	Diagrama de estado temperatura concentración para disolución acuosa	59
18	Representación de termograma con transición vítrea de sacarosa al 20%	60
19	Comportamiento del flujo de calor reversible con respecto al C_p	62
20	Cuadro metodológico	69
21	Acomodo en congelación con CO_2	70
22	Acomodo en congelación en túnel	70
23	Perfil térmico de congelación con CO_2 en carne de cerdo. Orientación transversal y horizontal a fibras	81
24	Perfil térmico de congelación en túnel de carne de cerdo. Orientación transversal y horizontal a fibras	83
25	Porcentaje de reducción de dimensiones. Calentamiento en parrilla 1 minuto por lado	87
26	Porcentaje de reducción de dimensiones. Calentamiento microondas 1 minuto calentamiento nivel de potencia 5	87
27	Flujo de calor modulado en función a la temperatura para carne congelada y recongelada.	88
28	Flujo de calor modulado en función a la derivada de temperatura modulada "Gráficos de Lissajous", para carne liofilizada congelada con aire.	89
29	Derivada de la temperatura modulada en función a la tiempo para carne liofilizada congelada con aire corte transversal	90
30	Flujo de calor modulado en función a l tiempo para carne liofilizada congelada con aire corte transversal.	90
31	Flujo de calor vs. temperatura en carne en congelación y recongelación a $-20\text{ }^\circ\text{C}$	92

32	Cambio de Cp en función a la temperatura en carne en congelación y recongelación a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	94
33	Cambio de entalpía (puntual) en congelación y recongelación a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	96
34	Cambio de entalpía (puntual) de transición en congelación y recongelación	97
35	Comportamiento de la entropía en congelación recongelación	99
36	Cambio de energía de Gibbs en congelación y recongelación	100
37	Flujo de calor en función a la temperatura en calentamiento de carne tratada a bajas temperaturas	104
38	Cp complejo en función a la temperatura en calentamiento de carne tratada a bajas temperaturas	107
39	Porcentaje de contribución del flujo de calor reversible sobre flujo de calor total	109
40	Comportamiento térmico de carne fresca liofilizada	112
41	Comparación en flujo de calor reversible de carne liofilizada corte transversal congelada por dos métodos	113
42	Comparación en flujo de calor reversible de carne recongelada liofilizada corte transversal y horizontal	115
43	Comparación en flujo de calor total de carne congelada con CO_2 liofilizada en cortes transversal y horizontal	116
	Comparación en flujo de calor total jugos exudados liofilizados de carne congelada con aire, CO_2 y recongelada	117

INDICE DE CUADROS

No.	Título	PAG
1	Composición aproximada de proteínas de tejido conjuntivo	9
2	Composición aproximada de proteínas sarcoplásmicas	10
3	Composición aproximada de proteínas miofibrilares	10
4	Otros compuestos importantes en la carne	14
5	Ejemplo de valores aproximados para el punto de congelación en alimentos	22
6	Clasificación de técnicas en función al tipo de análisis	43
7	Algunas características de calorímetros convencionales	46
8	Separación de las señales relacionadas al flujo de calor	57
9	Ecuaciones de predicción en las zonas de enfriamiento y subenfriamiento en la congelación de carne con CO ₂	82
10	Ecuaciones de predicción en las zonas de enfriamiento y subenfriamiento en la congelación de carne en túnel	83
11	Entalpía puntual en congelación y recongelación	96
12	Entalpía puntual de transición en congelación y recongelación	97
13	Temperaturas de desnaturalización de las principales proteínas de la carne	102
14	Temperaturas de transición importantes en el calentamiento de carne	104
15	Cambios de entalpía para las tres transiciones principales en carne en función al tiempo de almacenamiento	106
16	Valores de Cp (J/g/°C) a temperaturas de transición en el calentamiento de carne	108
17	Temperaturas y ΔH en muestras de carne liofilizadas detectadas en Flujo de calor total	110
18	Temperaturas de transición y cambios de Cp de flujo de calor total en carne liofilizada	111
19	Temperaturas de transición y ΔH para carne con corte transversal congelada por dos métodos y recongelada	113
20	Principales temperaturas de transición y Δ Cp de carne recongelada liofilizada corte transversal y horizontal	114
21	Temperatura y entalpía en carne congelada con CO ₂ liofilizada, cortes transversal y horizontal	117
22	Temperatura y entalpía en carne congelada con aire, CO ₂ y recongelada	118

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar las modificaciones estructurales en muestras de lomo de cerdo, provenientes de machos capados de 6 meses de edad, al ser sometido a congelación por dos métodos diferentes, liofilización posterior y congelación recongelación en un calorímetro diferencial de barrido modulada (MDSC), analizando los cambios fisicoquímicos en comparación a carne fresca en enfriamiento así como, las consecuencias de estos procedimientos en el calentamiento, tanto en carne como en jugos liofilizados.

Con éstas bases, la metodología experimental plantea como principio el efecto de la velocidad de congelación en función a la orientación de fibras en carne por dos métodos diferentes y en una segunda, la evaluación de los perfiles de comportamiento en capacidad calorífica, entalpía y flujo de calor a fin de determinar los cambios en entropía y la energía de Gibbs. En esta etapa se analizaron durante calentamiento de las muestras a velocidad y modulación constantes, los cambios estructurales por desnaturalización de proteínas.

Como resultados importantes del estudio realizado se anota, que los tiempos de congelación en función a la orientación de fibras aplicando aire y CO₂, disminuyen en un 30% en el espesor de 1 cm. para la orientación horizontal, con notable reducción en dimensiones iniciales en la carne congelada con CO₂ al ser sometida a cocción por microondas.

Aplicando la calorimetría diferencial de barrido se observan diferencias en el punto inicial de cristalización entre carne fresca y recongelada (-6.2 y - 11.9 °C), en base a valores de entalpías (182.5 y 154.1 J/g) cambios en los requerimientos energéticos, con valores promedio de Cp en congelación de 2.9857 J/g/°C en el intervalo de temperaturas de - 4 a 7.5. La tendencia de entropía se mantiene constante conforme disminuye la temperatura, con un valor mayor a cero indicando un proceso termodinámicamente irreversible en la congelación y la recongelación con cambios bruscos en el punto inicial de cristalización debido a la formación de estructuras más estables. Durante recongelación, la energía de Gibbs tiende a aumentar, debido a la mayor facilidad de formación de cristales más sencillos con tendencia a la fusión comparado con el comportamiento de las muestras durante la congelación.

Se observan diferencias en el calentamiento de carne sometida a congelación y recongelación, encontrándose un aumento en la entalpía de fusión del orden de 2 y 2.5 veces mayor que en carne fresca, atribuyéndose a la sensibilidad de la estructura modificada por efecto de la aplicación de bajas temperaturas. Las transiciones encontradas representan la temperatura a la cual ocurre la desnaturalización de proteínas como son actina, miosina y proteínas sarcoplásmicas muy similares a las reportadas en la bibliografía especializada.

Estos resultados nos permiten presentar evidencias suficientes para demostrar que durante el procesamiento, el controlar las características de la materia prima como las condiciones del tipo de carne, forma de sacrificio del animal, edad y sexo del mismo, no son suficientes para determinar las características de calidad de un alimento caso en el que de acuerdo al estudio realizado, al variar la forma de congelación, se presentarán modificaciones estructurales y de carácter fisicoquímico y termodinámico que deben ser consideradas en el procesamiento y conservación por almacenamiento a temperaturas de congelación .

SUMMARY

The aim of this paper consists of evaluating the structural modifications in pork loin samples obtained from 6 month old castrated males subjected to freezing by two different methods CO₂ and air and subsequent lyophilization. In other case, applying the Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC), samples of pork loin was subjected to freezing and recrystallization process, analyzing the physicochemical changes in comparison to freezing fresh meat as well as the consequences of these procedures on the heating of both pork meat and lyophilized meat juices.

Based on the above, the experimental methodology firstly suggests initially the freezing rate effect as a function of the orientation of fibers in meat by two different methods and, secondly, proposes the evaluation in a MDSC of the behavior profiles comprising heat capacity, enthalpy and total heat flow in order to determine the changes present in entropy and Gibbs energy. At this, stage, the structural changes due to protein penetration during heating of samples were evaluated.

Important results of this study show that freezing times of one centimeter thick samples frozen by air and CO₂ as a function of the orientation of fibers, are reduced in 30%, in the case of horizontally orientations, showing a remarkable reduction to the initial dimensions of meat frozen by CO₂ put to cooking by microwave.

Applying differential calorimetry are observed differences on the initial point of crystallization between fresh and refrozen meat (-6.2 and -11.9°C). Based on enthalpy values (182.5 and 154.1 J/g), changes of the energetic requirements for crystallization are present, with Cp average values of 2.9857 J/g/°C in freezing at temperatures range from -4 to 7.5°C. The trend of entropy remains constant with a value above zero as the temperature decreases, thus indicating a thermodynamically irreversible freezing and refreezing process with harsh changes at the crystallization initial point, due to the development of more stable structures. Compared to the behavior of frozen samples, the Gibbs energy tends to increase during the refreezing processes due to its greater ability to develop more simple crystals with tendency to fusion.

Differences in heating of meat after freezing and refreezing are observed, showing an increase in the fusion enthalpy that corresponds to a range of 2 – 2.5 times greater than that of fresh meat. This may be attributed to the sensitiveness of the modified structure due to effect of low temperatures. The transitions founded represent the temperature at which the penetration of proteins occurs, such as actin, myosin and sarcoplasmic proteins which are very similar to those reported in specialized bibliography.

These results demonstrate that controlling the characteristics of raw materials during processing -such as conditions related to the variety of meat, slaughtering of the animal, its age and sex- do not provide enough data as to determine the quality features of food, a case in which, according to this study, when variations are introduced in the freezing process, structural, physicochemical and thermodynamical modifications are present, which the factors of variation in process control must be considered in the processing and preservation by storage at low freezing temperatures.

INTRODUCCIÓN

Para la conservación de los alimentos, la aplicación de bajas temperaturas, específicamente la congelación, permite suspender la actividad de los microorganismos, disminuir procesos bioquímicos, químicos y físicos que provocan una reducción gradual de la calidad del alimento; sin embargo, debido al cambio de fase del agua presente en los mismos hacia un estado sólido, se originan algunas modificaciones indeseables en el producto, como son los cambios irreversible en propiedades texturales, en sabor y olor, que se pueden atribuir a daños estructurales, y que dependen del tipo de método empleado para provocar el cambio de fase del agua y de otros factores que están relacionados con la congelación, así como del almacenamiento al cual se somete el producto congelado.

La disminución del deterioro de los alimentos está ampliamente vinculada con:

- 1) los cambios fisicoquímicos, que son la base para establecer las condiciones bajo las cuales el alimento debe ser tratado térmicamente y,
- 2) su relación con las variables de comportamiento termodinámico y las características del proceso que están íntimamente relacionadas con la formación y crecimiento de cristales de hielo y la recongelación por efectos de mal control de temperatura.

En el caso de productos cárnicos, uno de los factores que afectan su calidad es la pérdida de la regulación biológica después de la muerte por los procesos bioquímicos que ocurren cuando se pasa de músculo a carne, es por esto que propiedades como la textura y la apariencia se pueden controlar a partir de diferentes factores: la edad de sacrificio del animal, la crianza, el acondicionamiento, el método de enfriamiento y la estimulación eléctrica, entre otros y que son debidos a la contracción de las proteínas miofibrilares y por los cambios del pH. (Fennema, 2000)

El estudio del efecto de la aplicación de bajas temperaturas generalmente está basado en modelos de carne (tylosa, metilcelulosa, etc.) o en carne de res, determinándose que entre los atributos de calidad que se deterioran se encuentran la suavidad y la jugosidad, debida a cambios bioquímicos y que generalmente pueden ser evaluados durante la descongelación y/o cocción de la carne.

Desde el punto de vista térmico, la carne también ha sido estudiada con modelos como los antes mencionados, un ejemplo de esto es el trabajo realizado por Scott 1992 en el cual se establece que las propiedades térmicas varían con la temperatura, sin embargo, en este caso el material no se estudió cerca del punto inicial de congelación donde los cambios en las propiedades son más evidentes, se supuso que las propiedades térmicas disminuyen conforme disminuye la temperatura. Dichas propiedades se calcularon a partir de los porcentajes de agua, hielo y sólido a una temperatura dada.

En cuanto a la aplicación de modelos cinéticos, Mallikarjunam y Mittal 1994, han establecido cambios en el pH y calidad de carne de res (dureza o suavidad, color y jugosidad); cambios en entropía y entalpía de activación de los índices de calidad, a velocidades de congelación de 5 °C/min pero solamente en almacenamiento de 1.5 a 24 hrs. después de muerto el animal y no como un estudio del efecto de la congelación de la carne. Se analiza el efecto sobre las propiedades durante la cocción.

Carrington y colaboradores 1996 analizaron disoluciones de fructuosa al 30% con y sin CMC (carboximetil celulosa) como modelos, que fueron congeladas rápidamente por criogenia o lentamente por aire, examinándose por microscopio electrónico el crecimiento de cristales y mediante DSC los cambios en las temperaturas de transición vítrea. Las muestras congeladas rápidamente se almacenaron a -75 y -25 °C mostrándose recristalización con un aumento 20 veces mayor al tamaño de cristal original, a diferencia de las muestras que se congelaron lentamente que produjeron cristales más grandes pero con menor porcentaje de recristalización durante el almacenamiento.

Se han estudiado productos cárnicos en función a la aplicación de la DSC (Findlay y Barbut 1990, Tomislav *et al* 1987, Kijowski y Mast 1988, Karmas y DiMarco 1970, Carrington *et al* 1996, Delcourt *et al* 1997, Chen 1985, entre otros) y también el estudio de los cambios microestructurales de la carne por microscopía electrónica y por microfotografía (Hershko, *et al* 1996, Martino y Zaritzky 1988, Bevilacqua y Zaritzky 1982, etc.).

Existen también estudios de los cambios fisicoquímicos en carne y otros productos como son: Cox 1987, Kirk 1996, Chen 1985-1, Chen 1985-2, Heldman 1982, Heldman 1983, Ried 1983, Rockland y Stewart 1981, entre otros pero solamente en relación al comportamiento antes y después de la congelación, por ende el presente trabajo se enfoca hacia el establecimiento de las evidencias que permitan determinar que existen modificaciones en el comportamiento de la capacidad calorífica, entalpía, entropía y energía de Gibbs en la congelación y recongelación de lomo de cerdo, así como determinar el tipo de modificaciones estructurales, determinadas por las modificaciones en las temperaturas de desnaturalización de proteínas al ser calentadas las muestras sometidas a tratamientos térmicos a bajas temperaturas y, establecer finalmente que estas modificaciones pueden apreciarse en carnes y jugos liofilizados, todo esto a través de la aplicación de la técnica analítica como es la MDSC.

I. ANTECEDENTES

I.1. LA CARNE.

Desde una perspectiva práctica se entiende por carne a todas las partes de los animales de sangre caliente, propias para consumo humano. La masa muscular de los animales de sangre caliente es la fibra muscular, todo músculo o parte comestible del animal que se encuentre en condiciones sanitarias aptas para el consumo humano. Desde el aspecto bioquímico se le define como la fibra muscular estriada de los animales de abasto, caza, pesca y desde un enfoque legal, la Secretaría de Salud la define como la estructura compuesta por fibra muscular estriada, acompañada o no de tejido conjuntivo elástico, grasa, fibras nerviosas, vasos linfáticos y sanguíneos de las especies animales autorizadas para consumo humano. (Mendoza y Pacheco, 1998)

Una fibra muscular está constituida por muchísimas miofibrillas paralelas, de aproximadamente $1\mu\text{m}$ de diámetro, englobadas en un citoplasma, llamado sarcoplasma que contiene núcleos y mitocondria; así como varios compuestos solubles, especialmente ATP, creatina, mioglobina, enzimas glucolíticas, glucógeno, etc.

La fibra (diámetro de 10 a $100\mu\text{m}$; longitud hasta de 35cm) está rodeada de una membrana, el sarcolema, que recibe los estímulos nerviosos y cuya despolarización origina la contracción, como puede verse en la figura 1. A su vez cada miofibrilla está rodeada por un entorno rico en iones Ca^{++} , el retículo sarcoplasmático y por conductos que comunican con el sarcolema. Estos tejidos participan en la transmisión de los impulsos nerviosos e intercambios iónicos. (Cheftel y Cheftel, 1976)

Por su parte, la miofibrilla (figura 2), se compone de filamentos paralelos, alternativamente gruesos y delgados, de miosina y actina, respectivamente; es la disposición de estos filamentos la que confiere a la miofibrilla su aspecto estriado; en el microscopio se delimitan de forma visible las zonas oscuras (banda A) y claras (banda I)

En las figuras 1 y 2 se esquematiza la sección longitudinal y transversal de un elemento de miofibrilla o sarcómero, tal como se pudo deducir de los espectros de difracción de rayos X, de las imágenes logradas con microscopio electrónico, gracias a la disolución de algunos de sus componentes proteicos. (Cheftel y Cheftel, 1976)

figura 1. SECCIÓN TRANSVERSAL Y ESTRUCTURA DE LA FIBRA MUSCULAR.

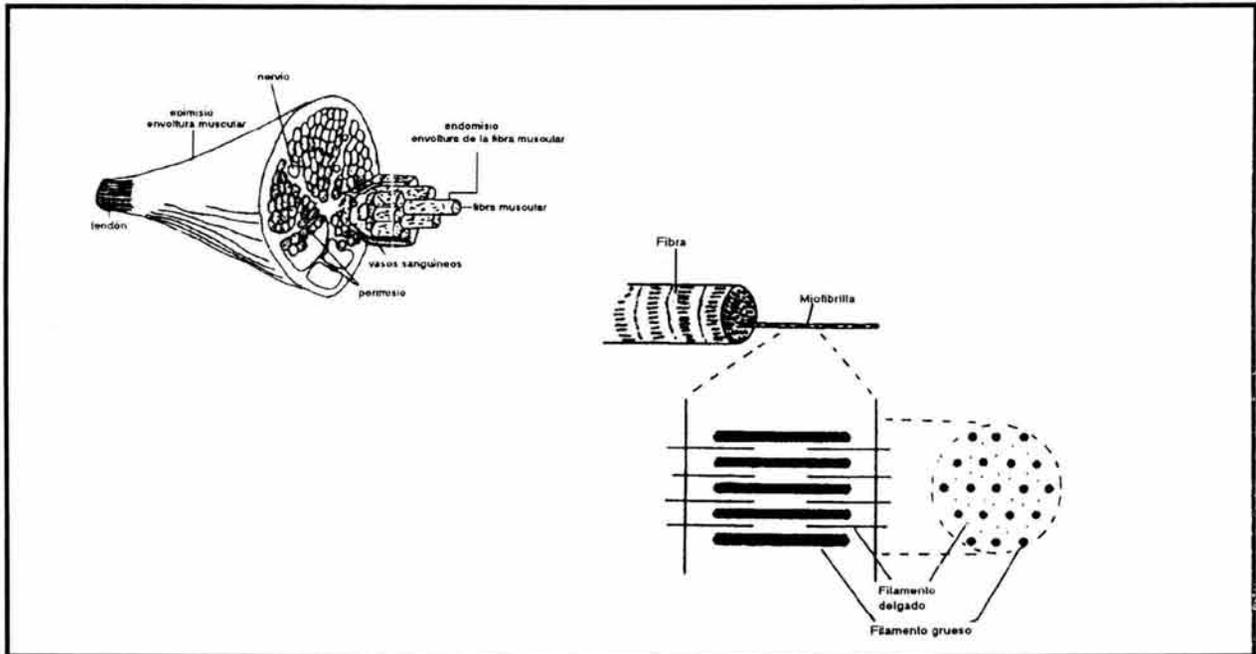
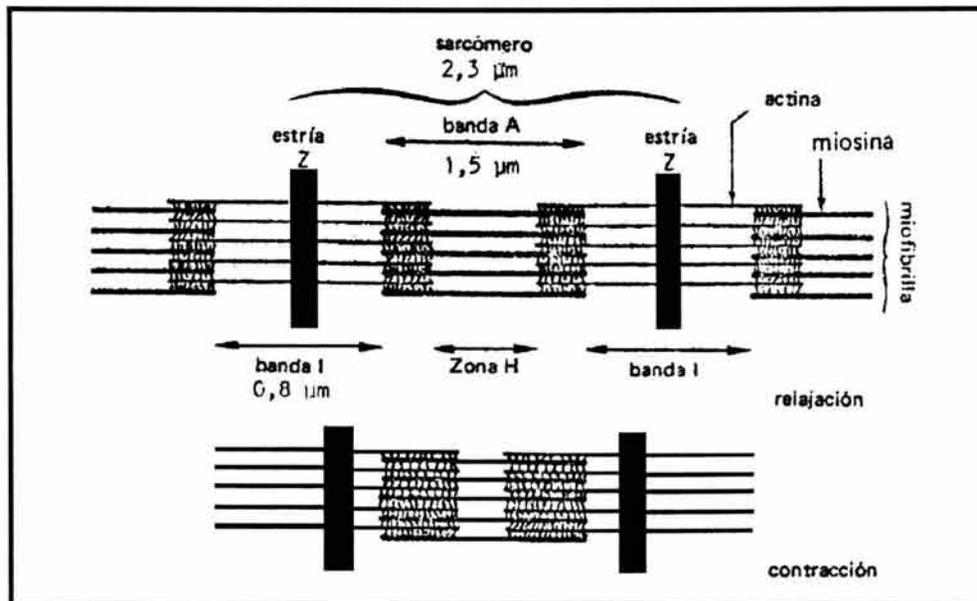


figura 2. SECCIÓN LONGITUDINAL DE UN SARCÓMERO.



1.1.1. COMPOSICIÓN ESTRUCTURAL DE LA CARNE.

El músculo estriado se compone de fibras microscópicas largas y tubulares cuyas membranas están formadas de albúmina. Éstas engloban el jugo muscular en el que se halla a su vez una disolución de albúmina y materia extractiva (sarcoplasma) formando el haz muscular o fascículo en cuya intersección se alojan tejidos grasos, nervios, tendones y vasos sanguíneos. Las fibras pueden ser rojas y blancas, el color rojo se debe principalmente a la mioglobina, proteína conjugada.

Según su origen, las proteínas del músculo se clasifican en sarcoplásmicas, miofibrilares y del tejido conectivo, de las cuales la mioglobina, la actina-miosina y el colágeno, entre otras, son las más importantes en relación a la estructura y calidad de la carne, así como para su transformación industrial. (Mendoza *et al*, 1998)

La distribución porcentual de los principales constituyentes proteicos del músculo es la siguiente (Cheftel y Cheftel, 1976)

- Proteínas del tejido conjuntivo (Colágeno, elastina, etc.): 10 a 15%.
- Proteínas sarcoplasmáticas (Enzimas glicolíticas, mioglobulina, etc.): 25 al 30%
- Proteínas miofibrilares (de las cuales son: 54% miosina y 27% actina): 50%

PROTEÍNAS DEL TEJIDO CONJUNTIVO (DEL ESTROMA).

Son las proteínas más resistentes desde el punto de vista químico y juegan un papel muy importante sobre la textura y la calidad de la carne. (Findalay y Barbui, 1990)

Dentro de estas proteínas se encuentran el colágeno, la elastina, etc. que pueden verse en el cuadro 1, en composición aproximada del músculo de mamíferos (porcentaje del peso fresco).

El colágeno se encuentra en la piel y huesos. éste mantiene unidas las fibras musculares; además contiene un 33% de glicina, 12% de prolina, 11% de alanina y 10% de hidroxiprolina; (Badui, 1993). Es una hélice triple y compacta de unos 280nm de longitud y de 1.5nm de diámetro; con un peso molecular de 285 000 g mol⁻¹, formado por tres

cadenas polipeptídicas, con más de 1000 aminoácidos cada una. (Flores y Bermell, 1988)
 Es una proteína muy termolábil. Cuando se somete a temperaturas superiores de 60°C o con tratamientos térmicos prolongados, se transforma en gelatina soluble en agua. El calentamiento en agua origina la disociación de las fibrillas y la dislocación de la triple hélice. (Cheftel y Cheftel, 1976, Flores y Bermell, 1988)

cuadro 1. COMPOSICIÓN APROXIMADA DE PROTEÍNAS DE TEJIDO CONJUNTIVO.

Proteínas del estroma	3.0%
Colágeno y reticulina	1.5
elastina	0.1
Otras proteínas insolubles	1.4

(Forrest, 1979)

El segundo componente del tejido conjuntivo es la elastina; abunda especialmente en las paredes de las arterias y en los ligamentos de las vértebras; Es muy resistente a los agentes capaces de romper los enlaces hidrógeno: insensible a la acción de la tripsina, quimotripsina y pepsina, pero es hidrolizable por la acción de enzimas del tipo de la papaína y la elastasa pancreática. (Cheftel y Cheftel, 1976)

PROTEÍNAS SARCOPLÁSMICAS.

Aunque no juegan un papel muy importante en la estructura de la carne, tienen impacto sobre la ternura y la capacidad de retención de agua. Dentro de estas proteínas se encuentran, en composición aproximada del músculo de mamíferos (porcentaje del peso fresco) las que se presentan en el cuadro 2.

Las proteínas sarcoplásmicas se extraen fácilmente con agua o con soluciones tampones de poca fuerza iónica (0.15 o menos). Sin embargo las proteínas más fibrosas de las miofibrilares necesitan para su extracción tampones de fuerza iónica media o alta. Entre las proteínas sarcoplásmicas se incluyen la mioglobina, la hemoglobina y las enzimas asociadas a la glucólisis, al ciclo del ácido cítrico y a la cadena transportadora de electrones. Aunque las enzimas del ciclo del ácido cítrico de la cadena transportadora de

electrones forman parte de las mitocondrias se extraen fácilmente junto con las que se encuentran directamente en el sarcoplasma. (Forrest, 1979)

cuadro 2. COMPOSICIÓN APROXIMADA DE PROTEÍNAS SARCOPLÁSMICAS.

Proteínas sarcoplásmicas	6.0%
Enzimas solubles sarcoplásmicas y mitocondriales	5.5
mioglobina	0.3
hemoglobina	0.1
Citocromos y flavoproteínas	0.1

(Forrest,

1979)

Las proteínas solubles del sarcoplasma son mezclas de enzimas y son básicas en el transporte molecular, entre ellas también se encuentran la aldosa, enolasa, creatin cinasa y la lactodehidrogenasa ; son similares en tamaño y solubilidad (PM 35 000 a 41 000 g mol⁻¹) y se supone responden en forma similar al calentamiento. Hay evidencias de que tienen transición térmica en el intervalo de 65 a 68 °C. (Findalay y Barbui, 1990)

PROTEÍNAS MIOFIBRILARES.

Dentro de estas proteínas se encuentran, en composición aproximada del músculo de mamíferos (porcentaje del peso fresco) las mencionadas en el cuadro 3 :

cuadro 3. COMPOSICIÓN APROXIMADA DE PROTEÍNAS MIOFIBRILARES.

Proteínas miofibrilares	9.5%
Miosina	5.0
Actina	2.0
Tropomiosina	0.8
Tropinina	0.8
Proteína M	0.4
Proteína C	0.2
Actinina - α	0.2
Actinina - β	0.1

(Forrest, 1979)

- **MIOSINA.**

La miosina es la más abundante de las proteínas miofibrilares, su identidad fue un tanto confusa durante casi 100 años hasta que se le dio el nombre en 1859 a una sustancia obtenida del jugo del prensado del músculo, la cual forma geles. (Bailey, 1954)

Es una molécula altamente asimétrica, la relación de longitud al diámetro es aproximadamente 100 a 1. Debido a su alto contenido de ácido glutámico, aspártico y a los aminoácidos dibásico, es una molécula altamente cargada y tiene una fuerte afinidad por los iones calcio y magnesio. (Lawrie, 1988)

La molécula de miosina, de un peso molecular de unos 500,000 (g mol^{-1}) está constituida por dos cadenas proteicas, enrolladas entre sí, que presentan sobre todo hacia una de sus extremidades, varias zonas en α hélice y en la otra extremidad varios grupos -SH; esta parte, la más voluminosa de la molécula de miosina, es la que actúa en relación con la actina y posee la muy importante característica de una actividad ATPásica.

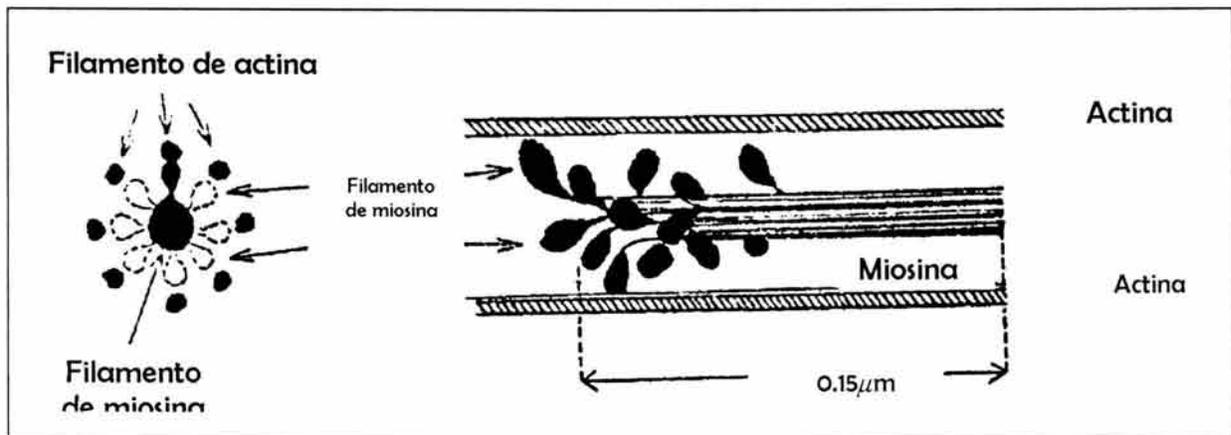
Un filamento de miosina mide alrededor de 10nm de diámetro y unos 1.5 μm de longitud (figura 3); está constituido por un fascículo, de una veintena de moléculas, desplazadas la una con relación a la otra unos 6nm, de tal forma que sus extremidades voluminosas forman proyecciones o "dedos" todos dispuestos en espiral; en torno del haz, estos "dedos" oscilantes son los que realizan la contracción del músculo se "enganchan en los puntos activos de los filamentos de actina, estirandolos a una cierta distancia (unos 10nm), los sueltan, vuelven a su posición original, se enganchan en otro punto de filamento de actina, los estiran de nuevo por medio de una "muesca" y así sucesivamente. La rapidez de contracción muscular implica que un "dedo" realiza de 50 a 100 tracciones por segundo, lo que es compatible con la velocidad de acción ATPásica de la miosina; es la hidrólisis de ATP la que suministra la energía necesaria para realizar la contracción muscular. (Cheftel y Cheftel, 1976)

- **ACTINA.**

La actina se encuentra en dos formas: una globular, G-actina, de peso molecular de 50 a 60 000 g mol⁻¹; contiene un mol de ATP y Ca²⁺ (o Mg²⁺) por mol de G-actina. La representación de la molécula de actina se visualiza en la figura 4.

La separación del ATP y Ca²⁺ (con agentes quelantes como el ácido etilendiaminotetraacético) conduce a la inactivación y dimerización pero no tiene lugar para una posterior agregación. Si la G-actina “activa” se expone a un medio salino de concentración 0.1 M en Mg²⁺ se polimeriza muy rápidamente a F-actina; durante el proceso, el ATP se hidroliza a ADP + P_i. Como el ADP en la F-actina no se intercambia fácilmente con ATP, no cabe considerar a la F-actina como una enzima ATPasa.

figura 3. REPRESENTACIÓN ESQUEMATICA DE FILAMENTO DE MIOSINA.

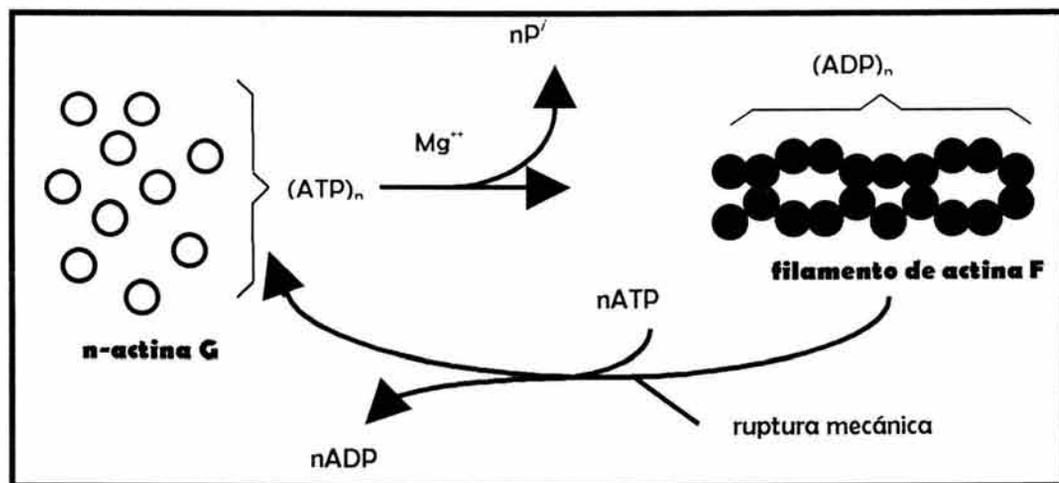


Por sonicación u otros medios de ruptura mecánica en presencia de ATP la reacción puede revertirse para dar G-actina-ATP + ADP a partir de F-actina-ADP + ATP y, bajo estas condiciones artificiales, la F-actina puede considerarse como una ATPasa.

No está claro que sea necesaria la hidrólisis del ATP para la polimerización de la G-actina a F-actina; con G-actina-ADP producida artificialmente aún tiene lugar la polimerización. Por otro lado, la estructura de la F-actina parece estar mejor descrita por una disposición doble helicoidal de moléculas de G-actina con 13 ó 15 subunidades por paso de hélice. (Meléndez y González, 1979)

La F-actina resulta de la polimerización de la primera en filamentos constituidos en dos cadenas enrolladas, en doble hélice y que comprenden cada una de 300 a 400 monómeros, todos orientados en el mismo sentido. Estos filamentos cuyo diámetro es de unos 5nm y longitud 2 μ m, también incluyen otras proteínas, dispuestas a lo largo de la hélice de F-actina, especialmente la tropomiosina, la troponina y la α -actina; las dos primeras son sensibles a los iones Ca^{++} y por esto participan en el inicio de la contracción; la última interviene en la unión entre el filamento de actina y la línea Z. (Meléndez y González de Buitargo, 1979)

figura 4. REPRESENTACIÓN DE LA MOLÉCULA DE ACTINA.



Es importante resaltar que existe una mayor cantidad de compuestos en la carne, como puede verse en el cuadro 4 y que son importantes, no solamente desde el punto de vista fisiológico sino por que ellos contribuyen también en el comportamiento de la textura en la carne.

Dentro de los intermediarios y productos del metabolismo celular tenemos al ácido láctico, cítrico, fumarico, succínico, etc; y dentro de otros compuestos inorgánicos a: magnesio, calcio, hierro, cobalto, cobre, zinc, níquel, manganeso, etc, todos ellos elementos y sustancias que contribuyen al metabolismo de la carne y/o al cambio del músculo animal a carne. (Forrest, 1979)

I . 2 . CONGELACIÓN DE ALIMENTOS.

Se diferencia la refrigeración de la congelación en función a que la primera es un proceso de remoción de calor sensible, con una consecuente disminución de la temperatura, a valores superiores de los 0 °C, por otra parte, la congelación se basa en la cristalización del agua líquida, en donde el calor que es retirado es calor latente, hasta su transformación al estado sólido o de cristalización en forma de hielo de la fracción de agua "congelable" contenida en un alimento y, que ocurre a temperaturas inferiores a los 0 °C. (Ried, 1993)

cuadro 4. OTROS COMPUESTOS IMPORTANTES EN LA CARNE.

COMPONENTE	%	COMPONENTE	%
agua	75	Carbohidratos; y otras sustancias; no nitrogenadas;	1.0
lípidos;	3.0	Glucógeno	0.8
Lípidos neutros	1.0	Glucosa	0.1
Fosfolípidos	1.0	Intermediarios y productos del metabolismo celular	0.1
Cerebrósidos	0.5	Componentes; inorgánicos;	1.0
colesterol	0.5	Potasio	0.3
Sustancias; nitrogenadas; no protéicas;	1.5	Fosforo total	0.2
Creatina y creatín fosfato	0.5	Azufre	0.2
Nucleótidos (ATP, ADP, etc)	0.3	Cloro	0.1
Aminoácidos libres	0.3	Sodio	0.1
Péptidos (anserina, carosina)	0.3	otros	0.1
Otras sustancias no protéicas (creatinina, urea, IMP, NAD, NADP)	0.1		

(Forrest,

1979)

ATP	Adenosíntrifosfato
ADP	Adenosindifosfato
IMP	Inosinmonofosfato
NAD	Nicosin-adenin-dinucleótido
NADP	Nicotin-adenin-dinucleótido-fosfato

La solidificación ocurre cuando los componentes, ya sean iones, átomos o moléculas se ordenan en posiciones fijas y regulares y, donde el movimiento de estos componentes es generalmente oscilatorio. La solidificación del agua, está en función al ordenamiento general o de largo alcance de los átomos y del arreglo atómico, ya que los átomos forman un patrón reticular repetitivo. Este patrón reticular o de látice, es el conjunto de puntos o nodos, que siguen el patrón regular, según el ordenamiento particular de los átomos que rodean al centro de nucleación que es de corto alcance, y es diferente en cada material por la forma y dimensiones que dependen del tamaño de los átomos y del tipo de enlace interatómico, por lo tanto la estructura cristalina de un material se refiere al tamaño, forma y ordenamiento atómico dentro de la red. (Murakami, 1988)

Cuando se pasa de estado líquido a sólido, es porque se enfría el líquido a una temperatura inferior a la de solidificación, pero ésta solidificación requiere de dos pasos: la nucleación y el crecimiento de los cristales.

La nucleación es el inicio de la cristalización, y es cuando una pequeña partícula sólida se forma dentro del líquido. En el caso del agua pura, comienza la formación de núcleos en un intervalo de temperatura de 0 a -10°C para el caso de nucleación homogénea, pero a -40°C , se lleva a cabo la nucleación heterogénea, y en el caso de los alimentos, el abatimiento del punto inicial de congelación estará por lo tanto en función a la actividad de agua (a_w) de cada alimento. (Chen, 1987)

Nucleación homogénea: Cuando el agua se enfría por debajo de su temperatura de solidificación en equilibrio, hay una mayor probabilidad de que los átomos se reúnan para formar un embrión de radio mayor que el radio crítico (r^*), por lo tanto, hay una mayor diferencia de energía libre volumétrica, entre el líquido y el sólido, la cual reduce el tamaño crítico del núcleo. Ocurre cuando el subenfriamiento se hace lo suficientemente grande para permitir que el embrión exceda del tamaño crítico. La tensión superficial no cambia apreciablemente con la temperatura.

Nucleación heterogénea: Es debida a las "impurezas" y se obtiene un radio de curvatura mayor que el r^* con muy poca superficie entre el sólido y el líquido. Se

necesitan solo unos cuantos átomos para producir una partícula sólida con el radio requerido y, en consecuencia se necesita menor subenfriamiento para lograr el tamaño crítico. Algunos materiales presentan mejor comportamiento al presentarse este tipo de nucleación, reportándose diámetros de cristal de 100 μm para estado nativo y como el tamaño del núcleo es bastante grande, este produce la congelación cercana a la temperatura de equilibrio.

En la congelación del agua, ocurre la sobrefusión de moléculas pequeñísimas o agregados cristalinos de moléculas de agua que están en estado dinámico (formación rápida seguida de una destrucción), una vez sobrepasado el tamaño crítico el cristal será estable y podrá servir de germen al crecimiento cristalino. El tamaño crítico depende de la temperatura y resulta favorecida por la presencia de cristales de sales insolubles. En el caso de alimentos es una nucleación heterogénea, por lo tanto la sobre fusión muy pocas veces se da, ocurre a 0°C en agua pura y se dice que es al 100% cuando se está a -41°C .

Cuando se tienen más de 300 núcleos o moléculas cristalinas nativas, se puede presentar el crecimiento de los cristales. (Ried, 1983)

Crecimiento de cristales: cuando los átomos del líquido se unen al sólido diminuto hasta que se solidifique el líquido, Este crecimiento de cristales es posible después de que sucede la nucleación, que requiere de un enfriamiento severo, para tener núcleos estables.

El crecimiento de los cristales está controlado por la forma y dirección de la remoción del calor en el sistema, liberándose calor específico del líquido y el calor latente de fusión. En este punto se destaca que la viscosidad de la disolución va aumentando, que tiene gran influencia la conductividad térmica de la misma solución, al igual que la concentración de componentes, para dar lugar al crecimiento de los cristales, a su forma y principalmente al tamaño y estructura del mismo, que repercutirán con las características de calidad del producto.

Este crecimiento se debe a que las moléculas de agua emigran hacia el medio y terminan agregándose a un germen existente, y la velocidad de crecimiento de cristales

depende de la velocidad de eliminación de calor. En el caso de alimentos sustancias en disolución retardan el crecimiento de cristales de hielo.

La dimensión de los cristales de hielo al final de la congelación depende del número de núcleos formados, y estos a su vez de la temperatura; a baja temperatura la nucleación es rápida dándose lugar a cristales de tamaño pequeño; de la misma forma la temperatura y la velocidad de congelación darán la forma de los cristales, una congelación rápida formará cristales redondeados.

Con frecuencia, aun para una misma temperatura de congelación, la cristalización resulta muy diferente de un tejido a otro: estas diferencias se deben al menos en parte a las variaciones del grado de movilidad del agua en los diversos tejidos.

En el caso del agua pura, después de la nucleación ocurre la formación de cristales de hielo y se libera calor; la temperatura sube a 0°C y permanece constante durante toda la duración de la cristalización; cuando toda el agua se transformó en hielo, se reinicia el descenso de temperatura más rápidamente que al principio por que el calor específico del hielo es menor (C_p del agua pura: $1\text{ cal/g }^{\circ}\text{C}$, calor latente de fusión del hielo 79.9 cal/g ; C_p del hielo a 0°C $0.49\text{ cal/g }^{\circ}\text{C}$).

En el caso de disoluciones diluidas, la temperatura del comienzo de la congelación es inferior a 0°C , este descenso es inversamente proporcional a la fracción molar del agua en la solución (ley de Raoult), originándose cristales de hielo "puro" y la concentración de la solución aumenta y prosigue el descenso de la temperatura, cuando la sustancia en solución en la fase líquida alcanza el punto de saturación, se produce una cristalización simultánea de hielo y la sustancia. Entonces la mezcla que cristaliza presenta una concentración constante, llamada eutéctica, a la temperatura final de congelación.

Desde el punto de vista termodinámico, aunque sabemos que la congelación es considerada como un cambio de fase sin cambio en composición, similar a lo que podría ocurrir en la evaporación del agua, tiende a tener condiciones de temperatura y presión constantes y a desplazarse hacia valores menores de la función de Gibbs. Esto puede explicarse al retomar al agua como una sustancia pura, donde la función molar de Gibbs es la misma que el potencial químico (μ), de forma que la tendencia de cambio es en

dirección de la disminución de μ , adquiriéndose un mayor orden molecular con la consecuente disminución de la entropía (S) en el sistema y aumentando de esta en el universo como una consecuencia del calor liberado, por lo tanto, puede considerarse que la energía de Gibbs y μ , no son otra cosa que la S_{Total} encubierta.

En este sentido, si un sólido tiene un μ menor que su correspondiente líquido, entonces el sólido es estable en condiciones de temperatura y presión determinados y, el líquido tiene la tendencia natural a congelarse.

Como sabemos que existe una relación entre μ y la temperatura $(\partial\mu/\partial T)_P = -S_m$ esto implica que a medida que disminuye la temperatura el μ de una sustancia pura aumenta y la pendiente (al graficar μ vs. T) será más pronunciada para un líquido que para el sólido correspondiente, implicando que la fase con menor valor de μ a una temperatura determinada es más estable a una dicha temperatura. Por lo tanto, la temperatura a la que a una determinada presión coexisten en equilibrio el líquido y el sólido (es decir tienen un mismo μ) es determinada como la temperatura de congelación.

Existe también una relación entre μ y el cambio de presión a temperatura constante, $(\partial\mu/\partial P)_T = V_m$ implicando que un aumento en la presión eleva el μ de una sustancia pura pero que este aumento es mucho mayor para gases que para líquidos o sólidos, y que reordenando nos lleva a la ecuación de Clapeyron, representando los cambios de S_m y de V_m al ocurrir la transición $(dP/dT) = \Delta S_m / \Delta V_m$.

En el caso de mezclas, como es el caso hipotético de los alimentos, tienen mayor importancia las funciones molares parciales ya que dependen éstas dependen de la composición y la cantidad de cada una de las sustancias que componen la mezcla; por lo tanto la función molar parcial de Giba estará definida como el potencial químico:

$$\mu_A = (\partial G / \partial n_A)_{P, T, n_B} \cdot$$

De esta forma podemos establecer que al existir un número de partículas de soluto presentes en el agua pura, el PIC como propiedad coligativa, se relaciona directamente con una reducción del μ del disolvente puro a consecuencia de la presencia de solutos.

Este descenso no se debe a la energía de interacción de las partículas de soluto y disolvente, debido a que se produce incluso en disoluciones ideales (con H de mezcla = 0), si no es un efecto en la S . El mayor desorden de la disolución retarda su tendencia a congelar, por lo que debe alcanzarse una temperatura menor antes de conseguir el equilibrio entre el sólido y la disolución. Por lo tanto se produce un descenso en el punto de congelación. (Atkins, 1991)

El análisis del comportamiento durante la congelación de la fase acuosa de tejidos animales y vegetales es compleja por que se tienen disoluciones relativamente diluidas y de un gran número de solutos; es complejo debido a que los equilibrios sólido-líquido solo se establecen muy lentamente y pueden persistir mucho tiempo equilibrios meta estables, sobre todo si la congelación es muy rápida, por otro lado los puntos eutécticos correspondientes a cada una de las especies químicas en solución pueden estar modificados por la presencia de otros solutos y puede presentarse la transición vítrea que es menor que la temperatura eutéctica y que en muy pocas ocasiones se llega a ella por el supuesto costo en la producción del frío, pero que genera grandes beneficios en el producto final.

Como se sabe, el agua juega un papel muy importante en la estabilidad de los alimentos, ya que actúa como disolvente en reacciones químicas, enzimáticas y microbiológicas, ya que actúa principalmente en la forma de nucleación durante la congelación, la cantidad de energía requerida para poder formar estos núcleos, la temperatura a la cual se forman y, en forma indirecta en el tamaño y forma de los cristales de hielo que se produzcan, ésta a su vez se relaciona con el punto inicial de congelación que se ve afectado por las sustancias que se encuentran disueltas en el agua que contiene el alimento principalmente el contenido de proteínas, carbohidratos, grasas y sales. (Kessler, 1981)

En la congelación, la solidificación ocurre cuando los componentes, ya sean iones, átomos o moléculas se ordenan en posiciones fijas y regulares y, donde el movimiento de estos componentes es generalmente el oscilatorio. La solidificación del agua, está en función al ordenamiento general o de largo alcance de los átomos y del arreglo atómico, ya que los átomos forman un patrón reticular repetitivo. Este patrón reticular o de látice, es el

conjunto de puntos o nodos, que siguen el patrón regular, según el ordenamiento particular de los átomos que rodean al núcleo que es de corto alcance, y es diferente en cada material por la forma y dimensiones que dependen del tamaño de los átomos y del tipo de enlace interatómico, por lo tanto la estructura cristalina de un material se refiere al tamaño, forma y ordenamiento atómico dentro de la red. (Murakami, 1988)

El crecimiento de una partícula sólida muy pequeña, da un embrión o núcleo y requiere de un incremento de la energía libre de la mezcla. Si el embrión no alcanza un tamaño crítico en un tiempo dado, en lugar de crecer se vuelve a fundir, causando decremento en la energía libre y por lo tanto se regresa al estado líquido, pero éste líquido estará subenfriado (temperatura de solidificación en equilibrio con la temperatura real del líquido). No ha ocurrido nucleación. y por lo tanto no se realiza el crecimiento de cristales aunque la temperatura esté por debajo de la temperatura de solidificación en equilibrio. (Courbon, 1968)

Cuando el embrión crece hasta formar una partícula sólida grande, la energía libre disminuye. El sólido es estable, y ha ocurrido la nucleación y esta se da cuando un número suficiente de átomos se agrupa espontáneamente para producir un sólido con un radio mayor que el radio crítico correspondiente al máximo en la curva de energía libre total en función a la temperatura.

En lo que se refiere al proceso o a la operación de eliminación de calor por descenso de temperatura, existen varias alternativas por las cuales se propicia esta disminución, por ejemplo, la refrigeración, puede llevarse a cabo con distintos procedimientos como: aplicación de hielo o por convección de aire; en el caso de la congelación, puede ser llevada a cabo por la aplicación de aire por contacto, por aspersión, por inmersión, etc. que desde el punto de vista térmico, son operaciones regidas por la transferencia térmica, esencialmente por conducción y convección, y que propiciarán una pérdida de calor principalmente por:

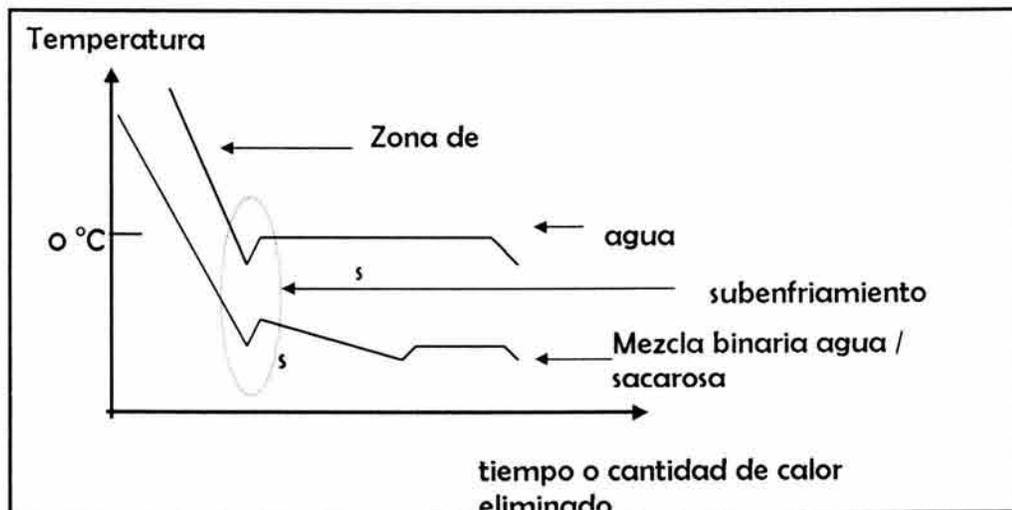
- 1- el gradiente inicial de temperatura
- 2- el área superficial para el contacto medio-interfase sólida
- 3- el coeficiente de transferencia de calor

- 4- las propiedades termofísicas del medio enfriante
- 5- la morfología, estructura, composición y masa del material a enfriar
- 6- las propiedades termofísicas de los productos.

La figura 5, representa una curva característica de congelación de agua, contra una del comportamiento en congelación de una mezcla binaria, en donde se puede observar que hay un subenfriamiento debido a la nucleación, ocurriendo un crecimiento dendrítico. Sin embargo, el calor latente es absorbido por el líquido subenfriado, elevando su temperatura hasta la de solidificación.

En el caso del agua pura, después de la nucleación ocurre la formación de cristales de hielo y se libera calor; la temperatura se incrementa a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y permanece constante durante toda la cristalización; cuando toda el agua se transformó en hielo, se reinicia el decremento de temperatura más rápidamente que al principio por que el calor específico del hielo es menor (C_p del agua pura: $1\text{ cal/g }^{\circ}\text{C}$, calor latente de fusión del hielo 79.9 cal/g ; C_p del hielo a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ $0.49\text{ cal/g }^{\circ}\text{C}$).

figura 5. CURVAS TÍPICAS DE CONGELACIÓN DE AGUA Y DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA (MEZCLA BINARIA AGUA / SACAROSA).



En el caso de disoluciones diluidas, la temperatura al inicio de la congelación es inferior a 0°C, este descenso es proporcional a la fracción molar del agua en la solución, originándose cristales de hielo “puro” y la concentración de la solución aumenta y prosigue el descenso de la temperatura, cuando la sustancia en solución en la fase líquida alcanza el punto de saturación, se produce una cristalización simultánea de hielo y la sustancia. Entonces la mezcla que cristaliza presenta una concentración constante, llamada eutéctica, que determina la temperatura final de congelación.

El PIC del agua, es regido por un cambio de fase en el agua (que cede tanto calor latente como calor sensible) que contiene el alimento y principalmente por la a_w (relación entre la presión de vapor ejercida por el alimento y la presión de vapor saturado de agua a la misma temperatura). En el caso de productos congelados, el hielo es el que ejerce una presión de vapor que depende solamente de su temperatura, por lo tanto esta a_w es la relación de la presión de vapor del hielo (o de la solución) entre la presión de vapor saturado del agua. En el cuadro 5 se presentan ejemplos de valores aproximados de puntos de congelación en alimentos.

cuadro No. 5 EJEMPLO DE VALORES APROXIMADOS PARA EL PUNTO DE CONGELACIÓN EN ALIMENTOS.

PRODUCTO	PUNTO DE CONGELACIÓN
vegetales	- 0.8 a - 2.8 °C
frutas	- 0.9 a - 2.7 °C
carne	- 1.7 a - 2.2 °C
leche	- 0.5 °C

(Lewis, 1993)

El análisis del comportamiento durante la congelación de la fase acuosa de tejidos animales y vegetales es compleja por que se tienen soluciones relativamente diluidas y de un gran número de solutos; es complejo por que los equilibrios sólido-líquido solo se establecen muy lentamente y pueden persistir mucho tiempo equilibrios meta estables, sobre todo si la congelación es muy rápida, por otro lado los puntos eutécticos correspondientes a cada una de las especies químicas en solución pueden estar modificados por la presencia de otros solutos y puede presentarse la transición vítrea que es menor a la temperatura eutéctica y que en muy pocas ocasiones se llega a ella por el

supuesto costo en la producción del frío, pero que genera grandes beneficios en el producto final.

Las características de calidad que pueden ser modificadas en los alimentos al ser sometidos a congelación se pueden clasificar en:

- Cambio en propiedades físicas por daños estructurales en células.
- Crecimiento de microorganismos.
- Recristalización durante el almacenamiento.
- Cambio en propiedades fisicoquímicas.

I . 2 . 1 . CAUSAS Y EFECTOS DE LOS DAÑOS ESTRUCTURALES CELULARES EN PRODUCTOS ALIMENTICIOS.

Durante la congelación se aumenta la vida útil de los productos alimenticios, sin embargo, se manifiestan modificaciones que repercuten en la calidad de estos productos como son:

- 1) variación en volumen
- 2) cristalización extra e intra celular
- 3) crecimiento de microorganismos
- 4) cambios fisicoquímicos

I . 2 . 1 . 1 . VARIACIÓN DEL VOLUMEN.

Cuando el agua se transforma en hielo, su volumen aumenta en un 9%, como continua enfriándose, el hielo y otros constituyentes sufren una ligera contracción originándose tensiones internas, o como en el caso de las frutas que pueden contener al interior de la células (específicamente en las vacuolas) gases que son comprimidos, en ambos casos los cambios de volumen del agua puede propiciar desgarraduras internas que rompen paredes celulares y que pueden provocar durante la descongelación la presencia de exudados o pérdida de líquidos. (Ried, 1990)

En el caso de la carne, el 70% del volumen del músculo magro se debe a las miofibrillas que contienen la mayor parte del agua, por lo tanto, la migración al exterior de la célula muscular durante la congelación o la cocción facilita la pérdida de ella, en la cocción existe por lo tanto una retracción de la carne, propiciando cambios en dureza aumentando la fuerza de cizalla necesaria para el corte, esto es como consecuencia de la agregación de las proteínas miofibrilares desnaturalizadas, principalmente por la actomiosina en temperaturas de cocción entre 40 y 45 °C. Se produce un segundo aumento en la fuerza de cizalla debida al encogimiento del colágeno del endomisio y del perimisio cuando se calienta de 60 a 70 °C generando tensión cuya magnitud dependerá de la naturaleza y la cantidad de enlaces de colágeno que no han sido afectados por las variaciones de volumen durante la congelación. (Fennema, 2000)

En el enfriamiento existe también un efecto llamado acortamiento por frío en carne, que está en función a la temperatura en donde se llevará el cambio entre el músculo animal y la carne. En el prerigor hay una contracción rápida que está en función a la naturaleza del músculo, el tiempo de la muerte, el corte y el estado fisiológico del animal, entre otras, por lo tanto la contracción post mortem es grande a altas temperaturas fisiológicas, a medida que la temperatura se reduce, la contracción del músculo cortado en prerigor desciende y en algunos casos la contracción es mínima (entre 10 y 20 °C), si los músculos se exponen a temperaturas de 0 a 10 °C aumenta nuevamente la contracción la cual es llamada acortamiento por frío. Este fenómeno parece ser debido a la liberación de calcio en el sarcoplasma en cantidad suficiente para inducir la contracción, se ha sugerido que los iones de calcio se liberan de las mitocondrias en respuesta a la anoxia *post mortem*. Además, las bajas temperaturas, pero superiores a las de congelación pueden alterar la capacidad del retículo sarcoplásmico para regular la concentración de iones, lo que hace posible que las concentraciones se eleven hasta alcanzar niveles de actividad. (Devine, 1996)

El rigor de descongelación es un fenómeno relacionado con el acortamiento por frío y se debe a que el músculo se congeló en el *prerigor mortis*. Generalmente la carne manifiesta un acortamiento considerable durante la descongelación con el consecuente endurecimiento del músculo, por lo tanto la carne debe congelarse cuando se encuentra en rigor o en postrigor; probablemente este rigor de descongelación se debe a que los

cristales de hielo desorganizan el retículo sarcoplásmico y las mitocondrias del músculo en pre rigor destruyendo así la capacidad del músculo para mantener los bajos niveles de calcio en el sarcoplasma causando la contracción durante la descongelación. (Fennema, 2000)

I . 2 . 1 . 2 . CRISTALIZACIÓN EXTRA E INTRA CELULAR.

En congelación lenta, existen fenómenos osmóticos (con velocidad de 1 a 5 °C/min), por lo tanto la cristalización es extracelular, y aumenta la concentración local en solutos, provoca, por osmosis, una deshidratación progresiva de células, por lo tanto hay menor posibilidad de nucleación intracelular, las células deshidratadas pierden volumen, cuando se alcanza un 60% de pérdida de humedad, la célula muere. En cristalización rápida (10 °C/min), el desplazamiento del agua es pequeño produciéndose cristales pequeños al interior de la célula provocándose menores cambios en la calidad de los productos pero, puede provocarse una destrucción interna de las células modificándose el metabolismo (destrucción del citoplasma y organelos celulares) con la consecuente muerte del tejido.

Cox (1987), dice que aparentemente la velocidad de congelación no solamente afecta al tamaño de los cristales extracelulares, sino también a su localización. En la congelación rápida se forman cristales muy pequeños al interior de la célula y que en la congelación lenta los cristales son extracelulares en donde se tienen soluciones menos concentradas de nutrientes y, por lo tanto, el producto se congelará a temperaturas mayores. Pero ésta formación de cristales en la congelación lenta, hace fluir agua de las células diluyendo aún más los solutos, las lipoproteínas que forman la parte de la membrana celular también sufren cambios y, por lo tanto, la membrana celular ya no es capaz de conservar la naturaleza semipermeable, el agua lógicamente sale de las células dejando a las proteínas

irreversiblemente deshidratadas y denaturalizadas, presentándose la contracción y deformación de las células conforme los cristales van creciendo en los espacios extracelulares.

La congelación lenta origina formación de cristales de hielo muy puros y por lo tanto, hay una concentración de solutos en espacios líquidos residuales, más elevada que en la congelación rápida, en función a esto, se ha observado que algunas reacciones oxidativas, de hidrólisis o catálisis ácida o alcalina, de insolubilización de proteínas, se pueden llevar a cabo a temperaturas de congelación, aunque su velocidad disminuye según la teoría de Arrhenius, así, que las reacciones enzimáticas no se ven aceleradas por la congelación. La aceleración de algunas reacciones solo representa una de las consecuencias del aumento de la concentración de solutos, produciéndose frecuentemente, la modificación de algunas características del medio como puede ser: pH, fuerza iónica, presión osmótica, tensión superficial, presión de vapor, punto de congelación y la acción de estos cambios en decremento de la calidad del alimento. (Sahagian, 1996)

Así, en la carne, con condiciones de congelación lentas o inadecuadas y en función a las condiciones de almacenamiento (tiempos largos o temperaturas elevadas y/o variantes) se presentará un excesivo exudado en la descongelación, debido principalmente a que la presión de vapor de los cristales de hielo es menor que la del agua sobre enfriada existiendo una tendencia durante el posterior enfriamiento a que el agua del interior de las fibras emigre a los cristales de hielo existentes en las áreas extracelulares dando como resultado final cristales de hielo extracelulares muy grandes y fibras musculares compactadas. Este aumento en la concentración de sales y el cambio del pH producen una gran desnaturalización de las proteínas del músculo.

Si la exposición a concentraciones salinas altas y a valores de pH desfavorables ocurre a temperaturas de subcongelación relativamente altas (-40°C), se acelera el proceso de desnaturalización con el consecuente descenso en la capacidad de retención de agua, esta pérdida de la capacidad de las proteínas, junto con la lesión mecánica en las células producida por los cristales de hielo, es responsable en gran parte del exudado en la descongelación. (Fennema, 2000)

I . 2 . 1 . 3 . CRECIMIENTO DE MICROORGANISMOS.

Ningún microorganismo patógeno o tóxico se desarrolla por debajo de los -18°C en almacenamiento. Los microorganismos durante la congelación no son destruidos, algunas especies, por ejemplo gram negativas desaparecen progresivamente, pero otras no se ven afectadas durante la congelación por ejemplo. salmonellas, coliformes, esporas, virus, bacteria gram positivas (staphylococcus, micrococcus, streptococcus) en productos como pescado y carnes; en algunos cítricos concentrados pueden darse levaduras y bacterias. En el caso de bacteria lácticas que son conservadas a -196°C , recuperan su actividad ya descongeladas en pescados. (Kirk, 1996)

I . 2 . 1 . 4 . CAMBIOS FÍSICOQUÍMICOS.

Como se había dicho anteriormente, el componente de mayor influencia en todo proceso es el agua, ya que durante la congelación modifica su estado de agregación de líquido a sólido o viceversa, modificando de forma importante su comportamiento. Dentro de las propiedades más importantes tenemos a: la conductividad térmica, el calor específico, la entalpía, la densidad, la difusividad térmica, el punto inicial de congelación y el contenido en hielo en el alimento. (Chen 1885-1, Chen 1985-2, Heldman 1982, Heldman 1983, Ried 1983)

Existe una concentración de constituyentes, que modifica el orden de reacción de primer orden (influenciada por reacciones químicas y por la cristalización del solvente) a una de segundo orden (cristalización de varios solutos unidos al disolvente). Este cambio de concentración acelera la desnaturalización de las proteínas, cambia la viscosidad, la actividad de agua y el potencial oxido-reducción, resaltando el hecho de que durante la cristalización, el oxígeno es totalmente eliminado cuando se forman los cristales. (Rockland y Stewart 1981)

Las posibilidades de cambio en las propiedades de la carne pueden deberse a la lesión tisular por congelación (deslocalización de enzimas), a la desnaturalización de las proteínas inducida por congelación y a cambios como los que se citaron anteriormente.

Experimentalmente se han realizado estudios en los cambios de propiedades como son en el Cp, Punto inicial de congelación y cambios entálpicos, que serán discutidos posteriormente.

Cabe aclarar que en la literatura más actualizada (Tocci y Mascheroni 1995; Chen y Pan 1996; Saad y Scott 1996) entre otros, se continúa utilizando las ecuaciones básicas que se presentan a continuación y que en la mayoría de los casos solamente determinan los porcentajes de diferencia que existe al aplicar los métodos.

a) MODELOS DE PREDICCIÓN DE ENTALPÍA.

Cuando los sistemas trabajan a presión constante, el calor absorbido por el sistema puede expresarse como:

$$dq_p = dU + PdV \tag{1}$$

si el proceso incluye cambio de estado de 1 a 2:

$$q_p = \int_{U_1}^{U_2} dU + \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

$$q_p = \int_{U_1}^{U_2} dU + P \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

por lo tanto el contenido calórico es:

$$H = U + PV \tag{2}$$

La entalpía o contenido de calor de un alimento congelado es una combinación de calor sensible y calor latente. La contribución del calor sensible a la entalpía está relacionada a las magnitudes de las fracciones de agua congelada y no congelada del alimento. La entalpía total H, puede expresarse como la suma de los calores contenidos en los constituyentes del producto:

$$H = H_s + H_u + H_L + H_I$$

..... 3

donde:

- H = entalpía total
- H_s = entalpía debida a los sólidos en el producto (calor sensible)
- H_u = contribución de calor sensible del agua no congelada
- H_I = contribución de calor de agua congelada y
- H_L = contribución del calor latente de congelación.

Todas las contribuciones a la Entalpía total son función de la temperatura y de la fracción de agua congelada a una temperatura dada. Es por esto, que para realizar su evaluación a cualquier temperatura que se desee, debe hacerse una integración entre los límites apropiados, usando -40 °C como referencia para el agua con H=0.

$$H = M_s C_{p_s} \int_{-40}^{T_i} dT + M_u C_{p_u} \int_{T_f}^{T_i} dT + \int_{-40}^{T_a} M_u(T) C_{p_u}(T) dT + M_u(T) L + \int_{-40}^{T_f} M_I(T) C_{p_I}(T) dT$$

..... 4

donde:

- | | |
|---|---|
| C _{p_a} = calor específico aparente (kJ/kg°C) | M _I = fracción masica de hielo |
| C _{p_I} = calor específico del hielo (kJ/kg°C) | M _s = fracción masica de sólidos |
| C _{p_s} = calor específico de sólidos (kJ/kg°C) | M _u = fracción masica de agua no cong. |
| C _{p_u} = calor específico agua no cong. (kJ/kg°C) | T = temperatura (°C) |

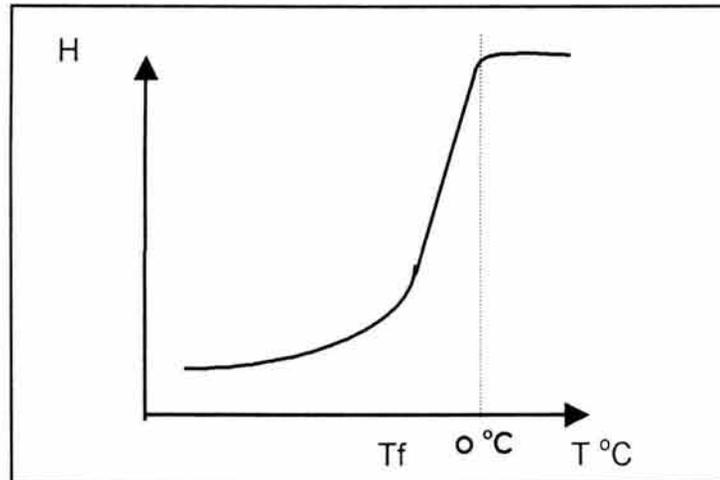
Donde las integrales están descritas en los límites apropiados de temperatura para los diferentes componentes del producto.

Usando la ecuación 4, puede predecirse el cambio de la entalpía con la temperatura en el intervalo que va de -40 °C hasta la temperatura deseada por arriba del punto inicial de congelación, y si se traza una gráfica de estas dos variables, se tendría el comportamiento que se presenta en la figura 6, para cerezas.

Como puede verse, la entalpía se incrementa moderadamente a bajas temperaturas, pero el incremento es muy marcado en las temperaturas cercanas al punto inicial de congelación, mostrando aquí la importante contribución del calor latente de fusión al

contenido energético total. Arriba del punto inicial de congelación, el cambio de la Entalpía con la temperatura es moderado. (Heldman, 1983)

figura 6. RELACIÓN DE LA ENTALPÍA EN FUNCIÓN A LA TEMPERATURA.



En el apéndice 1 se presentan algunas ecuaciones de predicción para la entalpía aplicada a productos alimenticios.

b) MODELOS DE PREDICCIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE CALOR ESPECÍFICO O CAPACIDAD CALORÍFICA ESPECÍFICA.

Conceptualmente la capacidad calorífica se define como la cantidad de energía que debe añadirse a un kg de una sustancia dada para aumentar su temperatura 1 °C, a presión constante y se expresa, como:

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

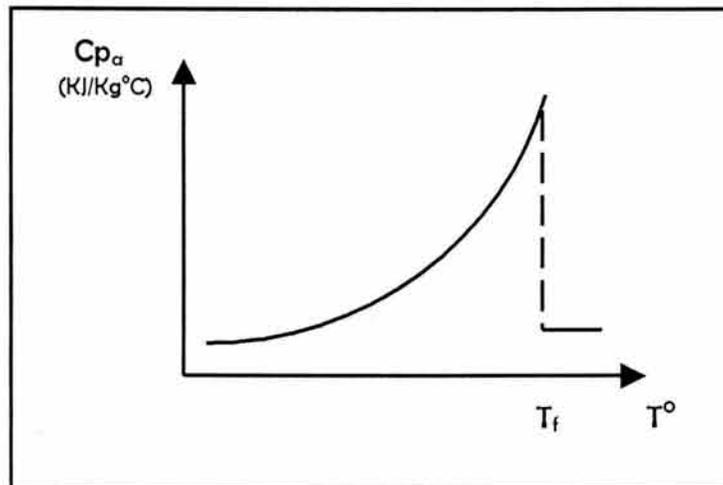
..... 5

esta expresión también se aplica cuando en un sistema se extrae calor sensible, y la diferencia energética se manifiesta como una reducción en la temperatura del material, hasta llegar al punto de congelación en donde pueden suceder dos cosas. (Heldman, 1983)

- a) Si se trata de agua: después del punto de congelación se llevará a cabo la eliminación de su calor latente de congelación a $T = 0^{\circ}\text{C}$. Cuando toda el agua haya cambiado de estado se seguirá enfriando el sistema, una vez más con extracción de calor sensible, pero ahora la transición de fase hace que el calor específico a ser usado en la ecuación de C_p sea el del hielo, que resulta ser menor en valor absoluto que el del agua. (Heldman, 1983) El valor del C_p del agua entre 0 y 100°C es aproximadamente constante, $1 \text{ kcal/kg}^{\circ}\text{C}$; cuando se produce la congelación, disminuye a un valor aproximado de 0.492 y, a medida que la temperatura es menor de 0°C su valor decrece continuamente hasta que a -250°C se alcanza el valor cercano a 0.1 . (Garrote, 1976)
- b) Si se trata de una sustancia alimenticia: la eliminación de calor sensible arriba del punto de congelación se realiza igual que en el caso anterior, pero al llegar al punto inicial de congelación (recordando que los alimentos se congelan a lo largo de un intervalo de temperaturas (Heldman, 1974) y que no toda el agua del material cambia de fase independientemente de la temperatura final que se alcance (Ashrae, 1989)) se tendrá que considerar que el C_p requerirá de contribuciones energéticas debidas al cambio de fase que se efectúa a las condiciones de temperatura además, de las correspondientes fracciones de constituyentes del alimento que no cambian de estado, resultando entonces un C_p específico aparente que contará tanto para la fase no congelada que pierde calor sensible, como para la fracción de agua que se congela y cede calor latente.

Por lo tanto, después del punto inicial de congelación existirán grandes variaciones en el (C_p) de un alimento. Es menor a muy bajas temperaturas que el del mismo producto fresco, a temperaturas entre los dos extremos el valor del (C_p) tiene una discontinuidad en el punto inicial de congelación, marcándose la elevada contribución del calor latente debida a la formación de cristales de hielo inmediatamente después de (T_f) y su reducción conforme se disminuye la cantidad de agua que se congela, como puede apreciarse en la figura 7 para cerezas.

figura 7. COMPORTAMIENTO DEL C_p EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.



Cerezas conaeadas a diferentes temperaturas (Heldman, 1983)

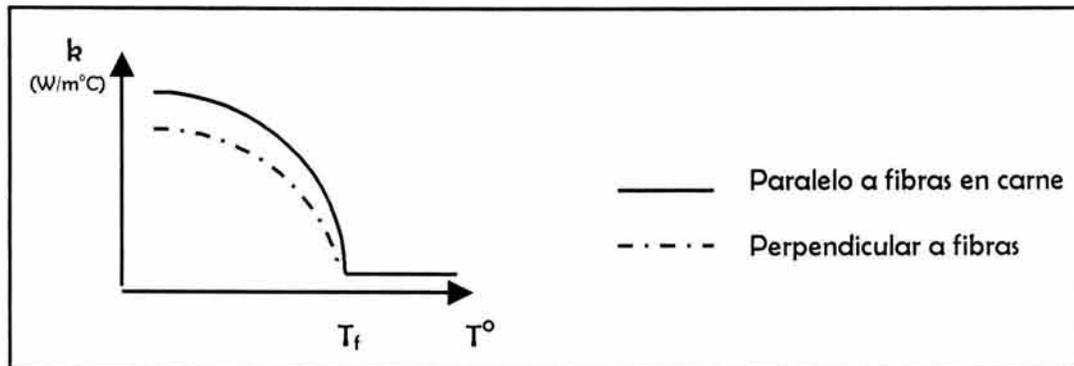
El conjunto de modelos a aplicar en sistemas alimenticios se muestra en el apéndice 2.

c) MODELOS DE PREDICCIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.

En un alimento congelado la conductividad térmica es la propiedad más difícil de predecir o describir, debido a que la conductividad térmica del hielo es aproximadamente 4 veces mayor a la del agua. Al trazar graficas de conductividad térmica en función de temperatura en el intervalo de cambio de fase, como el mostrado en la figura 8, se puede observar que antes del punto inicial de congelación es prácticamente constante, pero al llegar a este se inicia un marcado incremento que coincide con las etapas de nucleación y crecimiento de cristales de hielo, el aumento de la conductividad térmica es menos intenso cuando la mayor parte del agua se ha solidificado, pero aún así continua, debido fundamentalmente a que la conductividad térmica (k) del hielo aumenta ligeramente al reducirse la temperatura. (Heldman, 1983)

Existen diferentes modelos que describen el comportamiento de la conductividad térmica en la congelación, algunas de ellos se presentan en el apéndice 3.

figura 8. COMPORTAMIENTO DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.



Dado que la variación de la conductividad térmica es función de la temperatura, se considera que su cambio es básico y fundamental para la determinación de otras propiedades termodinámicas.

d) MODELOS DE PREDICCIÓN DE DIFUSIVIDAD TÉRMICA.

La difusividad térmica relaciona tres propiedades diferentes: conductividad térmica, calor específico y la densidad,

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$$

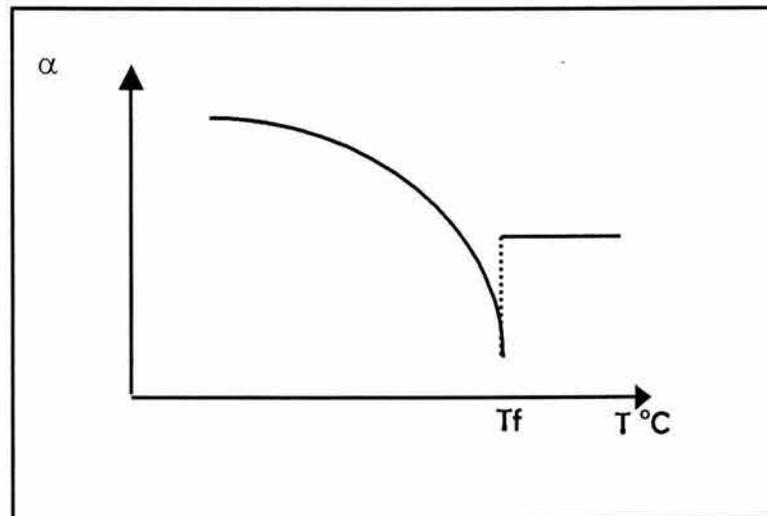
..... 6

En el lado derecho de la ecuación, el denominador marca la habilidad del material para absorber calor, y el numerador muestra los cambios para conducir el calor a través de él. (Tressler. 1977) El hecho de que estos dos conceptos estén relacionados por un cociente, permite pensar en la difusión térmica como la propagación a través del material.

La α de un alimento se afecta por su contenido de humedad, su temperatura, composición y porosidad, sin embargo los cambios más importantes de la difusividad se generan por la transición de fase que ocurre al congelarlo, en éste caso, una vez más, el

comportamiento de la difusividad deberá reflejar la transformación del agua en hielo, y deberá tomar en cuenta que la eliminación de calor latente unido al calor sensible sucede en un intervalo amplio de temperaturas. La gráfica de difusividad térmica con respecto a la temperatura se presenta en la figura 9.

figura 9. COMPORTAMIENTO DE LA DIFUSIVIDAD EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.



En la figura 9 puede verse que a las temperaturas superiores al punto inicial de congelación, la difusividad es prácticamente constante, pero que al comenzar la formación de hielo existe una reducción drástica como resultado de la enorme contribución de calor latente en el calor específico aparente del producto al principio de la congelación.

Posteriormente la α aumenta como es de esperarse por el aumento de la conductividad del alimento congelado y la disminución del calor específico aparente del mismo. A temperaturas muy por debajo del punto de congelación, se mantiene casi constante, pues ya no existe un cambio de fase apreciable.

En el caso de la difusividad, la mayoría de los modelos desarrollados sólo son válidos para temperaturas mayores al punto inicial de congelación por los problemas que presenta el

cálculo cuando existe un cambio de fase, en el apéndice 4 se indican los diferentes modelos aplicados para difusividad térmica.

e) PUNTO INICIAL DE CONGELACIÓN.

Una de las características de los alimentos sometidos a congelación es la depresión de su punto inicial de congelación, tal disminución sucede porque la presencia de numerosas sustancias no acuosas (carbohidratos, sales, garras y proteínas) se manifiestan en un sistema de manera similar a como ocurriría si se tratara de una disolución ideal de concentración elevada, esto es, atrapando una gran cantidad de moléculas de agua en estados de inmovilización que dependen de las propiedades de los sólidos en el alimento. En esta forma la magnitud de la reducción del punto inicial de congelación es función tanto del contenido de humedad del alimento, como de las interacciones entre los sólidos y el agua que se encuentra en el.

El punto inicial de congelación puede estimarse a partir de la siguiente relación:

$$\frac{\lambda}{\rho} \left[\frac{1}{T_{Ao}} - \frac{1}{T_A} \right] = \ln X_A$$

..... 7

que puede usarse directamente si se conocen las fracciones másicas y el peso molecular de los componentes del producto que afectan la congelación del agua, siendo esta la principal desventaja de la ecuación, pues tales datos son desconocidos en muchos casos. (Heldman, 1983)

Cabe recordar la importancia que representa, desde el punto de vista termodinámico el PIC, ya que es donde se tiene el equilibrio del potencial químico entre el líquido y el sólido a una temperatura dada; a 0 °C, la presión de vapor del agua pura y la del hielo es igual, pero en el caso del agua en los alimentos por contener solutos y en concentraciones diferentes, la presión de vapor del hielo formado es menor, por lo tanto para buscar el equilibrio debe existir una depresión de esta propiedad coligativa.

f) CONTENIDO DE HIELO.

Durante la congelación de alimentos puede observarse que la cantidad de hielo presente en un momento dado depende de la temperatura a la cual se encuentre el sistema. Como las propiedades térmicas del alimento están en función de su contenido de agua y, de la fase en la que ella se encuentra, el conocimiento de la relación que guarda la cantidad de agua congelada con la temperatura es esencial, ya que estableciendo las propiedades de los componentes del producto y las fracciones de la composición total que cada uno de ellos representa, es posible predecir las propiedades del producto congelado.

El comportamiento del porcentaje de agua no congelable en función a la temperatura se muestra en la figura 10, donde nuevamente se aprecian cambios en esta propiedad en temperaturas cercanas a la de fusión del agua congelada.

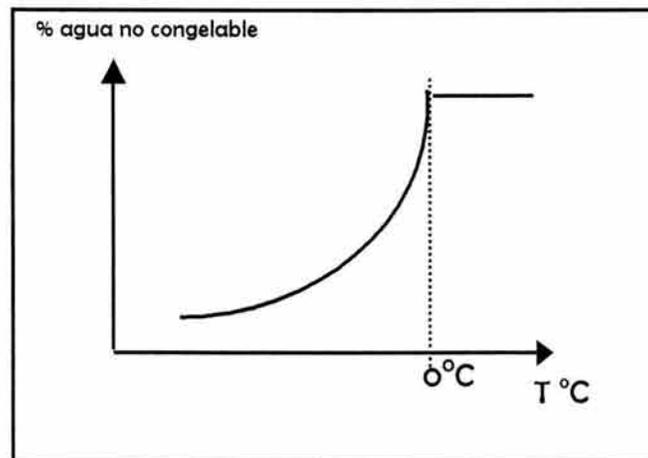
g) TIEMPOS DE CONGELACIÓN.

El tiempo de congelación se refiere al tiempo que se requiere para reducir la temperatura de un producto, desde su temperatura inicial hasta que se alcanza la temperatura final deseada dentro del producto, esta definición tiene mucho que ver con la capacidad del equipo, donde se incluye el tiempo real de congelación, o sea desde que comienza la nucleación y el cambio de fase hasta que se llega a la temperatura de subenfriamiento.

Existen una gran cantidad de métodos que predicen los tiempos de congelación, ya que este cálculo permite determinar por un lado la carga térmica dentro de los requerimientos de un congelador y, obtener procesos diseñados satisfactoriamente para la conservación de productos congelados. Entre ellos se encuentran el método de Nagapo 1999, Cleland y Earle 1979, Hung y Thompson (1983), Pham 1987, Masscheroni y Calvelo 1982, Lacroix y Castaigne 1987, que utilizan ecuaciones analíticas y modelos como los de Talamon y Davis 1981 y Mannapperuma y Singh 1988 que utilizan métodos numéricos. Partiendo del análisis de ecuaciones que se basa en métodos analíticos, se puede decir que su simplicidad en el cálculo, está sustentado en una serie de suposiciones que no se

cumplen cabalmente en el proceso de transferencia de calor para congelación, dichas suposiciones son particulares para cada uno de los modelos, y en el caso de los métodos que se obtienen por sistemas empíricos, limitan sus campos de aplicación, pues la exactitud de la predicción está en función de la similitud que exista entre el alimento al que se aplica con respecto a aquel usado para desarrollarlo.

figura 10. COMPORTAMIENTO DE LA FRACCIÓN DE AGUA NO CONGELABLE EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.



Heldman (1983)

Los intentos para predecir el tiempo de congelación de forma analítica usualmente conducen a una o más expresiones que deben usarse para calcularlo, como en el caso de la ecuación base que es la ecuación de Plank que introduce constantes geométricas para placa, cilindro infinito y esfera pero que supone las siguientes condiciones, que no siempre se cumplirán:

- 1- La temperatura inicial en el material es uniforme y es igual a su punto inicial de congelación.
- 2- Toda el agua se cristaliza en el punto de congelación, por lo tanto, todo el calor latente de cambio de fase se elimina en el punto inicial de congelación.
- 3- Las propiedades térmicas no varían con la temperatura, pero si lo hacen en el cambio de fase, esto es, hay propiedades diferentes para el producto congelado y el producto no congelado.
- 4- La densidad es constante en la congelación.

- 5- Las condiciones ambientales son constantes.
- 6- La congelación es lo suficientemente lenta para que la transferencia de calor ocurra en estado estable.
- 7- Pueden despreciarse los efectos límite, pues las geometrías consideradas son infinitas.
- 8- No existe restricción en el tipo de sistema de congelación usado, siempre y cuando se conozca el coeficiente de transferencia superficial, h_c , que actúa sobre el alimento.

Sin embargo, esta serie de limitaciones que plantea la ecuación de Plak, ha permitido que numerosos autores hayan elaborado diversos métodos que de una u otra forma intentan mejorar la predicción de tiempos, considerando diversos factores como son las ecuaciones de Nagaoka (citado en Heldman 1983), el modelo de Cleland y Earle 1979, Hung y Thompson 1983, etc, que presentan en el apéndice 4.

I . 2 . 1 . 5 . RECRISTALIZACIÓN.

Se entiende por recristalización al aumento de tamaño de algunos cristales y desaparición de cristales pequeños (menores a 2 micras por ser los más inestables.) Se explica la recristalización desde el punto de vista termodinámico por el hecho de que los cristales pequeños poseen por unidad de masa, una mayor energía superficial y una mayor presión de vapor de agua que los cristales grandes.

El proceso de recristalización es más rápido cuando la temperatura del sistema está próxima al punto de fusión; se ha observado recristalización a partir de -60°C , en algunos casos particulares.

Dependiendo del tipo de alimento, a temperaturas de almacenamiento congelado a -18°C , una proporción considerable de agua congelable aun esta en estado líquido y posee propiedades de disolvente y reactivo, por lo que es recomendable que en algunos productos congelados con grandes contenidos de agua, se almacenen a temperaturas inferiores ya que generalmente existe de 2 a 10% de agua no congelable, específicamente

agua fuertemente adsorbida, aunque en monocapa se encuentre posiblemente congelada. (Fennema, 2000)

Se puede presentar una variación en el volumen y la consecuente salida extracelular de líquidos puede darse durante la recristalización en el almacenamiento, y puede poner en contacto enzimas y sustratos que pueden ocasionar reacciones oxidativas o de oscurecimiento enzimático que se presentan durante la descongelación.

Las quemaduras por congelación que se manifiestan por la oxidación de lípidos y el oscurecimiento de los pigmentos hemo, ocurren cuando el equilibrio de la presión de vapor de agua sobre la superficie de la carne es mayor que la que existe en el aire, pues los cristales de hielo pueden sublimarse, siendo otro efecto de la recristalización y crecimiento de cristales.

Durante el almacenamiento en congelación de la carne, la tropomiosina (proteína más estable) también puede ser desnaturalizada; siguiéndole en orden la actina y la miosina, al igual que ocurre en el calentamiento. (Fennema, 2000)

En estudios realizados en helado (Russell *et al* 1999), determinaron que la textura se ve fuertemente afectada por la recristalización provocada en un intercambiador de superficie raspada que por la creación inicial en el mismo equipo de mayor cantidad de núcleos cristalinos, asumen, que para este tipo de productos y procesos, es independiente el crecimiento de cristales del tamaño del cristal.

En cuanto a estudios sobre carne de pavo, Smith 1987, determinó que el almacenamiento de productos congelados puede provocar la insolubilización y cambios bioquímicos en proteínas (miofibrilares) así como los cambios en propiedades funcionales de las mismas; dentro de estos cambios se encuentran también la lipoxidación que fundamenta puede ser debida a pequeñas variaciones en el control de temperatura, asumiéndose como una consecuencia de efectos de recristalización. Así mismo, Shann-Tzong], *et al* 1987, en estudios similares, pero directamente en actinmiosina a condiciones de almacenamiento de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, determinaron que en almacenamientos prolongados (12 semanas) existe

nuevamente la desnaturalización de esta proteína, sin dar por hecho que el cambio pudo ser provocado por recristalización.

Miller *et al*/ 1980, determinan en carne de puerco almacenada a $-31.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, que existen cambios en proteínas, pero que estos se deben al movimiento de compuestos y a la pérdida de los mismos en la superficie, indicando que no existe evidencia para asegurar que la relación entre la velocidad de enfriamiento y el tiempo de almacenamiento a condiciones similares sean responsables de los cambios en las proteínas.

Park, *et al*/1996, Mallikarjunan y Mittal 1994, Mikel 1996, Lan *et al*/1993, Lan 1993, Hurling 1996 y otros autores han reportado que existe una influencia determinante en la pérdida de propiedades y características de carne y que no solo los atribuyen al efecto que tienen las condiciones del almacenamiento durante la congelación, sino también las características como el pH, edad, sexo, tipo de matanza, entre otras variables estudiadas.

Sin embargo Bevilacqua y Zaritzky 1992 son de los pocos autores que hablan directamente del efecto que tienen las fluctuaciones de temperatura en el almacenamiento y que representan un efecto sobre la recristalización, disminuyendo los beneficios en calidad adquiridos con una congelación rápida. Para ellos, la palabra recristalización incluye cualquier cambio en el número, tamaño, forma u orientación de los cristales después de su nucleación o inicial solidificación. Puede ser explicada con bases termodinámicas ya que todos los sistemas tienden al estado de menor energía.

Fennema, citado en Bevilacqua y Zaritzky 1992, clasifica el fenómeno de recristalización en:

- a) iso-másico
- b) migratorio
- c) aumentativo
- d) inducido por presión
- e) irruptivo

Las formas a, b y c son las más probables formas de recristalización en congelación de alimentos, todas ellas tienden a disminuir la energía superficial en la fase de

crystalización, la primera cuando un cristal de forma irregular y de gran superficie adopta una superficie más compacta; el segundo, referida a recristalización migratoria, o sea crecimiento de los granos o cristales significa la tendencia de que los cristales “grandes” crecen a expensas de los “pequeños”; y la recristalización aumentativa, ocurre cuando están en contacto cristales que pueden permanecer juntos y así aumentar el tamaño del cristal. Cuando se habla de la recristalización por efectos de presión, generalmente se habla de una transmisión de cambio de fase a vapor o sea una sublimación en la prerecristalización.

Para cristales individuales, el principio de mínima energía libre significa que existe una tendencia hacia el equilibrio. La diferencia en la energía libre en esferas puede ser expresada como:

$$\Delta \bar{G} = \bar{V} \tau \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

..... 8

donde r_1 y r_2 representan el radio inicial y final \bar{V} , el volumen específico y τ la energía superficial.

En el caso de agregados policristalinos, el principio de mínima energía indica la tendencia hacia la reducción del número de cristales pequeños hacia cristales con mayor superficie y que por lo tanto los primeros serán adheridos o absorbidos por los segundos. En este caso, debe considerarse que el movimiento dependerá de la velocidad que tienen las moléculas para moverse en disolución acuosa.

Por lo tanto, puede proponerse la ecuación siguiente que determina el diámetro promedio de los cristales:

$$\frac{d\bar{D}}{dt} = \frac{K}{\bar{D}}$$

..... 9

donde :

$$K = K_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

y E_a es la energía de activación de Arrhenius.

Integrando la ecuación de diámetro promedio tenemos:

$$\left(\bar{D}\right)^2 - \left(\bar{D}_0\right)^2 = 2Kt$$

..... 10

donde D_0 es el diámetro inicial del cristal.

Aunque Nagapo 1999, encontró diferencias significativas al aplicar diferentes velocidades de congelación al almacenar la carne de cerdo, estas diferencias nuevamente fueron en la cantidad de exudados, pero no en la desnaturalización de proteínas al ser analizado por calorimetría diferencial de barrido, sin embargo sus resultados muestran que el efecto de la congelación tiene efectos sobre la estructura del material, aumentando el tamaño de las cavidades por efecto de el crecimiento de los cristales.

1.3. ANÁLISIS TÉRMICO.

En el caso de la congelación de alimentos, como se ha mencionado, se propicia un cambio de fase del agua, hemos discutido que también se propician cambios en la estructura y en la misma composición del alimento (desnaturalización de proteínas, principalmente) y que representan los cambios en propiedades fisicoquímicas importantes que repercuten en el comportamiento del material para ser conservado o transformado y por ejemplo para determinar los tiempos requeridos para llevar a cabo dicho proceso.

Los cambios que ocurren en las propiedades, pueden ser determinados por métodos y técnicas convencionales que requieren, en la mayoría de los casos, la utilización de

ecuaciones empíricas que a su vez necesitarán de la determinación tanto de la composición (análisis químico proximal), como del contenido de agua, calores latentes, etc. que no siempre arrojarán los resultados adecuados por la falta de sensibilidad y reproducibilidad de las técnicas y de las mismas ecuaciones. Es por esto que se requiere de técnicas especializadas para determinar no solo los cambios físicos, químicos y mecánicos dentro de las transiciones importantes de los materiales que se modifican por efecto de la temperatura, es por esto que la MDSC representa una buena alternativa para determinar el comportamiento del proceso de congelación y su efecto sobre la calidad del alimento. Esta técnica es una reciente extensión de la DSC perteneciente al análisis térmico.

El Análisis Térmico es definido como el conjunto de técnicas que permiten la detección y cuantificación de cambios en las propiedades físicas o químicas de un material como una función de la temperatura o del tiempo, al calentar un material en estudio una velocidad uniforme y controlada. (Hobart, et al 1991)

Las técnicas que con más frecuencia son empleadas en el análisis térmico se representan en el cuadro 6, estas se han diversificado y sirven para llevar a cabo el análisis de un material, sin embargo, los parámetros que pueden medir cada una de ellas son diferentes y el empleo de cada una depende de la información que se desea obtener. De esta forma, podemos clasificar cada una de las técnicas en 4 grupos diferentes, cuadro 6.

cuadro 6. CLASIFICACIÓN DE TÉCNICAS EN FUNCIÓN AL TIPO DE ANÁLISIS.

TECNICA	TIPO DE ANÁLISIS
Técnicas que dependen del cambio de Peso en la muestra	Termogravimetría Termogravimetría Diferencial
Técnicas que dependen de cambios Energéticos	Análisis Térmico Diferencial Calorimetría Diferencial de Barrido Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada
Técnicas que dependen de cambios Dimensionales	Dilatometría Termomecanometría Dinámica
Técnicas que dependen de la Evolución de Gas	Detección de Emisión de Gases

Las aplicaciones que pueden surgir del análisis térmico para el estudio en muestras de diferente naturaleza son tan diversas, que prácticamente cualquier tipo de material ya sea sólido, líquido o semisólido, puede ser analizado con una o más de ellas.

El DTA al igual que DSC y MDSC, son técnicas íntimamente ligadas y la diferencia en cuanto al funcionamiento básico, estriba en que las características requeridas para el sistema DTA son similares a las de una termobalanza, donde el calentamiento puede ser producido por medio de resistencias u oscilaciones de alta frecuencia mientras que los programadores de temperatura pueden ser similares a los utilizados en Termogravimetría.

Por otro lado DSC y MDSC utilizan un disco de constantan el cual es el medio para transferir calor a la muestra y a la referencia, las cuales a su vez son colocadas en recipientes que se sitúan sobre dicho disco. El flujo de calor diferencial y la temperatura de la muestra son registrados directamente por un termopar de cromel-alumel. DSC y MDSC son técnicas en las cuales se mide la diferencia en energía entre la referencia y la muestra en función de la temperatura.

Existen a varios tipos de calorímetros y que son:

- Calorímetro isotérmico e isoperibol, de los cuales existen tres tipos.
 1. Aquellos que hacen uso del cambio de fase para la medición de calor, como el calorímetro de hielo de Bunsen, estrictamente isotérmico que se basa en el cambio de volumen en la fusión del hielo, sin presentar problemas de pérdidas de calor, manteniendo las condiciones isotérmicas por largos periodos de tiempo entre el equipo y los alrededores.
 2. Aquellos que aceptan calor de un entorno líquido, como el caso de la bomba calorimétrica para calor de combustión, que opera de forma isoperibol, o sea, los cambios de temperatura en función al tiempo, son gobernados por la resistencia térmica entre el equipo y los alrededores.

3. Los que aceptan calor de un entorno sólido, llamados calorímetros aneródicos como el de gota, que opera de forma similar al isoperibol, donde el entorno es mantenido a temperatura constante y unido a la muestra vía el control de pérdida de calor utilizando recipientes sólidos que eliminan las pérdidas debidas a la evaporación y agitación. Causa una menor uniformidad en la distribución de temperaturas y requiere un gran periodo de tiempo para alcanzar el estado estable.
- Calorímetro adiabático: donde se sigue el incremento en temperatura del sistema calentado internamente, elevando la temperatura del entorno de forma que no existe un flujo de calor neto entre el sistema y el calorímetro. La entrada de calor, medida eléctricamente, está acoplada con la temperatura de la muestra proporcionando la información necesaria para determinar el Cp de la muestra y el equipo. El intercambio de calor entre el calorímetro y el entorno se mantiene cercano a cero, disminuyendo la diferencia de temperatura y aumentando la resistencia térmica. Los primeros calorímetros de éste tipo fueron utilizados principalmente para determinar Cp y calores de fusión en macromoléculas; en condiciones favorables presenta una exactitud de $\pm 0.1\%$ en un intervalo de temperaturas de -103 a $327\text{ }^{\circ}\text{C}$. Requiere correcciones para la determinación de Cp.
 - Calorímetros de compensación: estos calorímetros fueron construidos para compensar los efectos de calor con una fuente externa calibrada. Operan en condiciones casi isotérmicas entre el equipo y los alrededores; el calor generado o absorbido por una muestra es compensado por el efecto Peltier de termopares.
 - Se ha demostrado que uno de los problemas más serios en una medición calorimétrica es la relacionada con las pérdidas de calor, que son debidos principalmente al calor medido por los termopares, a la convección del aire entre el calorímetro y los alrededores y a la pérdida de calor por radiación, por lo tanto, se menciona que existen los “calorímetros gemelos” y los de “barrido” que permiten realizar las mediciones en forma diferencial, dando lugar a la

calorimetría diferencial de barrido (DSC) como son los casos de los equipos Bio DSC, DSC 910, Setaram DSCIII y DSC 7, que presentan características diferentes como las que se muestran en el cuadro 7.

cuadro 7. ALGUNAS CARACTERÍSTICAS DE CALORÍMETROS CONVENCIONALES.

equipo	Muestra determinada por	Volumen efectivo (ml)	Intervalo de temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	calibración	Nivel de reducción de ruido ($\mu\text{M/ml}$)	Error relativo (%)
DSC /	peso	0.03-0.075	-173 - 727	0.1-50	Muestra estándar	>2	0.8
DASM-4	volumen	0.5	-23 -130	0.125-2.0	eléctrica	0.4	0.005
MC-2	volumen	1.3	-20 - 110	0.17-1.5	eléctrica	0.2	0.002
Bio DSC	volumen	1.2	-10 - 100	0.002-10	eléctrica	0.2-1.8	0.005

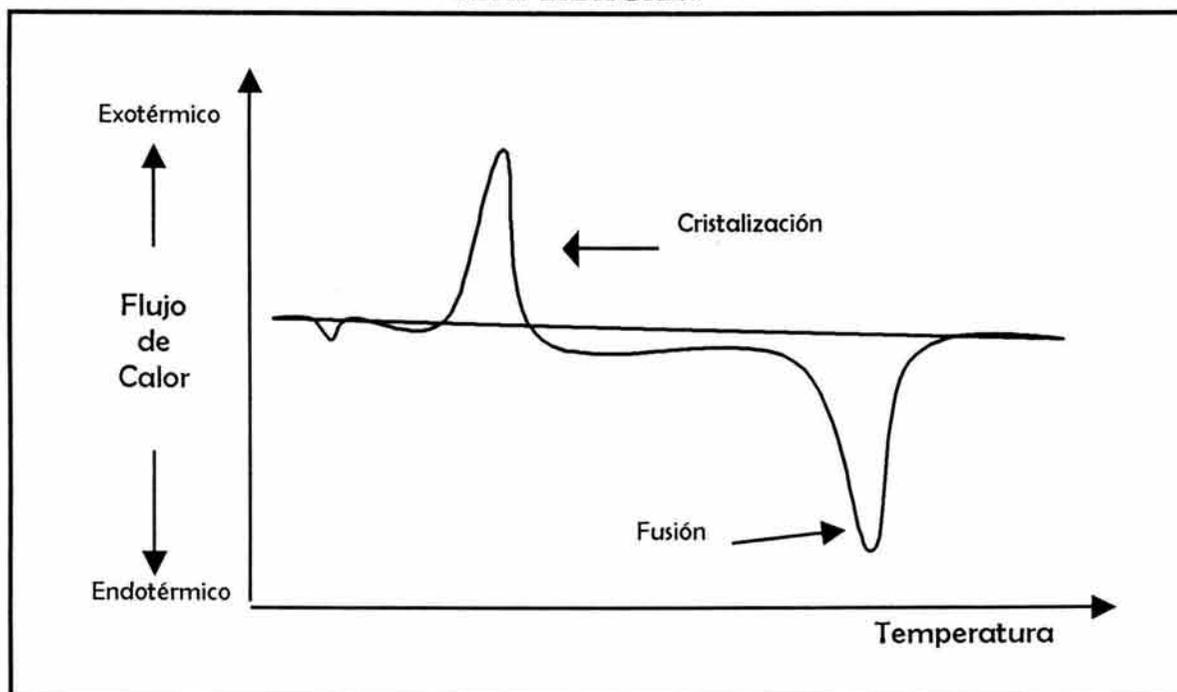
(Chowdhry y Cole, 1989)

Existen también calorímetros experimentales como el de compensación utilizado por Kerr *et al*, 1993 para la determinación de cambios entálpicos en diferentes productos alimenticios, que consta con una cámara de compensación de calor de para la muestra y la referencia de 15 cm de diámetro por 15 cm de profundidad, lo que los hace un equipo de gran volumen y de difícil manipulación. Así mismo un calorímetro adiabático utilizado por Lindsay y Lovatt, 1994, basado en el diseño de Pham *et al*, 1994, ambos utilizados también para alimentos.

Algunos de los efectos que se pueden determinar en DTA y DSC de carácter endotérmico, de origen físico en los picos bajo calentamiento son: transición cristalina, fusión, vaporización, sublimación, adsorción, absorción, transición vítrea y capacidad calorífica; las 2 últimas que se visualizan como cambio en línea base; de carácter endotérmico, de origen químico tenemos: desolvatación, deshidratación, descomposición, reacción redox y reacciones en estado sólido.

En la figura 11 se presenta una gráfica típica de flujo de calor contra temperatura que muestra la tendencia de los picos cuando se presentan cambios exotérmicos o endotérmicos.

figura 11. CURVA TÍPICA DE FLUJO DE CALOR EN FUNCIÓN A LA TEMPERATURA.



En transiciones como la evaporación, fusión y la sublimación, se efectúan sin cambio de temperatura, a medida que la entalpía cambia, y en transiciones con cambio de fase, como la cristalización, donde los cambios en la entalpía y otros cambios son muy distintos en estas transformaciones.

Según la clasificación de las transiciones, podemos tener transiciones de fase de primer orden que se presentan cuando la energía molar de Gibbs es continua de una fase a otra, pero cuando las derivadas de la energía son discontinuas, como en el caso de la entropía y volumen molar :

$$S_m = - \left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_P \quad \text{y} \quad V_m = \left(\frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_T$$

..... 11

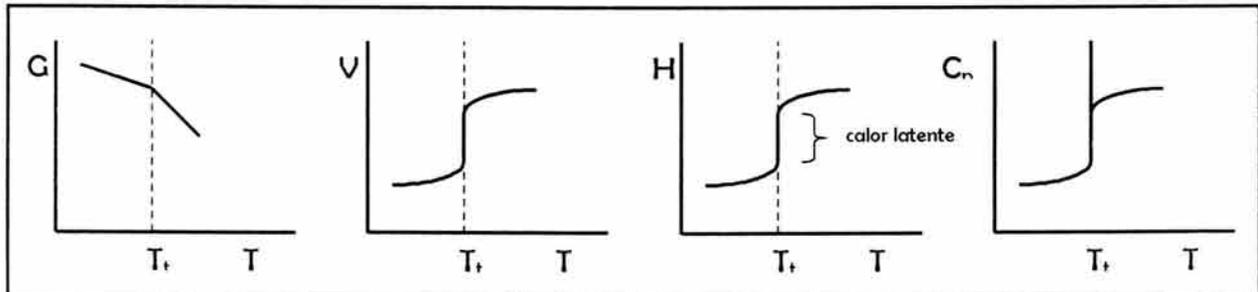
En el caso de la fusión del hielo, aunque las energías de Gibbs para el agua y el hielo son iguales, por encontrarse en equilibrio, ha un cambio en la pendiente de la curva G vs T , como puede verse en la figura 12, por que:

$$\left(\frac{\partial G_{\text{agua}}}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial G_{\text{hielo}}}{\partial T}\right)_P = -S_{\text{agua}} + S_{\text{hielo}} = -\Delta S$$

$$\left(\frac{\partial G_{\text{agua}}}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial G_{\text{hielo}}}{\partial P}\right)_T = V_{\text{agua}} - V_{\text{hielo}} = \Delta V$$

..... 12

figura 12. DIAGRAMAS G , V , H y C_p PARA TRANSICION DE PRIMER ORDEN.



(Laidler y Meiser, 1997)

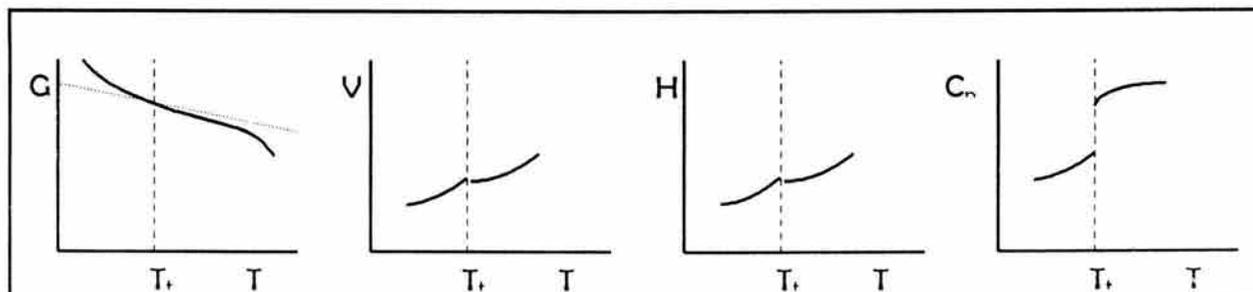
Las transiciones de fase de segundo orden son aquellas en las cuales aparece cierta discontinuidad en las propiedades termodinámicas, que se expresan como la segunda derivada de la energía de Gibbs. En transiciones de segundo orden no hay calor latente, aunque hay una discontinuidad finita en el C_p , además H y S son funciones continuas, aunque sus primeras derivadas $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ y $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ no lo son. En cambio el C_p presenta un cambio a la temperatura de transición, ya que:

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_P$$

..... 13

siendo, como lo expresa la ecuación, la segunda derivada presenta un valor infinito. La representación del comportamiento se presenta en la figura 13.

figura 13. DIAGRAMAS G, V, H y C_p PARA TRANSICION DE SEGUNDO ORDEN.



El DSC tradicional es una técnica muy aceptada para el análisis de transiciones térmicas en materiales, ya que proporciona información de la temperatura a la cual se presenta la transición así como la medición cuantitativa del calor asociado a dicho evento, sin embargo, los problemas asociados con el DSC son básicamente tres: análisis de transiciones complejas, necesidad de incrementar la sensibilidad y necesidad para incrementar resolución.

Dentro de las desventajas de la utilización del DSC contra el MDSC se encuentran las siguientes:

- Difícil interpretación del flujo de calor en experimentos múltiples donde se tienen los mismos intervalos de temperatura.
- En materiales de un solo componente semicristalino puede confundirse las transiciones de fusión y recristalización y de la misma forma puede presentarse problemas en la determinación del C_p durante reacciones exotérmicas en el curado de polímeros.
- En materiales de varios componentes, no son fácilmente identificables las transiciones puesto que estas pueden estar sobrepuestas.

- No puede detectarse con mucha certeza la naturaleza de las transiciones ya que la entalpía de relajación se sobrepone al C_p en las transiciones vítreas y pueden confundirse con las transiciones de fusión.
- Al aumentar la sensibilidad del equipo (p. e. relación señal-ruido) para detectar una transición leve, la masa de la muestra debe también incrementarse.
- Para analizar con una mayor resolución entre temperaturas cercanas y poder visualizar las transiciones que ocurren, los tamaños de muestra deben ser pequeños o se debe reducir el intervalo de lectura. Por lo tanto, para incrementar la sensibilidad se debe generalmente sacrificar la resolución o vice versa.
- Cuando se requiere analizar transiciones leves debe considerarse, que estas se ven fuertemente influenciadas por la estabilidad del equipo y sobre todo de la línea base.
- Para la determinación de pequeños cambios en el C_p , se debe tomar en cuenta que es más difícil su determinación puesto que existe superposición con la línea base cuando esta es recta, por ejemplo en los casos donde se presentan cambios de humedad por evaporación en la muestra o por la falta de contacto entre las muestras y la charola al realizarse una corrida experimental.
- Algunos valores, como el C_p absoluto de materiales no son confiables por el efecto de la conductividad térmica, esto repercute en que se debe aumentar el número de repeticiones o experimentaciones, y se puede decir que no es válida la determinación del C_p en experimentos isotérmicos.

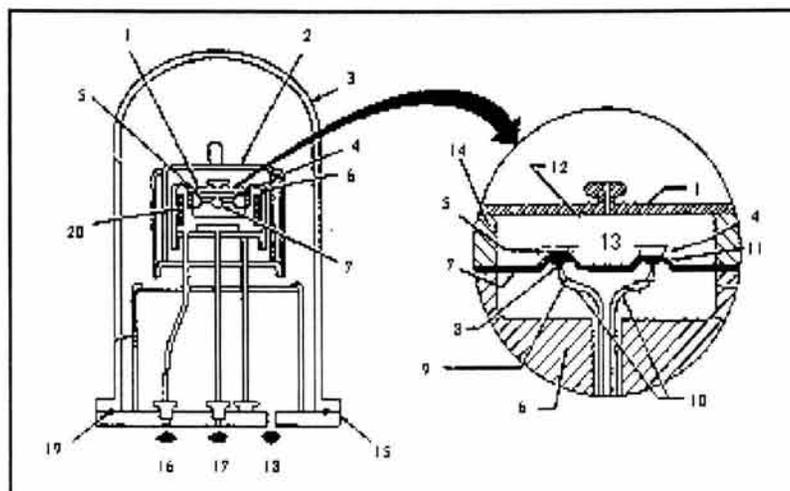
Estas significativas limitantes se deben a que el DSC mide solamente la suma de todos los eventos térmicos en la muestra, por tal razón, cuando ocurren múltiples transiciones en el mismo intervalo de temperatura, los resultados frecuentemente son mal interpretados. (Verdonck, *et al*, 1999)

1.3.1. FUNCIONAMIENTO BÁSICO DEL MDSC 2920.

La celda de DSC estándar (sin modulación) es la misma que se utiliza para el MDSC, por lo tanto, se explicará su principio básico de funcionamiento para posteriormente poder referirnos de manera particular al MDSC.

La figura 14 muestra que la celda estándar de DSC utiliza un disco termoelectrico de constantan (7) como elemento primario para la transferencia de calor. Un block de plata de calentamiento (6) el cual está cubierto con una pequeña tapa de plata (1) que sirve para mantener encerrado el disco de constantan. Por otra parte, la muestra y la referencia se colocan en charolas (4 y 5) sobre el disco de constantan por medio del cual el calor se transfiere tanto a la muestra como a la referencia.

figura 14. VISTA TRANSVERSAL DE LA CELDA DSC.



1- Tapa de Plata.	5-Charola de muestra.	9- Alambre de Aluminio.	13- Cámara Dinámica de la muestra.	17- Refrigerante.
2- Cubierta.	6- Block de calentamiento.	10- Alambres de Cromo.	14- Anillo de Plata.	18- Vacío.
3- Campana de vidrio.	7- Disco termoelectrico de Constantan.	11- Plataforma para la muestra.	15- Platillo base de la celda.	19- Anillo de goma.
4- Charola de referencia.	8- Unión del termopar.	12- Entrada del gas de purga.	16- Gas de purga.	20- Calentador.

La diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia, es registrado mediante termopares conectados al disco de constantan (8) y al cono de cromo (donde se colocan

las charolas de muestra y referencia) soldado en la parte inferior del disco, además, existen termopares de aluminio y cromo (9 y 10) conectados también a los conos de cromo que permiten medir la temperatura de la muestra.

En la parte inferior, se tiene una entrada para un gas de purga (16) el cual se calienta por recirculación antes de entrar por el orificio en la tapa de plata hacia la cámara donde se encuentra alojada la muestra y la referencia (13). Las entradas disponibles para el vacío y algún medio de enfriamiento, se encuentran dispuestas en la parte inferior (17 y 18), y al igual que el gas de purga, no llegan de manera directa hacia la cámara. También se dispone de una cápsula de vidrio (3) colocada sobre la celda y sellada con un anillo de goma (19) para proteger al operador de los gases y permitir la evacuación de la celda.

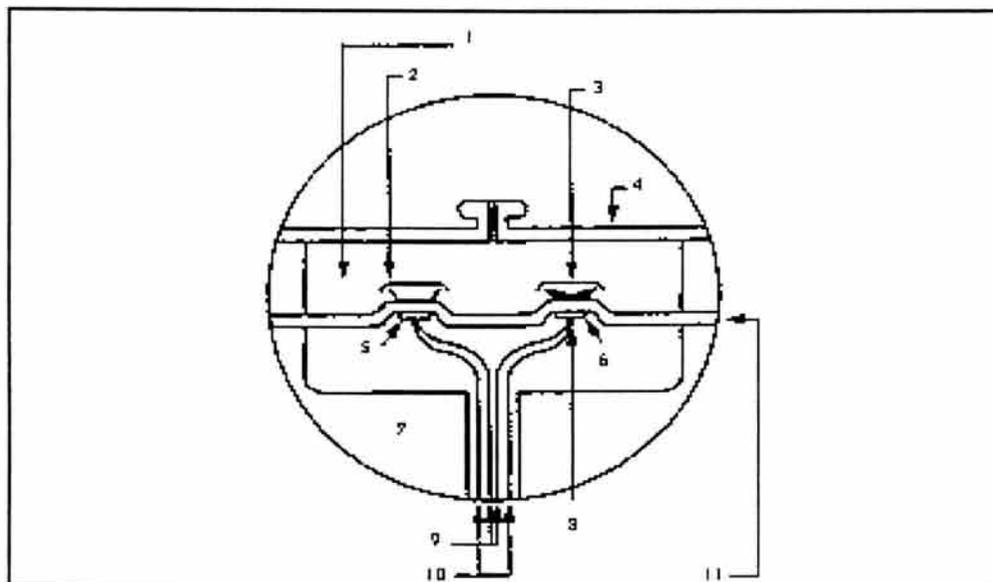
La finalidad de colocar y calentar la muestra junto con la referencia bajo la misma atmósfera controlada, es porque de esta forma se espera que el incremento en la temperatura para ambas sea aproximadamente la misma (dependiendo de las diferencias en el calor específico), a menos de que exista un cambio en la muestra relacionado con el calor. Si es que este tipo de cambio existe, la muestra puede que desprenda o absorba calor, por lo tanto, en el DSC el flujo de calor diferencial esta directamente relacionado con una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia.

El DSC controla la temperatura de la celda mediante el calentamiento de un bloque de plata (6) cuya temperatura es registrada mediante un termopar acoplado de control. La cantidad apropiada de energía aplicada al calentador esta determinada por la diferencia entre la temperatura medida por el termopar de control y la temperatura de referencia.

Por lo tanto, el calor del bloque fluye radialmente al disco de constantan (7) y de ahí hacia las plataformas donde se colocan la muestra y la referencia. La transferencia de calor más significativa se verifica entre la muestra, la referencia y el disco de constantan, aunque parte del calor también se transfiere de la tapa y las paredes hacia la atmósfera.

El MDSC 2920 hace uso de una celda estándar de DSC la cual ha sido explicada con la figura 14 y se resume a detalle en la figura 15.

figura 15. DIAGRAMA PARA LA CELDA DE DSC.



1- Cámara de la Muestra.	4- Tapa de Plata.	7- Bloque de Calentamiento.	10- Alambre de Cromo.
2- Charola de Referencia.	5- Disco de Cromo.	8- Unión del Termopar.	11- Disco Termoelectrico de Constantán.
3- Charola con Muestra.	6- Disco de Cromo.	9- Alambre de Aluminio.	

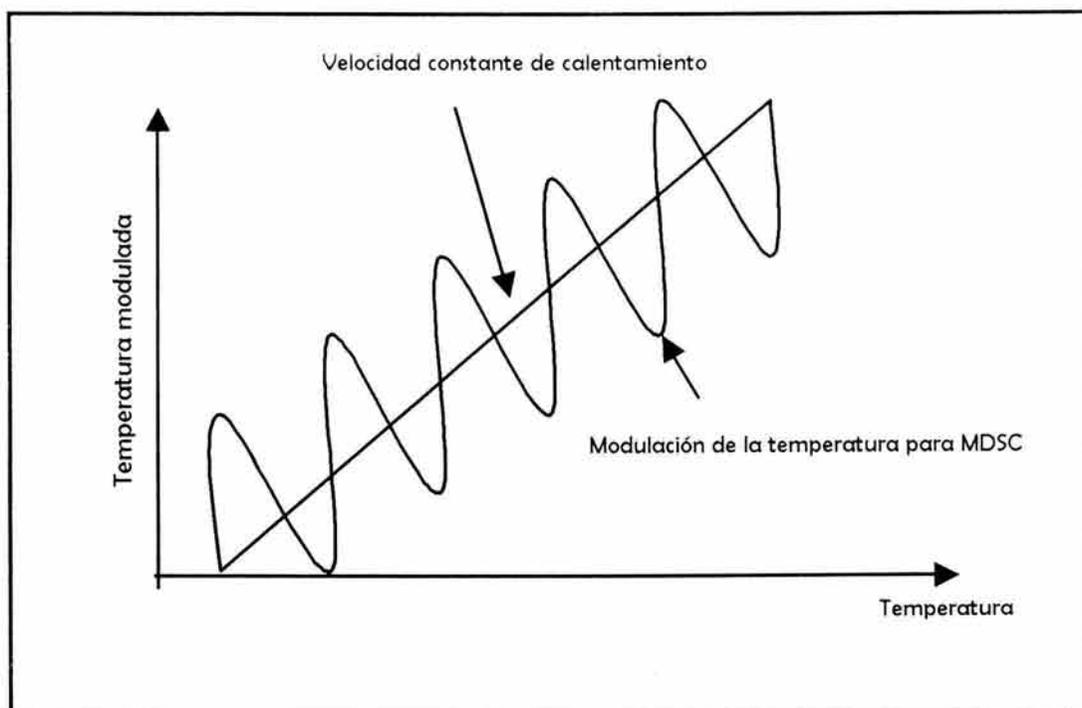
El DSC Modulado utiliza el mismo flujo de calor de la celda que el DSC (figura 11), la diferencia es que en el MDSC traslapa sobre la rampa lineal de temperatura convencional una oscilación (modulación) de temperatura sinusoidal como se muestra en la figura 16 y cuyo efecto será explicado más adelante.

En la técnica de modulación, se aplica un perfil de calentamiento diferente tanto a la muestra como a la referencia, de tal forma, que al traslaparse la modulación en el perfil lineal de la rampa de calentamiento o de enfriamiento, provoca un perfil en el que el promedio de la temperatura de la muestra cambia continuamente con el tiempo, pero no en la línea recta tradicional. En la figura 16, se observa el perfil típico de calentamiento en un MDSC.

Además, para el MDSC las variaciones en la velocidad de calentamiento dependen de tres variables experimentales:

- a) La velocidad de calentamiento subyacente (en intervalo de 0 a 100 °C)
- b) La amplitud de modulación (intervalo de 10 a 100 seg.) y
- c) El período (Frecuencia) de Modulación (intervalo de ± 0.01 a 10 °C)

figura 16. ADICIÓN DE UNA SEÑAL SINUSOIDAL EN LA TEMPERATURA.



I . 3 . 2 . CONCEPTOS IMPORTANTES DENTRO DE LA CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

A continuación se revisaran algunos conceptos importantes dentro de la MDSC, que permitirán establecer los parámetros necesarios para el análisis de resultados.

1.3.2.1. FLUJO TOTAL DE CALOR.

El flujo total de calor es la suma de todos los eventos térmicos que ocurren en la muestra y se calcula como un promedio de la señal correspondiente al flujo de calor modulado mediante un análisis de la transformada de Fourier.

La ecuación empleada por el MDSC para el Flujo de Calor es la siguiente:

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \left(\frac{dT}{dt} \right) + f(t, T)$$

..... 14

donde:

$\frac{dQ}{dt}$ = Flujo de calor total medido por el calorímetro.

C_p = Capacidad calorífica específica.

$\frac{dT}{dt}$ = Velocidad de calentamiento.

$f(T,t)$ = Respuesta cinética de la muestra.

El flujo total de calor se calcula en el MDSC, como el promedio oscilante de la señal sin tratamiento de flujo de calor modulado. La señal sin tratamiento del flujo de calor total no está adecuada "al tiempo real" de la temperatura que el equipo mide a través del software, y por lo tanto las transiciones parece que ocurren bajas en temperatura en comparación con la señal calculada. Esta diferencia es el resultado del tiempo de retraso asociado con la deconvolución del tiempo real.

A saber, existe una modulación sinusoidal en el análisis térmico modulado, que representaría que en una sola muestra se realizaran dos experimentos en forma simultánea, el primero simulando corrida en DSC convencional, representado por el promedio de la velocidad de calentamiento y la segunda, el comportamiento sinusoidal o simultáneo de la misma velocidad, que dependen, ambas, de las condiciones establecidas inicialmente: velocidad de calentamiento, periodo de modulación y amplitud de la modulación de temperatura.

Aunque la temperatura real de la muestra cambia en forma sinusoidal durante el proceso de calentamiento o enfriamiento, existe un desplazamiento en las señales con respecto a la temperatura modulada, por lo que se calcula el promedio de los valores medidos por el termopar colocado en la celda que contiene la muestra. Por lo tanto la ecuación (63) que define al flujo de calor, lo establece en función inicialmente por del C_p multiplicado por la velocidad de calentamiento y en segundo lugar, en función del comportamiento cinético. Por lo tanto el flujo de calor está en función de tres variables importantes, el tiempo, el flujo de calor modulado y la velocidad de calentamiento modulado, siendo esta velocidad simplemente la derivada de la temperatura modulada. Las gráficas que se pueden obtener son complejas, y se requiere del análisis deconvolucionado de la transformada discreta de Fourier para poder obtener mayor información sobre el proceso térmico que se analiza. (Verdonck, 1999)

Cabe recordar que el programa del calorímetro trabaja con la transformada de las series con el mismo nombre, que estudian los fenómenos periódicos, relacionando a la amplitud, la frecuencia y sobre todo al tiempo. La transformada de Fourier establece la frecuencia del proceso, que responde ante un estímulo sinusoidal de frecuencia arbitraria, a diferencia de la transformada de Laplace que establece solamente la estabilidad del sistema. (Kaplan, 1986)

I . 3 . 2 . 2 . DISTRIBUCIÓN DE TRANSICIONES EN EXPERIMENTOS CON MDSC.

La deconvolución de la señal es el proceso por el cual se separan los datos (temperatura modulada y modulación del flujo de calor) dentro del promedio y la transición (cambios totales en los valores de temperatura y flujo de calor). En el MDSC, la separación de dichas señales se logra mediante una técnica matemática conocida como transformada discreta de Fourier.

Existe un componente de capacidad calorífica que sigue directamente la velocidad de calentamiento modulado y, un componente que no imita a la velocidad de

calentamiento, denominado componente cinético. El MDSC determina el flujo de calor total y lo separa en estas dos componentes, como puede observarse en el cuadro 9 donde se presenta la separación de las señales que componen al flujo de calor. En primer lugar, el flujo de calor reversible tiene un significado termodinámico relacionado con el C_p , que depende de la velocidad de calentamiento y que puede reconocer al presentarse una transición vítrea; el flujo de calor no reversible, dependiente del tiempo, implica al componente correspondiente a los cambios cinéticos propios del material y que pueden ser reconocidos en la entalpía de relajación, evaporación, cristalización, etc. y que serán explicados más ampliamente en puntos posteriores.

cuadro 9. SEPARACIÓN DE LAS SEÑALES RELACIONADAS AL FLUJO DE CALOR.

$\frac{dQ}{dt} = C_p \left(\frac{dT}{dt} \right) + f(t, T)$	
Flujo total de calor	Componente correspondiente a cambios cinéticos
Componente correspondiente a la Capacidad Calorífica	
Dependiente de la Velocidad de calentamiento	Dependiente del tiempo
Flujo de Calor Reversible	Flujo de Calor No Reversible
<ul style="list-style-type: none"> • Transición vítrea • Fusión (algunas) 	<ul style="list-style-type: none"> • Entalpía de relajación • Evaporación • Cristalización • Descomposición • Fusión (algunas)

1.3.2.3. TRANSICIÓN VITREA.

Tanto en productos farmacéuticos como en productos químicos, como son los polímeros y en los mismos alimentos, la temperatura de transición vítrea es importante ya que representa un punto crítico cuando se hace referencia a la estabilidad, manejo, manufactura y/o condiciones de almacenamiento de los mismos. Esta temperatura representa la temperatura por abajo de la cual la movilidad molecular de los vidrios amorfos se ve dramáticamente reducida y por arriba de la cual, los materiales gomosos

amorfos se caracterizan por un incremento en el número o en la magnitud de los movimientos moleculares, dando como consecuencia un incremento en la reactividad química y se está propenso a estar en un estado de metaestabilidad de los sólidos amorfos y cristalinos al mismo tiempo. (Rabel *et al*, 1999)

Muchos alimentos congelados contienen una fase de agua “no congelable” a temperaturas muy bajas, dando como consecuencia un proceso de concentración por congelación de solutos. En el área de las bajas temperaturas, para dar mayor estabilidad a los alimentos, se ha dado gran importancia a la viscosidad en las disoluciones congeladas, es así que a muy altas viscosidades (mayores de 10^{12} Pa s), se presentan estados sólidos amorfos o estados vítreos, que aumentan la estabilidad de los alimentos.

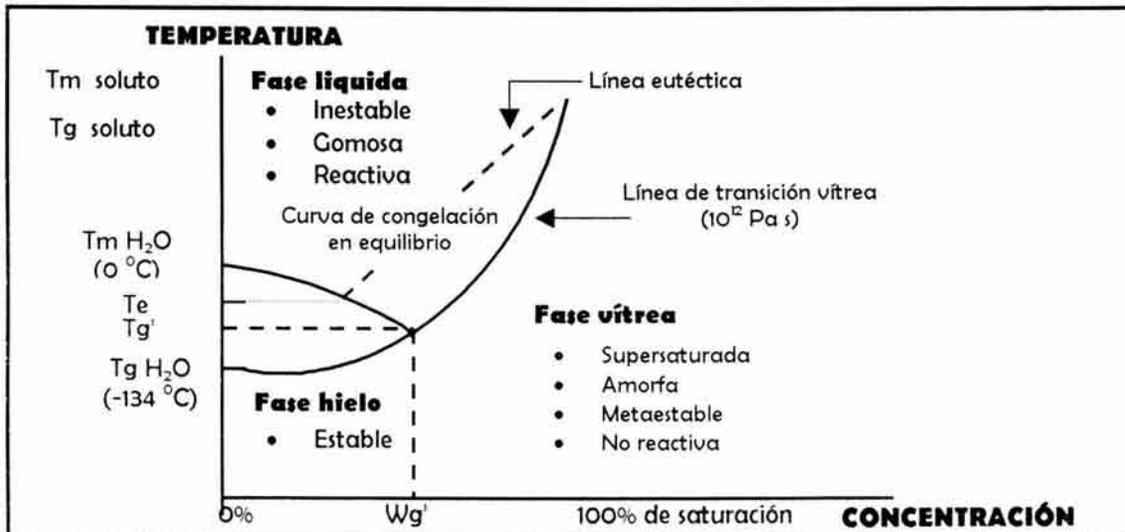
Cuando los sólidos presentan un estado metaestable no cristalino, se les conoce como estado “vidrioso” o estado vítreo. El cristal puede caracterizarse como un líquido con extrema viscosidad que puede fluir pero con extremadamente baja difusión molecular. La transición vítreo/gomoso es un fenómeno cinético que depende del tipo y de la concentración de los solutos y de su temperatura.

En la figura 17 se muestra la línea de transición en función a la temperatura y a la concentración, donde se esquematiza la línea de transición vítreo, definida por la viscosidad, la curva de equilibrio durante la congelación y la línea teórica eutéctica, así como la descripción de la reactividad de los tres estados. La temperatura de transición vítreo (T_g), la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura eutéctica (T_e), estas tres con los valores correspondientes al agua; el punto T_g' representa la temperatura de transición vítreo de la máxima concentración por congelación de la solución y W_g' representa el aumento del agua no congelable atrapada en el vidrio.

Arriba y a la izquierda de la línea de transición vítreo, se encuentran las soluciones de sistemas complejos, como son los alimentos que están en estado gomoso o estado líquido en donde son inestables y reactivos. Abajo y a la derecha de la curva, el sistema está transformado a un estado vítreo, dando como resultado una viscosidad extremadamente grande en donde no existen posibilidades de reacción en los sólidos amorfos. Existe la hipótesis de que los alimentos que se encuentran en este estado, están

en una gran estabilidad ya que el agua en la solución concentrada se encuentra inmovilizada, por lo tanto no está disponible para reaccionar. Existen también zonas (no esquematizadas en la figura) que corresponderán a los productos deshidratados, de humedad intermedia y de productos congelados.

figura 17. DIAGRAMA DE ESTADO TEMPERATURA CONCENTRACIÓN PARA SOLUCIÓN ACUOSA.



(Goff, 1994)

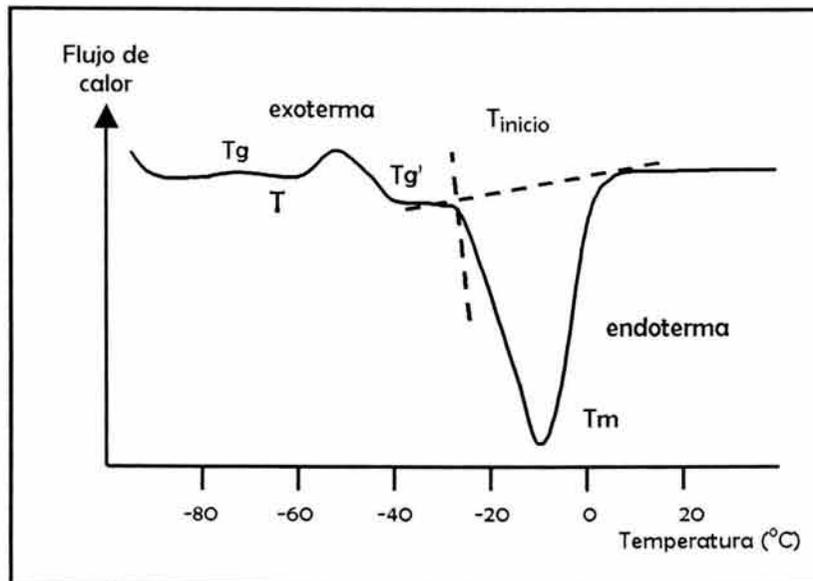
En alimentos es subjetivo hablar del equilibrio en la congelación, en el cual se supone una máxima concentración por congelación ya que la viscosidad de esta agua no congelada concentrada y supersaturada existe además del punto eutéctico que da como consecuencia una gran cantidad de vidrios meta estables. Estas transiciones vítreas son fácilmente detestables por calorimetría diferencial de barrido.

Las transiciones son mas parecidas a la combinación de la relajación o disminución de los vidrios y el principio de la fusión del hielo, como puede mostrarse en la figura 18.

En esta figura se observan varios eventos, T_g' corresponde a la temperatura de transición vítrea de la máxima concentración por congelación de la solución, que corresponde al

punto medio de la línea base; T_g , temperatura del evento térmico, inferior a T_g' posiblemente la temperatura de transición de la formación de los vidrios durante la fase de no equilibrio durante la congelación y es el resultado parcial de la concentración por congelación. T_d es la temperatura de devitrificación de los vidrios formados durante la fase no equilibrada de la congelación, dando como resultado una pequeña exoterma. T_{inicio} que corresponde a la temperatura de inicio de la fusión endotérmica, obtenida de la extrapolación de la línea base; T_m correspondiente a la temperatura de fusión y que corresponde al pico de la endoterma.

figura 18. REPRESENTACIÓN DE TERMOGRAMA CON TRANSICIÓN VITREA DE SACAROSA AL 20%.



Los métodos calorímetros se emplean para caracterizar el agua en los alimentos suponiendo que el agua no congelable es idéntica al “agua enlazada”, es decir el agua que tiene interacciones muy fuertes con otros constituyentes para permitir cristalizar durante el enfriamiento. Si una fracción de agua no congelada corresponde a esta definición es probable que en muchos materiales otra fracción del agua “no congelable” sea solo agua incorporada en la fase amorfa o vítrea.

La fase vítrea es evidenciada en DSC mediante una inflexión resultante de un cambio en el calor específico de una muestra. Este cambio está unido a una transición de segundo orden, el cual consiste en la transformación de uno a otro tipo de vidrio, una fracción del agua vítrea puede cristalizar en el curso del recalentamiento, un hecho indicado por un pico exotérmico.

I . 3 . 2 . 4 . CAPACIDAD CALORÍFICA.

La Capacidad Calorífica se calcula como la relación de la Amplitud de la Modulación del Flujo de Calor (AMFC) dividida por la Amplitud de la Modulación de la Velocidad de Calentamiento (AMVC).

$$\frac{AMFC}{AMVC} K^* = C_p$$

..... 15

donde K^* es un valor que corresponde a una constante del MDSC para la medición de C_p , la cual se obtiene mediante una calibración previa que hará más exacto el cálculo y separación apropiada de la señal del flujo total de calor en sus componentes reversibles y no reversibles.

Dicha constante se calcula como una relación de la capacidad calorífica teórica de un material estándar, dividida por la capacidad calorífica de dicho material medida directamente por el calorímetro.

La capacidad calorífica de la muestra determinada por el software de la transformada discreta de Fourier, mide continuamente la amplitud de modulación del seno de la onda en las señales de temperatura de la muestra y el flujo de calor. Utilizando estas amplitudes, la señal de C_p se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$C_p = K_{cp} \left(\frac{Q_{amp}}{T_{amp}} \right) \left(\frac{\text{periodo}}{2\pi} \right)$$

..... 16

donde:

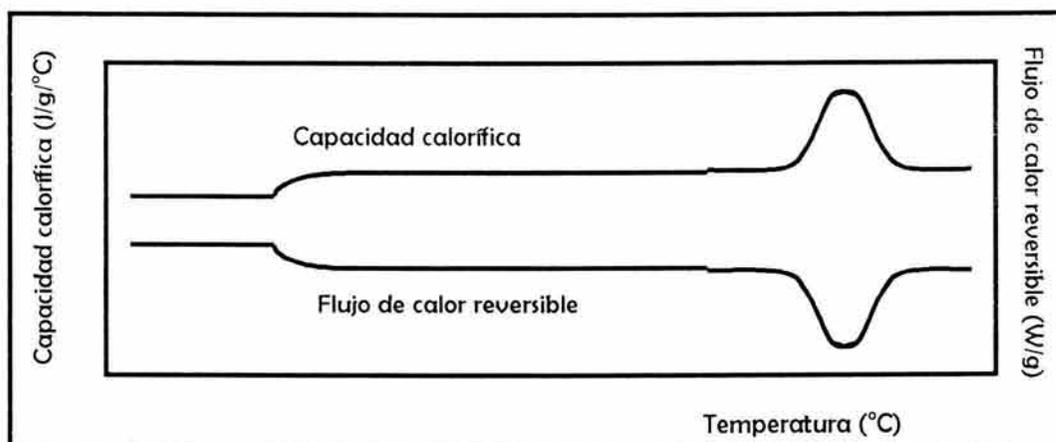
C_p =	Capacidad calorífica (mJ/°C)
K_{cp} =	Constante de calibración de C_p
Q_{amp} =	Amplitud de flujo de calor (mV)
T_{amp} =	Amplitud de temperatura (°C)
periodo =	Período de modulación (seg)

1.3.2.5. FLUJO DE CALOR REVERSIBLE.

El flujo de calor reversible es el componente del flujo total de calor, el cual se calcula por la conversión de la capacidad calorífica medida dentro de la señal del flujo de calor.

Dada la señal de C_p , el flujo de calor reversible se calcula multiplicando $(-C_p)$ por la velocidad de calentamiento programada. Debe tomarse en cuenta que el $-C_p$ se utiliza en el cálculo real, de tal forma, que las transiciones endotérmicas y exotérmicas, se manifiestan en dirección descendente y ascendente respectivamente, como puede verse en la figura 19.

figura 19. COMPORTAMIENTO DEL FLUJO DE CALOR REVERSIBLE CON RESPECTO AL C_p .



1.3.2.6. FLUJO DE CALOR NO REVERSIBLE.

El Flujo de Calor no Reversible es la parte cinética de la suma de todos los eventos térmicos que ocurren en la muestra, y es calculado mediante la substracción del flujo de calor reversible al Flujo Total de Calor.

$$\text{Flujo de Calor no Reversible} = \text{Flujo Total de Calor} - \text{Flujo de Calor Reversible}$$

Como se puede ver, el flujo total de calor se divide en dos componentes, uno que es dependiente de la velocidad de calentamiento [$C_p (dT/dt)$], y otro que solamente depende de la temperatura [$f(T,t)$]. En otras palabras, existe un componente (dependiente de la capacidad calorífica) que sigue la modulación de la velocidad de calentamiento y otro el cual es independiente (componente cinético).

1.3.2.7. AMPLITUD DE LA MODULACIÓN.

El propósito del parámetro de amplitud en el segmento modulado, es para seleccionar la magnitud de la onda sinusoidal de la modulación de la temperatura, de manera más específica, la amplitud en la modulación de la temperatura es la máxima temperatura positiva o negativa en grados centígrados del perfil de la temperatura subyacente durante un ciclo de la modulación, la cual se sitúa en el intervalo de 0 a $\pm 10^\circ\text{C}$.

Las amplitudes de $\pm 1^\circ\text{C}$ son adecuadas para calentamiento, enfriamiento o experimentos isotérmicos. Deben usarse amplitudes más grandes cuando la transición vítrea a detectar sea débil, y amplitudes más cortas para análisis de fusión. Por otro lado, es recomendable evitar emplearse amplitudes de ± 0.03 debido a que son difíciles de controlar.

1.3.2.8. PERIODO DE LA MODULACIÓN.

El propósito del periodo en el segmento correspondiente a la modulación, es para seleccionar la longitud en tiempo del ciclo de la modulación, es decir, es el tiempo

necesario para completar un ciclo en la modulación (el periodo es el inverso de la frecuencia en la modulación). Dicha oscilación del periodo puede variar de 10 a 100 segundos y es automáticamente controlado por el equipo.

De tal forma, el equipo puede incrementar la sensibilidad o resolución en la detección de una transición de acuerdo a los siguientes criterios:

Largas amplitudes = Mayor Sensibilidad.

Pequeñas amplitudes = Mayor Resolución.

1.3.2.9. VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO.

La selección de la velocidad de calentamiento en el MDSC tiene el mismo efecto sobre los resultados experimentales que en un DSC tradicional, es decir, elevadas velocidades de calentamiento reducen el tiempo del experimento e incrementa la sensibilidad sacrificando parte de la resolución del equipo, mientras que por otro lado, velocidades más bajas retardan el experimento pero incrementa la resolución a expensas de la sensibilidad.

1.3.2.10. CALIBRACIÓN DE LINEA BASE.

La calibración de la línea base mide la desviación de las curvas de flujo de calor con respecto a cero, de manera que ésta sea tomada en cuenta durante la calibración. La desviación de los datos se calcula para determinar la mejor línea recta por el RMS mínimo (raíz del cuadrado medio) ajustando la diferencia en la salida entre los termopares de referencia y muestra.

a) Calibración para la Constante de Celda.

Esta calibración se basa en una corrida en la cual se utiliza un metal estándar (por ejemplo el Indio) que es calentado hasta su punto de fusión. La constante de celda corresponde a la relación del valor para el calor de fusión calculado entre el calor de fusión bibliográfico.

b) Calibración para la Temperatura.

La calibración para la temperatura se determina en una corrida experimental en la cual se utiliza un material estándar al igual que en la calibración de la constante de celda que se calienta hasta su punto de fusión, de hecho, ambas constantes pueden ser obtenidas de una sola corrida. El punto de fusión calculado para este material se compara con su valor conocido, donde la diferencia se calcula como calibración de temperatura.

c) Calibración para Capacidad Calorífica.

La calibración está basada en el análisis de la muestra estándar de capacidad calorífica conocida (ej. zafiro) y comparando el valor calculado con el valor de la literatura a la temperatura de interés enviando los resultados al controlador del instrumento.

II . METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

II.1. OBJETIVOS.

OBJETIVO GENERAL:

Demostrar que se presentan modificaciones estructurales en carne de cerdo al ser sometida a congelación y recongelación a partir del análisis térmico por MDSC, analizando los cambios fisicoquímicos en carne fresca en enfriamiento y las consecuencias de estos tratamientos en el calentamiento, así como en carne y jugos liofilizados.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- 1.** Analizar el efecto de la congelación y recongelación en carne de cerdo, a partir de los cambios fisicoquímicos (C_p , entalpía, entropía y energía de Gibbs), que permitirán establecer las modificaciones en los requerimientos energéticos durante el cambio de fase en la cristalización.
- 2.** Determinar los cambios más importantes durante el calentamiento de carne tratada térmicamente a bajas temperaturas, para establecer la evidencia del efecto de éstos sobre posibles cambios estructurales.
- 3.** A partir del análisis térmico en carne y jugos liofilizados después de ser aplicados tratamientos térmicos a bajas temperaturas, establecer la evidencia de que las modificaciones estructurales pueden deberse tanto a la orientación de fibras musculares como a los efectos de la congelación y recongelación.

II . 2 . DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL.

En la figura 20 se presenta el cuadro metodológico, que describe en forma general el desarrollo experimental realizado para cumplir los objetivos planteados, así como las actividades que se desarrollaron.

En las pruebas experimentales se trabajó con 3 muestras de lomo de cerdo, provenientes de machos capados de 6 meses de edad, con un peso aproximado de 100 kg, el peso promedio de las cañas fue de 3.7 kg. Se recomendó que las condiciones de sacrificio fueran constantes y se seleccionó siempre al mismo proveedor. Se utilizó lomo de carne de cerdo, ya que esta es un músculo liso, magro, suave y que presenta una disposición de fibras musculares en una sola dirección.

La parte central del primer lomo fue utilizado para realizar las pruebas de velocidad de congelación, el segundo para las pruebas de análisis térmico y el tercero para ser sometido a liofilización, éste ultimo experimento será descrito posteriormente.

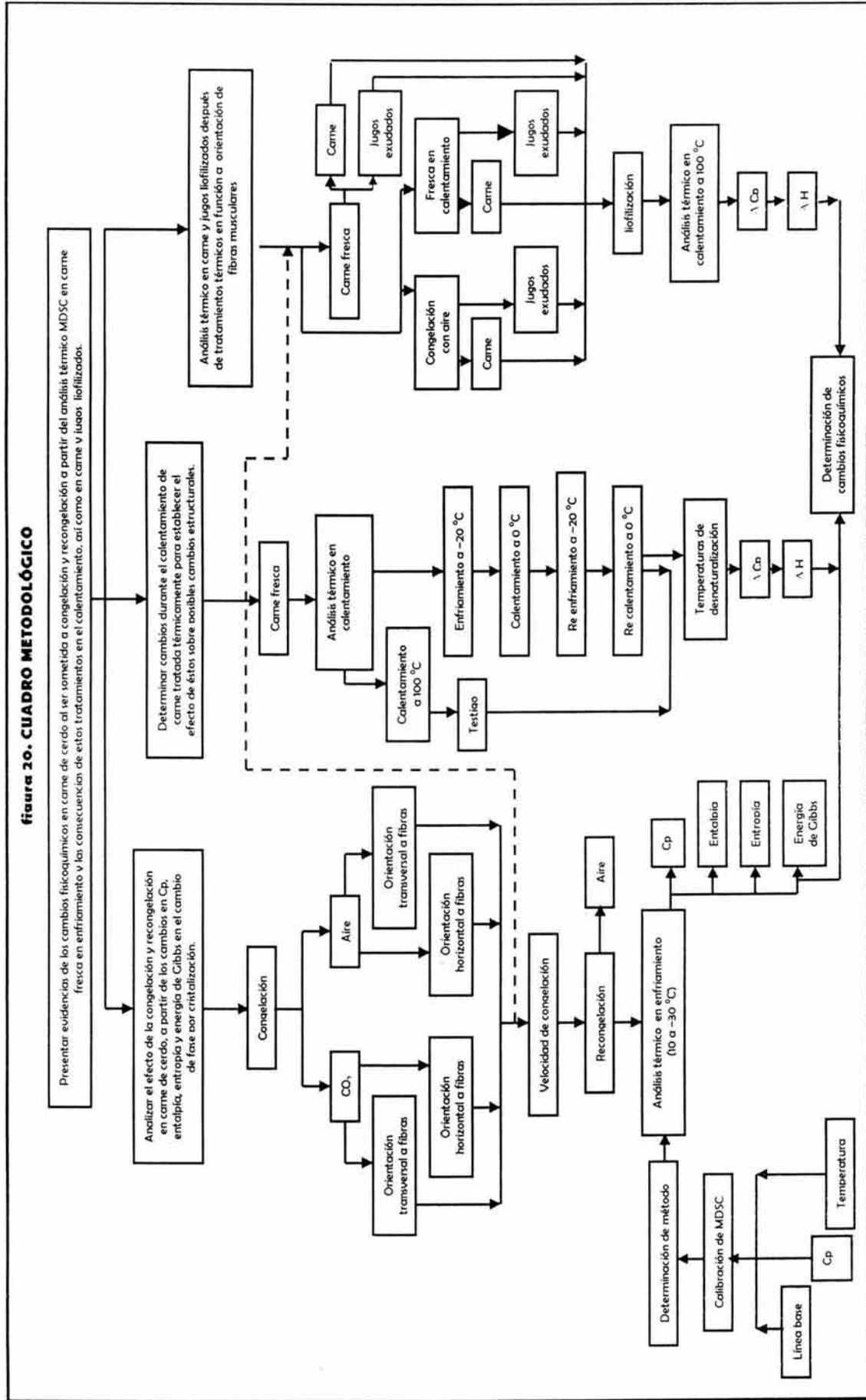
Los cortes necesarios tanto para la determinación de la velocidad de congelación como para las pruebas del análisis térmico y liofilización, fueron realizados de tal forma que se disminuyera o eliminara el daño que se podría provocar por el mismo, por lo tanto se utilizó el mismo cuchillo, afiliado antes del corte y ejerciendo la fuerza suficiente para evitar daños por cizallamiento.

II . 2 . 1 . VELOCIDAD DE CONGELACIÓN.

Se utilizaron dos medios de enfriamiento donde se determinó la velocidad de congelación de la carne:

1. CO₂ por contacto con placa de acero inoxidable con temperatura del medio de 55°C.
2. Túnel de congelación con velocidad de aire en el intervalo de 10-12 m/s temperatura de -25 °C

figura 20. CUADRO METODOLÓGICO



En el primer caso se utilizaron espesores de 1 y 2 cm, con diámetro aproximado de 8 cm donde, en el centro geométrico de cada muestra se colocó un termopar validado tipo T y se determinó el perfil térmico, partiéndose de temperatura ambiente hasta que se alcanzara la temperatura de -25°C con el acomodo que se indica en la figura 21 y teniendo una proporción de carne/ CO_2 de 1 a 5 en peso (0.5 kg de carne por 2.5 kg de CO_2). Este arreglo se introducía en una hielera para disminuir las pérdidas de calor.

En el túnel de congelación ARMFIELD FT 36-F con 4 charolas; en las dos centrales se colocó la materia prima, se controló la temperatura a -25°C ; nuevamente se colocaron termopares validados en el centro geométrico de la muestra, para determinar el perfil térmico. La diferencia de la orientación de las fibras se visualiza en la figura 22.

Cabe resaltar que en este tratamiento se utilizó solamente un espesor de 2 cm.

figura 21. ACOMODO EN CONGELACIÓN CON CO_2 .

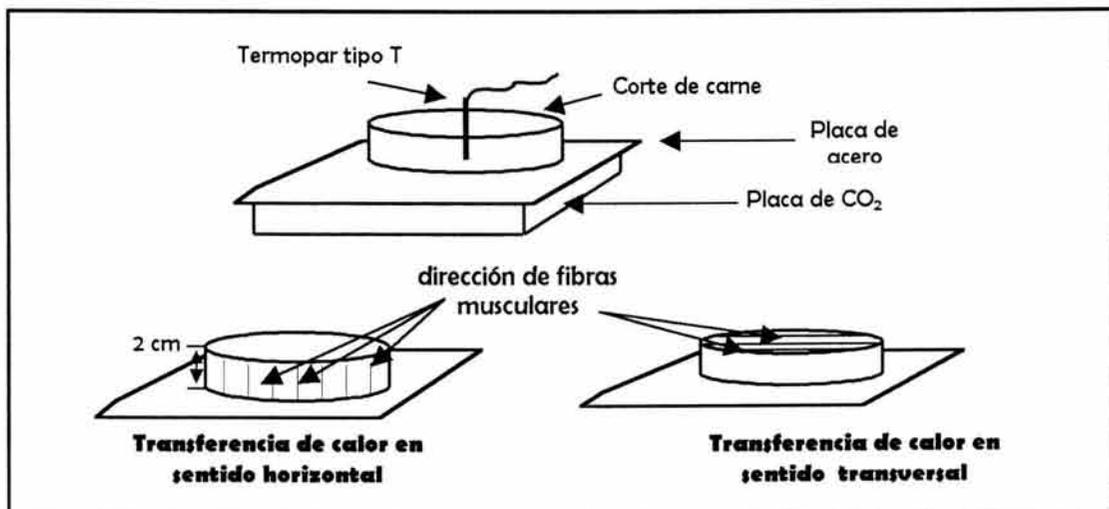
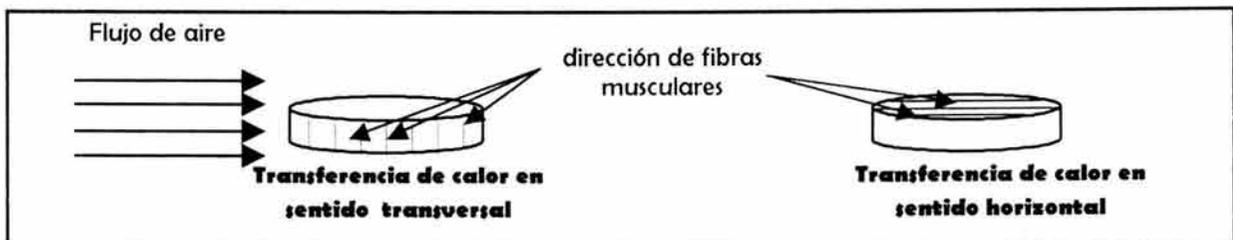


figura 22. ACOMODO EN CONGELACIÓN EN TUNEL.



Cada corrida experimental se realizó por triplicado. El análisis estadístico consistió en determinar los promedios de temperatura en cada tiempo a intervalos de 1 minuto, se ajustó el comportamiento y se determinó en las zonas de enfriamiento y subenfriamiento las ecuaciones de regresión y los coeficientes de determinación, para posteriormente comparar los resultados por pruebas de hipótesis.

II . 2 . 2 . ANÁLISIS TÉRMICO.

En el análisis térmico se utilizaron muestras de lomo con pesos aproximados de 20 a 25 mg, variándose las condiciones de análisis como se indicará más adelante.

Previamente el MDSC modelo TA 2920, fue sometido a procedimientos de calibración donde se requieren 3 puntos básicos:

- Calibración de línea base
- Constante de celda
- Temperatura

- ***Línea base.***

La calibración de línea base necesita ser desarrollada para cada celda de DSC, implicando el calentamiento de la celda en el intervalo completo de temperatura en que será operado el equipo.

La calibración de línea base mide la desviación de la curvas de flujo de calor con respecto a cero de manera que, ésta sea tomada en cuenta durante la calibración y es calculada a partir de los datos obtenidos cuándo una celda vacía de DSC se calienta en un cierto intervalo de temperatura dado. Se calcula la desviación de los datos para determinar la mejor línea recta.

- **Constante de celda**

Requiere de un estándar, en este caso Indio y una charola vacía como referencia. La determinación de la constante de la celda se basa en una corrida en la cuál un material conocido de calibración (Estándar), se somete a calentamiento hasta su temperatura de fusión y los datos son capturados para su análisis.

La constante de celda es la relación del calor conocido de fusión al calor medido experimentalmente en un material de calibración. Este calor experimental se calcula utilizando la integración del área del pico, normalizada al peso de la muestra.

- **Temperatura**

Requiere como materiales estándar Zinc e Indio, materiales utilizados para calibrar al instrumento por temperatura.

La calibración de la Temperatura se lleva a cabo de manera similar a las anteriores, el material apropiado para calibración con puntos de fusión conocidos (Indio y Zinc), y cuyos valores difieran substancialmente ; cada par de puntos de fusión deben diferir entre ellos al menos por 10°C, teniendo para el Indio una temperatura de fusión de 156 °C.

II . 2 . 2 . 1 SELECCIÓN DEL MÉTODO.

La selección del método se hizo en función a 4 parámetros recomendados para la optimización de resultados:

- Selección del periodo de modulación: entre 40 y 100 seg. Tomándose para la experimentación el valor recomendado de 60 seg.

- Velocidad de calentamiento fundamental: de 1 a 5 °C/min. Seleccionado el de 5 °C/min ya que al compararlo con velocidades de 2, presentó al menos 4 ciclos en transiciones de interés en corridas preeliminares.
- Amplitud de modulación: entre ± 0.5 y 3 °C. Seleccionándose de 0.8 °C/min.
- Velocidad de recolección de datos por el ordenador de lecturas: de 0.2 a 1000 seg.

Como variables obtenidas se seleccionaron los perfiles de las mismas como variables dependientes o de respuesta:

1) flujo de calor y Cp complejo *vs.* temperatura. Determinación de la existencia de modificaciones o transiciones debidas a desnaturalización de proteínas, Determinación de los cambios de entalpía, los valores iniciales de los cambios.

2) Flujo de calor modulado *vs.* derivada de temperatura modulada, indica el control sobre estabilidad del sistema, se puede ver si hubo pérdida de humedad o de muestra ya que los cambios pueden ser atribuidos a los cambios en la estructura del alimento

3) Derivada de la temperatura modulada *vs.* tiempo.

Al momento de derivar la señal sinusoidal adicionada a la temperatura con respecto al tiempo, estaremos obteniendo en realidad la velocidad modulada, de tal forma, que se puede analizar el efecto de dicha velocidad para llegar a una temperatura en un tiempo dado.

4) Derivada del flujo de calor modulado *vs.* tiempo. En este gráfico se puede observar la disminución en tiempo que provoca la modulación en el flujo de calor en la detección de una misma transición, además, proporciona información necesaria a cerca de la confiabilidad del método para su interpretación.

II.2.3. ANÁLISIS TÉRMICO DE CARNE.

Este análisis se realizó en varias partes, como puede verse en la figura 20 correspondiente al cuadro metodológico y, que fueron las siguientes:

- 1- En carne fresca
 - a. En congelación y recongelación
 - b. En calentamiento
- 2- En carne y jugos liofilizados
 - a. En calentamiento

Todos los ensayos fueron realizados en las mismas condiciones de calibración: constante de celda de 1.0908, temperatura a un punto con Indio a 156.65 °C y constante de capacidad calorífica de 1.1740.

La experimentación se aplicó en ambiente de nitrógeno a 60 ml/ min., con una masa promedio de muestras de 24.2 mg.

El método empleado consideró igual a los segmentos de isoterma en 5 minutos; una rampa a 5°C/ minutos y la modulación del flujo de calor de 0.80 °C cada 60 segundos. Los ensayos fueron realizados en las mismas condiciones de calibración: constante de celda de 1.0908, temperatura a un punto con Indio a 156.65 °C y constante de capacidad calorífica de 1.1740. La experimentación se realizó en ambiente de nitrógeno a 60 ml/ min., con una masa promedio de muestras de 24.2 mg.

Para evaluar el efecto de la congelación y recongelación, fue necesario en primer lugar determinar en carne fresca, las transiciones y/o temperaturas de transición en calentamiento para partir de una base segura al compararlas con las que se presentan en la bibliografía especializada, cabe aclarar que en la presentación de resultados, se comienza con la comparación de los efectos entre congelación y recongelación.

II . 2 . 3 . 1 . ANÁLISIS TÉRMICO EN CARNE FRESCA EN CONGELACIÓN Y RECONGELACIÓN.

En esta etapa experimental se sometió la muestra 1, de carne fresca a enfriamiento a -20°C y la muestra 2, donde primero se enfrió a -20°C , se calentó a 0°C y se recongeló nuevamente a -20°C .

La comparación de los diferentes tratamientos, se hizo con base en los gráficos de flujo de calor y C_p complejo *vs.* Temperatura. Se analizaron segmentos de 10°C , los valores de las temperaturas de inicio de las transiciones, el pico máximo de las mismas, el cambio del C_p en cada transición, así como las temperatura de congelación.

Para la realización del análisis de los cambios fisicoquímicos, fue necesario determinar la entalpía en congelación, la entalpía y C_p puntuales, la entropía y la energía de Gibbs, que cubrirán el objetivo particular propuesto en estas actividades.

Las relaciones termodinámicas que se consideraron para el análisis de los resultados fueron las que se presentan a continuación, donde, a partir de la información arrojada por el MDSC fueron aplicadas para calcular tanto la tendencia de la entropía (sin considerar la entropía de los alrededores) y la energía de Gibbs, suponiendo que las condiciones experimentales fueron llevadas a Presión constante:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

..... 17

$$\Delta H = C_p dT$$

..... 18

Como la entalpía es función de temperatura y presión:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

..... 19

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

..... 20

$$dH = \underbrace{C_p dT}_{H f(T) \text{ a } P=\text{cte}} + \underbrace{\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right]}_{\text{Efecto de } P \text{ a } T=\text{cte}} dP$$

..... 21

$$\Delta S = C_p \frac{dT}{T}$$

..... 22

Como también la entropía es función a la temperatura y la presión:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

..... 23

La energía de Gibbs se establece como:

$$\Delta G = H - T\Delta S$$

..... 24

Por lo tanto, en el equipo se pueden determinar la entalpía en la formación de los cristales de hielo, así como las temperaturas iniciales de congelación y recongelación (PIC) y los cambios de C_p .

Para la determinación del cambio de entalpía en la zona de congelación, se obtuvo la integral del flujo de calor en función a la temperatura, en el caso del cálculo del cambio de la entropía, se determinó en función al área de la integral de la relación de C_p/T con respecto a la temperatura absoluta y el cambio en la energía de Gibbs utilizando la ecuación 73.

II . 2 . 3 . 2 . ANÁLISIS TÉRMICO EN CARNE FRESCA EN CONGELACIÓN Y RECONGELACIÓN EN CALENTAMIENTO.

En el análisis del comportamiento térmico frente a la congelación y recongelación en calentamiento se utilizaron los siguientes métodos:

1. calentamiento de carne fresca a 90 °C (considerada como muestra testigo)
2. calentamiento de carne congelada a -20°C y calentada a 90°C (analizada como la carne congelada)
3. calentamiento de carne congelada a -20°C y calentada a 0°C (considerada como la materia prima para ser recongelada)
4. calentamiento de carne recongelada de -20°C a 90°C.

En esta sección solamente se analizan las transiciones que se presentaron en las curvas de flujo de calor y el Cp, para ser comparadas con los resultados bibliográficos.

II . 2 . 3 . 3 . ANÁLISIS TÉRMICO EN CARNE Y JUGOS LIOFILIZADOS.

La carne liofilizada cuenta con muy bajo contenido de humedad ya que fue sometida a un secado por congelación, basada en la sublimación del agua, donde los cristales formados durante la congelación o recongelación, determinarán los daños estructurales y permitirán establecer si en este caso, el contenido de humedad en las muestras de carne y/o sus jugos cambiarán el comportamiento térmico de las proteínas y demás compuestos que pudieran ser dañados por efecto de los tratamientos térmicos a bajas temperaturas.

Se aclara, que las condiciones de liofilización: temperaturas de congelación a -40 °C y la aplicación del vacío para llevar a cabo la sublimación del agua (con calentamiento controlado de aproximadamente 55 °C y con control de presión total en cámara de 0.10 a 0.15 mm Hg) se mantuvieron constantes durante toda la deshidratación, garantizando así que los posibles daños estructurales son debidos a los tratamientos térmicos y no al mismo tratamiento.

Para la obtención de la carne y los jugos que fueron sometidos a análisis térmico, se partió de piezas de carne de 1 cm de espesor que se dejaron desjugar 12 h previas al tratamiento térmico, congelación con CO₂ y en túnel de congelación, separándose los jugos y una muestra más de carne que fueron liofilizados.

Posteriormente, se realizó la descongelación de ellas a una temperatura de 25°C durante 12 h, las muestras descongeladas, fueron nuevamente sometidas a desjugado en las mismas condiciones y estos jugos, junto con la carne fueron nuevamente liofilizados.

En la determinación del probable daño por la recongelación, la segunda parte de la muestra fue sometida nuevamente al mismo tratamiento bajo las mismas condiciones experimentales de congelación, descongelación y liofilización.

Todas las muestras fueron analizadas para cubrir el último objetivo, que determinará si existe un efecto de la congelación y la recongelación de carne en cuanto a los cambios en las transiciones y, determinar si a este nivel, es importante la orientación de las fibras de la misma sobre los cambios en el comportamiento calorimétrico.

III . RESULTADOS Y ANÁLISIS

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

III . 1 . VELOCIDAD DE CONGELACIÓN.

Se compararon dos medios de enfriamiento, el primero con CO₂ por contacto en placas por la parte inferior y, el segundo en túnel de congelación. En ambos casos las direcciones de transferencia de calor se rigieron por la dirección de las fibras de carne.

El comportamiento de la temperatura durante la congelación de cortes de carne de cerdo con espesor de 1 y 2 cm, por enfriamiento con CO₂ realizado en función a la orientación de las fibras de tejido con respecto al contacto con la placa metálica se presenta en la figura 23, donde puede visualizarse que cuando el contacto es en forma transversal, se requiere mayor tiempo para alcanzar la temperatura final en el centro del producto 39.5 minutos para espesor de 2 cm que cuando se compara con la el espesor de 1 cm, con un total de 34.16 minutos, representándose una disminución del 13.51%; en la orientación horizontal se tienen tiempos totales para 1 y 2 cm respectivamente de 27.33 y 32.33, representando el 15.46%. Al comparar el mismo espesor de 1 cm pero en las 2 orientaciones, se tiene 19.99% de diferencia, y para 2 cm de 18.15 %.

Estos resultados, en función a orientación de las fibras para la congelación, son importantes ya que puede verse que existe diferencia entre las dos orientaciones en una congelación con CO₂ reforzando lo establecido por Da, 1999 donde existe una variación de casi el 40% en la congelación de carne de res con un espesor de 25 mm, implicando que existe un efecto importante del espesor de la muestra.

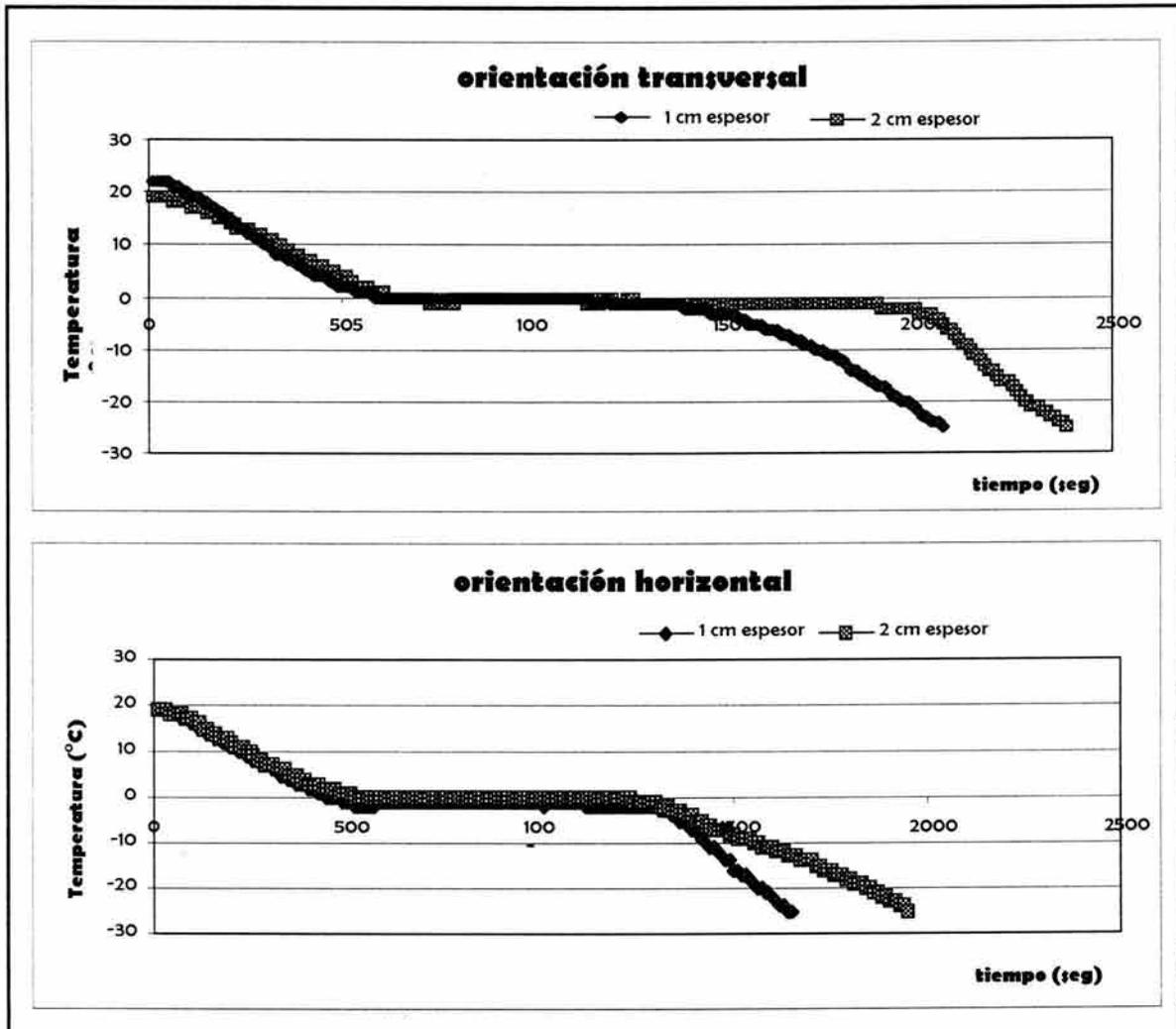
El efecto sobre los tiempos en el enfriamiento para la orientación transversal correspondió para 1 y 2 cm de espesor a 9.66 minutos y 10.16 minutos respectivamente, con una diferencia de 4.92%; esto representa en el tiempo total e congelación a 28.27 y 25.72%. Para la orientación horizontal de 9.5 y 8.5 para los mismos espesores, resaltándose que el tiempo para alcanzar el PIC fue menor para un espesor mayor, pero que la influencia sobre el tiempo total fue de 34.76 y 26.29% para cada espesor.

La etapa de cambio de fase en orientación transversal disminuyó en 31.85% (22.83 min y 33.5, a la que le corresponde un 38,55 y 59.08% sobre el tiempo total; en la horizontal de 9 minutos y 12 respectivamente, con una contribución en el tiempo total de 32.3 y 37.11%.

Cabe resaltar que aparentemente la zona de formación de cristales (zona a temperatura constante), para la orientación horizontal se reduce en tiempo, llegándose a establecer que existe mayor resistencia a la transferencia de calor en acomodo transversal que en el horizontal. Sin embargo, en esta zona al eliminarse calor latente, es la que representa mayor aportación durante el proceso de congelación, estando en límites inferiores a los establecidos por Lewis, 1993, que presenta un valor del 68.8%.

En el subenfriamiento, en orientación transversal se obtuvieron tiempos para 1 y 2 cm de 11.33 y 6 minutos, representando el 33.16 y 15.8% del tiempo total; en orientación horizontal, esta etapa representa un 32.30 y 36.59% del tiempo total.

figura 23. PERFIL TÉRMICO DE CONGELACIÓN CON CO₂ DE CARNE DE CERDO. ORIENTACIÓN TRANSVERSAL Y HORIZONTAL A FIBRAS.



En cuanto a la velocidad de transferencia de calor, se puede establecer que aunque no existe diferencia significativa en las pendiente para el enfriamiento y subenfriamiento, presentadas en el cuadro 9, puede inferirse que si existe un cambio en la difusividad térmica, presentándose velocidades de congelación para orientación transversal y horizontal, en los dos espesores estudiados, siendo estas determinadas en el centro térmico del producto.

cuadro 9. ECUACIONES DE PREDICCIÓN EN LAS ZONAS DE ENFRIAMIENTO Y SUBENFRIAMIENTO EN LA CONGELACIÓN DE CARNE CON CO₂.

Espesor	Orientación	Enfriamiento		Subenfriamiento	
		Ecuación de predicción	R ²	Ecuación de predicción	R ²
1cm	transversal	y= -0.4224x+23.436	0.988	y= -0.3542x-1.6441	0.968
	horizontal	y= -0.4364x+20.045	0.994	y= -0.7095x-0.8571	0.995
2cm	transversal	y= -0.3337x+20.852	0.992	y= -0.6273x-1.2483	0.992
	horizontal	y= -0.4085x+20.096	0.989	y= -0.3489-1.0861	0.994

Analizando en forma fraccionada cada uno de los perfiles de temperatura, se puede resaltar que la mayor influencia se presenta en la zona de congelación, en donde la meseta disminuye en cuanto al tiempo requerido en un 23% a -35°C y, en 10% para -25°C , así mismo puede decirse que existen disminuciones entre los valores de las ordenadas al origen al cambiar el espesor de las muestras de carne: 3.15% en el enfriamiento transversal y de 17.82% en orientación horizontal; en subenfriamiento en acomodo transversal de 25.79% y 20.44%.

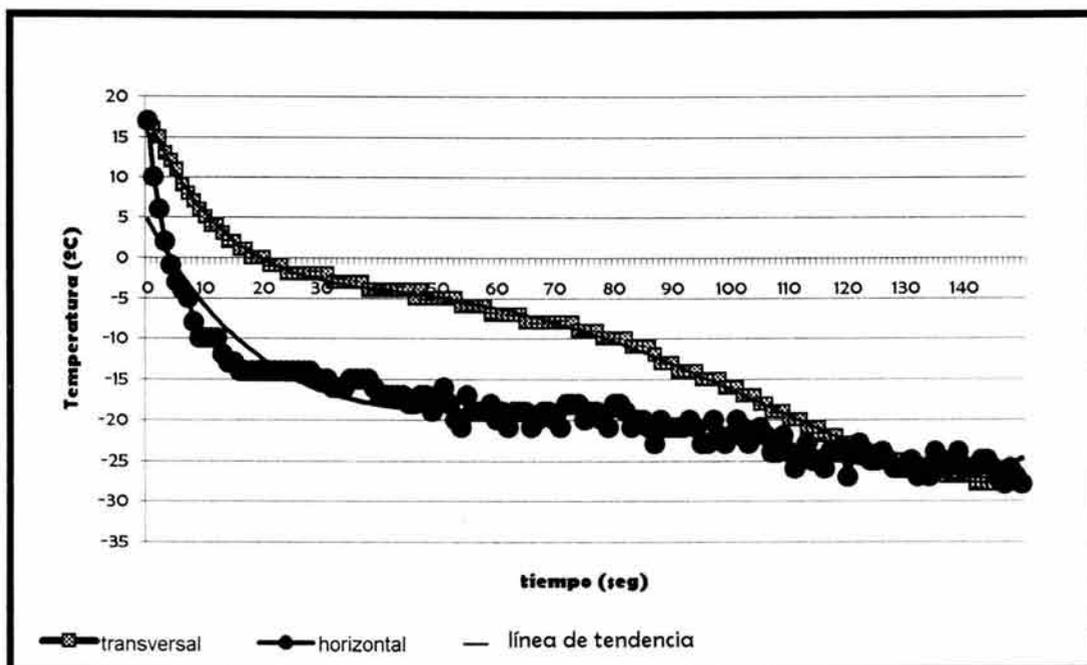
Se aclara que en las ecuaciones de predicción en la etapa de subenfriamiento, los valores de la ordenada al origen se tomaron en función al segundo descenso de la temperatura, correspondiente en ambos casos a una temperatura de -3°C .

En la congelación por túnel con temperatura de cámara en muestras de 1 cm de espesor, los tiempos totales de tratamiento, comenzando nuevamente con temperaturas de aproximadamente 20°C , incluyendo meseta de congelación y zona de subenfriamiento, en ambas orientaciones, se presenta en la figura 24 donde puede resaltarse que los tiempos son mayores que en la congelación con CO₂, en transferencia transversal 2.8

veces mayor y en horizontal 2.5 mayor, con 126 y 110 minutos respectivamente, sugiriéndose por lo tanto, que al realizarse un proceso de congelación con cualquiera de los dos métodos utilizados, se realice con la orientación de las fibras de carne en forma horizontal.

En la figura 24 se presenta en línea continua la tendencia del comportamiento.

figura 24. PERFIL TÉRMICO DE CONGELACIÓN EN TÚNEL DE CARNE DE CERDO. ORIENTACIÓN TRANSVERSAL Y HORIZONTAL A FIBRAS.



Para las zonas de enfriamiento y subenfriamiento, los resultados de las ecuaciones de regresión y el coeficiente de determinación son mostrados en el cuadro 10.

cuadro 10 . ECUACIONES DE PREDICCIÓN EN LAS ZONAS DE ENFRIAMIENTO Y SUBENFRIAMIENTO EN LA CONGELACIÓN DE CARNE EN TÚNEL.

Orientación	Enfriamiento		Subenfriamiento	
	Ecuación de predicción	R ²	Ecuación de predicción	R ²
transversal	$y = -0.9203x + 16.463$	0.9624	$y = -0.2823x + 2.056$	0.9788
horizontal	$y = -4.4x + 20$	0.9738	$y = -0.098x - 5.285$	0.7488

Las ecuaciones anteriores muestran que existe una mayor velocidad de enfriamiento en el acomodo horizontal en el túnel ya que la pendiente es más inclinada, pero en la zona de subenfriamiento, se detecta variación de temperatura y poca relación de cambio en función a tiempo, que se puede atribuir al ΔT que se maneja en el equipo (-25 ± 5 °C). Sin embargo, aunque los valores de las ecuaciones de predicción no tienen el mismo comportamiento que en la congelación por CO_2 , se considera un comportamiento razonable ya que el análisis de la etapa de subenfriamiento se tomaron para el ajuste -3 y -15 °C.

En este sentido, no solo la orientación del producto a congelar es importante, sino también el medio para realizar la congelación entre otras muchas cosas, sin embargo, en la mayoría de los casos donde se requiere determinar los tiempos de proceso, no es retomada esta observación que a saber repercute directamente tanto en la difusividad como de la conductividad térmica que se ven modificadas por estos factores y que generalmente son ignorados, tal como lo indica Sun, 1999.

Este análisis nos lleva a recordar que cuando se habla de velocidad de congelación, (considerada como el cociente entre temperatura inicial - temperatura final del producto entre el tiempo del proceso) o del tiempo total de congelación (desde la temperatura inicial hasta la final de todo el proceso), se requiere considerar la etapa de subenfriamiento o temperado como parte importante ya que ocurre después de la formación y crecimiento de los cristales de hielo y donde ocurren cambios, hasta que se iguala la temperatura del producto con la del medio de congelación, al cederse nuevamente calor sensible y donde existen una serie de modificaciones en las propiedades físicas durante el subenfriamiento, por ejemplo en:

- densidad: el agua se alcanza su máximo valor a 4°C (1,000 g/ml), el hielo a 0°C de 0.9168 y a -25 °C, 0.9481, explicándose la expansión de casi 9% en volumen.
- Cp: aunque para el agua es prácticamente de 1 KJ/Kg °C en el intervalo de 0 a 100 °C, para el hielo a - 25 °C se tiene un valor aproximado de 0.10.

- k : al igual que en el C_p , de 0 a 100 °C es de $1.2 \times 10^{-3} \text{ cal cm/seg cm}^2 \text{ }^\circ\text{C}$ y para el hielo de 5×10^{-3} . Por lo tanto esta conductividad del hielo es aproximadamente 4 veces mayor que la del agua a la misma temperatura, indicando que el hielo conducirá el calor más rápidamente.
- α : para el agua a 0 °C de 0.0012 y para el hielo de 0.0111 cm^2/seg , por lo tanto la difusividad térmica del hielo es 9 veces más grande que la del agua a la misma temperatura, indicando que el hielo sufrirá un cambio de temperatura a una velocidad más elevada que la del agua. (Heldman, 1983. Lester, 1996)

Desde el punto de vista termodinámico, en el subenfriamiento existen cambios de entalpía y como estamos en un proceso a presión constante, los cambios de calor son debidos a ella y evaluados generalmente a temperaturas inicial y final, considerando tanto el calor sensible del enfriamiento, el calor latente del cambio de fase y el calor sensible del subenfriamiento, pero esta H también está en función al contenido de humedad y las temperaturas, por lo tanto, tendrá relación directa con el porcentaje de agua congelada, estableciéndose que la mayor proporción se dará en el intervalo de -1 a -10 °C, y en mucho menor proporción en temperaturas inferiores. (Lewis, 1993)

Esta información sirve para inferir los cambios en la estructura de los alimentos congelados y su efecto en la descongelación, pero con mayor importancia en el almacenamiento, sobre todo cuando existen variaciones de temperatura, por falta de control y sobre todo en la superficie de la carne o cualquier otro alimento congelado donde por estas fluctuaciones darán como consecuencia cambios sustanciales del agua.

También cabe resaltar que en todos los casos la velocidad de congelación es grande, tanto en el caso del túnel como en la aplicación por contacto con CO_2 , que dan como consecuencia tamaños de cristal pequeños y extracelulares, que aparentemente propiciarían menor deterioro celular y menor deterioro en los atributos de calidad del producto. Sin embargo la velocidad de formación de cristales decrece conforme se incrementa la velocidad de remoción de calor acercándose a la T_g .

Esta relación es importante ya que depende del tipo y concentración de solutos que han sido difundidos en la congelación, de aquí que aparentemente, durante una congelación

extremadamente "rápida" no se tenga un equilibrio entre la fase líquida y sólida buscado en la congelación y que puede ocurrir en la fase de desprendimiento de calor latente. A altas velocidades de remoción de calor, se propicia que la concentración de solutos sea lo suficientemente alta causándose una vitrificación y que no ocurra la cristalización, debida al poco desprendimiento de calor latente, disminuyendo la movilidad molecular con un estado de no equilibrio termodinámico, por lo tanto es recomendable congelar y almacenar a temperaturas inferiores de la Tg para aumentar la vida útil del producto.

Se sabe que aunque la eficacia de la congelación de alimentos depende directamente del proceso de congelación, la calidad del alimento congelado varía significativamente en función a las condiciones de almacenamiento, donde se pueden producir toda una serie de modificaciones en la estructura cristalina, a través de procesos de recristalización observado como un proceso de crecimiento progresivo de los cristales como una consecuencia de la migración de las moléculas de agua desde cristales pequeñas a cristales grandes.

La recristalización puede dar lugar a insolubilización de proteínas, oxidación de lípidos, agregación de polímeros y oxidación de pigmentos, mermando las características organolépticas y nutricionales. Pero, la anulación de la recristalización sólo es posible por debajo de la Tg, que en disoluciones biológicas es de unos -65°C , por lo que su realización es inviable económicamente. (Ried, 1983. López, 1998)

III . 2 . EFECTO DE COCCIÓN SOBRE DIMENSIONES DE CARNE

Al someter a cocción muestras de carne congelada a alta velocidad y con eliminación de calor en forma transversal, puede verse en las figuras 25 Y 26, que el efecto de este tratamiento sobre las características del producto es significativo, encontrándose para el caso de calentamiento en parrilla, una disminución en largo, ancho y espesor del orden de 3.5, 13.8 y 5.8% respectivamente, y para el caso de cocción por microondas de 8.8, 28.1

y 11.2%, resultados que nos permiten inferir que existe un efecto sobre las proteínas que conforman los tejidos musculares, y sobre todo a la actinmiosina que es reconocida como el grupo proteico responsable de la elasticidad y de la fuerza de gelificación de la carne. Jiang S-T, et al (1987).

figura 25. PORCENTAJE DE REDUCCIÓN DE DIMENSIONES. CALENTAMIENTO EN PARRILLA. 1 MINUTO POR LADO.

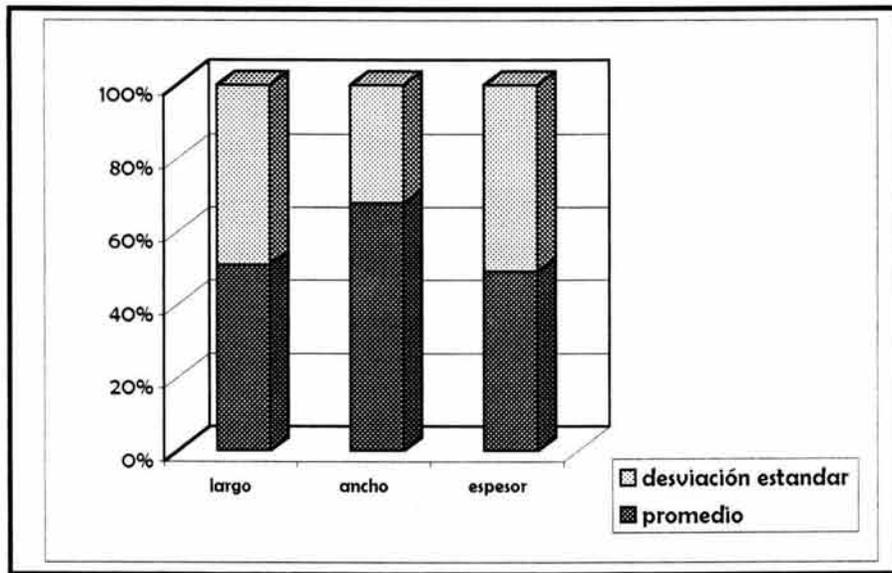
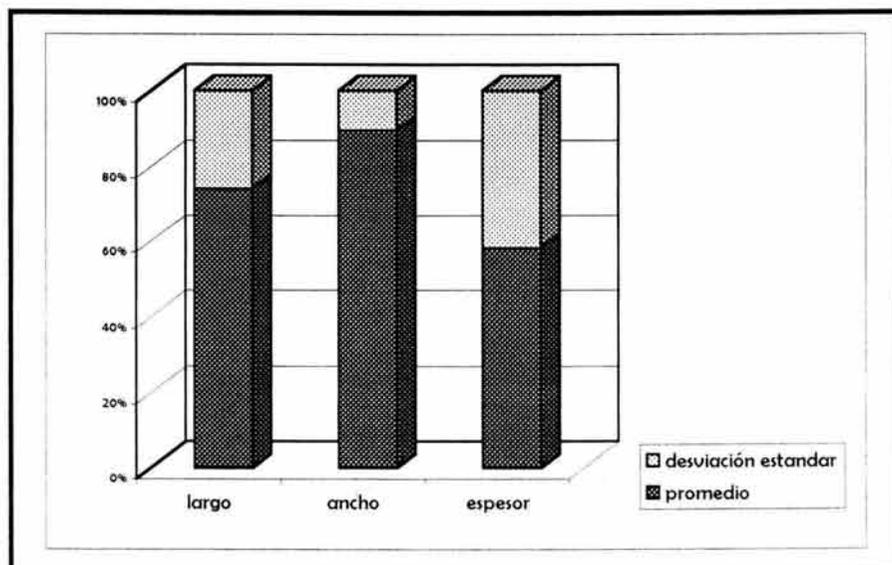


figura 26. PORCENTAJE DE REDUCCIÓN DE DIMENSIONES. CALENTAMIENTO MICROONDAS. 1 MINUTO, NIVEL 5 DE POTENCIA.

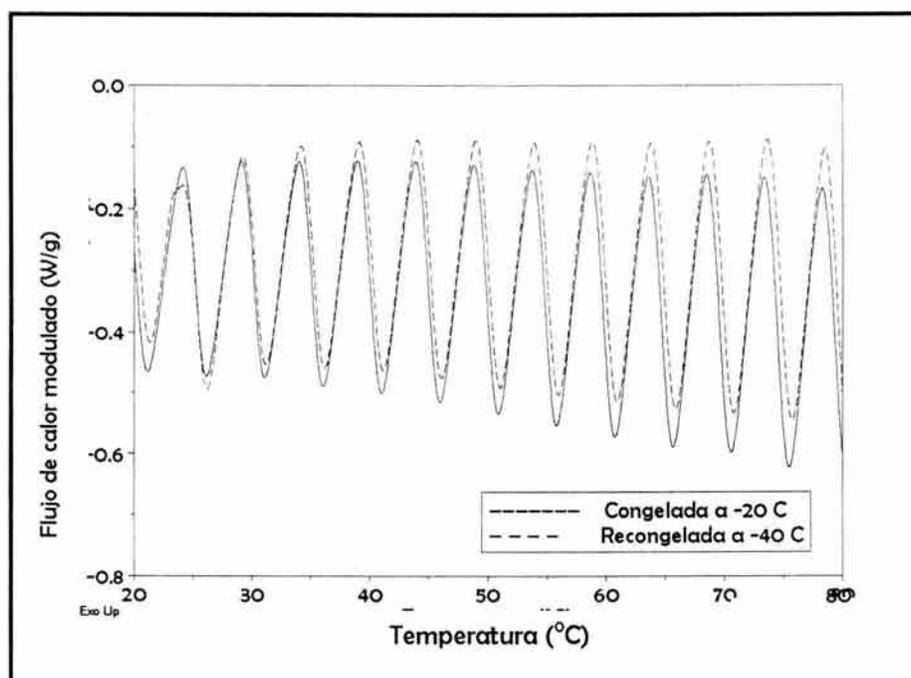


III . 3 . VERIFICACIÓN DE CONDICIONES EXPERIMENTALES EN ANÁLISIS TÉRMICO

Para garantizar que el análisis térmico efectuado se llevó a cabo bajo condiciones estables y controladas se presentan las figuras 27, 28, 29 y 30 que fueron seleccionadas, aclarando que se realizaron para cada corrida experimental pero que no se presentan en su totalidad. En este punto se define la información obtenida a través de los gráficos que se puede trazar con MDSC mediante el empleo de las diferentes señales con que cuenta y que son relevantes para el análisis de los resultados en carne.

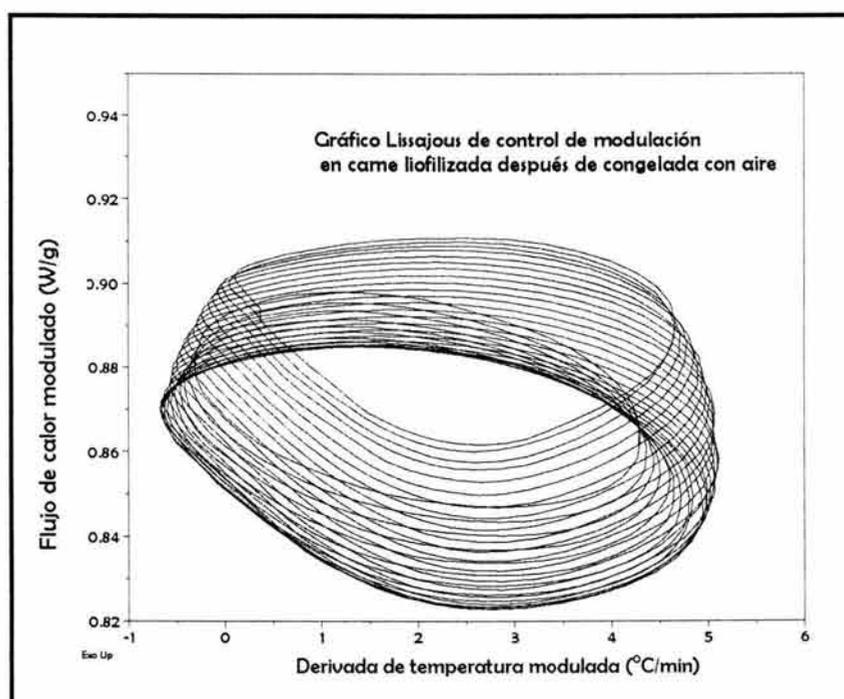
En la figura 27 se presenta el primer gráfico correspondiente al flujo de calor modulado en función a la temperatura, donde puede verse que no existe distorsión en el comportamiento de la curva que podría ser representado por el cambio en la forma o comportamiento sinusoidal en cualquiera de los periodo. Este comportamiento sinusoidal sin distorsión, fue similar en todas las corridas realizadas.

figura 27. FLUJO DE CALOR MODULADO EN FUNCIÓN A LA TEMPERATURA PARA CARNE CONGELADA Y RECONGELADA.



Para determinar si existió control sobre estabilidad del sistema, se utilizaron los gráficos de flujo de calor modulado en función a la derivada de temperatura modulada conocidos como "Gráficos de Lissajous", figura No. 28 donde se indica que las condiciones de experimentación estaban razonablemente bien elegidas, se puede ver que los cambios en la forma de las elipses pueden atribuirse a los cambios en la estructura del alimento, pero en ningún momento se presentaron distorsiones que indiquen experimentos fuera de control.

figura 28. FLUJO DE CALOR MODULADO EN FUNCIÓN A LA DERIVADA DE TEMPERATURA MODULADA "GRÁFICOS DE LISSAJOUS", PARA CARNE LIOFILIZADA CONGELADA CON AIRE.



En esta figura 28 se indica que las corridas experimentales fueron llevadas a cabo bajo un sistema cerrado y bajo condiciones estables.

Con la información anterior, puede establecerse que existió en todas las muestras analizadas un control sobre ellas, pero se consideró necesario derivar la señal sinusoidal adicionada a la temperatura con respecto al tiempo, para obtener en realidad la velocidad modulada, de tal forma, que se pudiera analizar el efecto de dicha velocidad

para llegar a una temperatura en un tiempo dado, gráfico presentado en la figura 29 que tiene más sentido al ser comparado con el correspondiente a la derivada del flujo de calor modulado igualmente con respecto al tiempo, figura 30.

figura 29. DERIVADA DE LA TEMPERATURA MODULADA EN FUNCIÓN AL TIEMPO PARA CARNE LIOFILIZADA CONGELADA CON AIRE CORTE TRANSVERSAL.

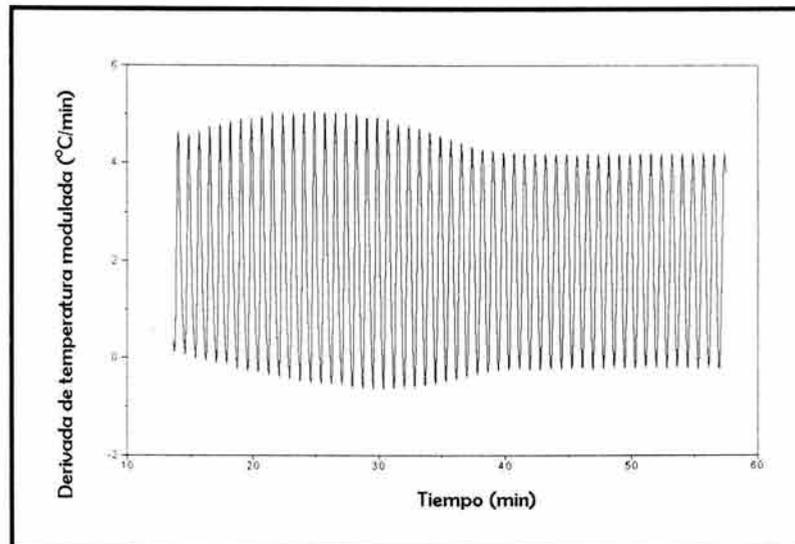
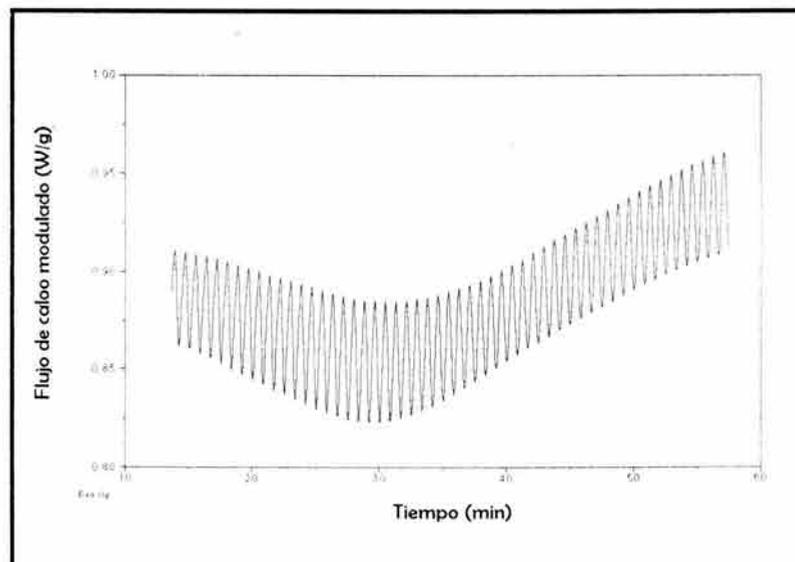


figura 30. FLUJO DE CALOR MODULADO EN FUNCIÓN AL TIEMPO PARA CARNE LIOFILIZADA CONGELADA CON AIRE CORTE TRANSVERSAL.



En la figura 30 se puede observar la disminución en tiempo que provoca la modulación en el flujo de calor en la detección de una misma transición

En las figuras presentadas podemos ver que existe modificación en los gráficos en intervalo de tiempo entre 20 y 40 minutos, indicando que es en el intervalo de tiempo donde se están detectando la mayor cantidad de transiciones.

A partir de la verificación de las condiciones experimentales, se procedió a los análisis de el efecto de la congelación y recongelación de carne que a continuación se analizan.

III . 4 . ANÁLISIS TÉRMICO EN CONGELACIÓN Y RECONGELACIÓN DE CARNE FRESCA

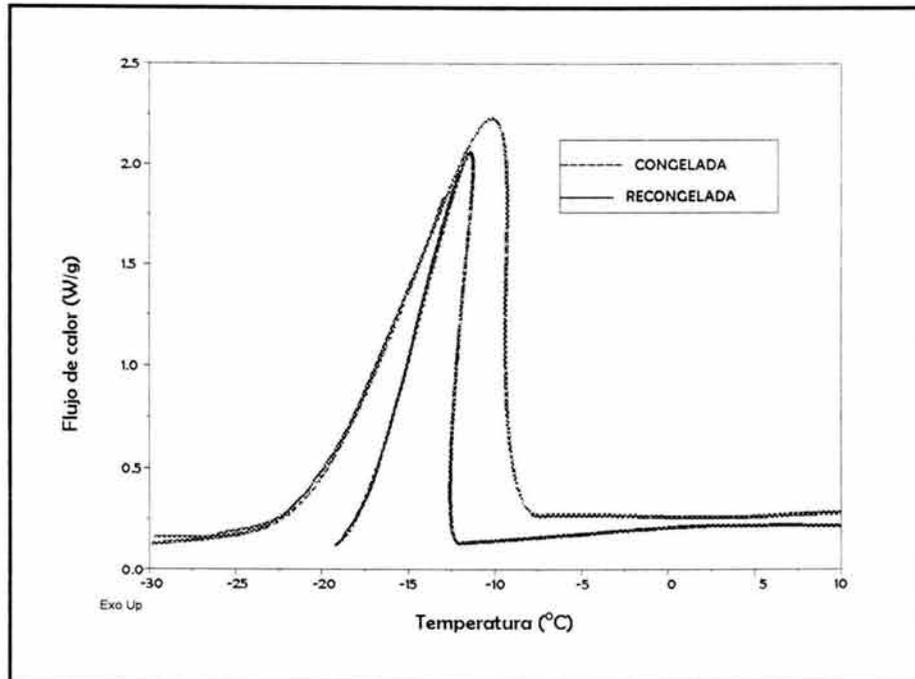
Autores como Bruce, 1996 que al examinar el efecto de la congelación con CO₂ en Colágeno tipo I, no observó ningún cambio en la estabilidad de la proteína y Nagapo, 1999, que asegura en su estudio, no haber encontrado diferencias al analizar por calorimetría diferencial de barrido, cambios en el perfil térmico en carne fresca, congelada y descongelada, y congelado, almacenada y descongelada y que no existe desnaturalización ni efecto posterior latente físico como molecular. Así mismo, que la concentración total de proteína en los jugos exudados es independiente del volumen exudado, lo que indicaría que no existe migración de proteínas por daño estructural del tejido cárnico.

El presente estudio permitirá establecer que el efecto de la congelación y recongelación de carne, analizada desde el punto de vista térmico, establece las bases termodinámicas que permitirán demostrar que realmente las condiciones de cristalización y recristalización del agua dentro de la carne tienen un efecto importante sobre los atributos de calidad del producto.

De los primeros resultados observados en el análisis por calorimetría diferencial de barrido para la congelación y recongelación, se detecta una diferencia en el área bajo la

curva de flujo de calor total con un desplazamiento de la temperatura máxima del pico hacia valores más bajos como se indica en la figura 31. Estas variaciones en el flujo de calor son consecuencia de la manifestación en los cambios de energía y que por el carácter exotérmico, requerirán de diferentes niveles de energía para la formación de cristales, y por lo tanto transiciones de primer orden.

figura 31. FLUJO DE CALOR EN FUNCIÓN A LA TEMPERATURA EN CARNE EN CONGELACIÓN Y RECONGELACIÓN A -20°C .



Cabe resaltar que los picos máximos se localizan entre los -15 y -10°C , con temperatura inicial de congelación de -6.2 y -11.9°C con valores de entalpía en el orden de 182.5 J/g para carne en congelación y 154.1 J/g para recongelación, representando una disminución de 15.6 , con una tendencia a que exista un mejor acomodo y un menor movimiento molecular en la carne fresca que en la recongelada, esto puede deberse a que los componentes tienen todavía una estructura ordenada, por ejemplo en la estructura tridimensional de las proteínas. Kerr, 1993 un calorímetro diferencial de compensación en congelación de carne de res, obtiene una temperatura inicial de la congelación de -1.3°C , con valores de entalpía en el orden de 300 J/g, lo cual puede diferir con los resultados

obtenidos, pero que no se considera relevante por los cambios en las condiciones experimentales, los tamaños de muestras utilizadas, etc.

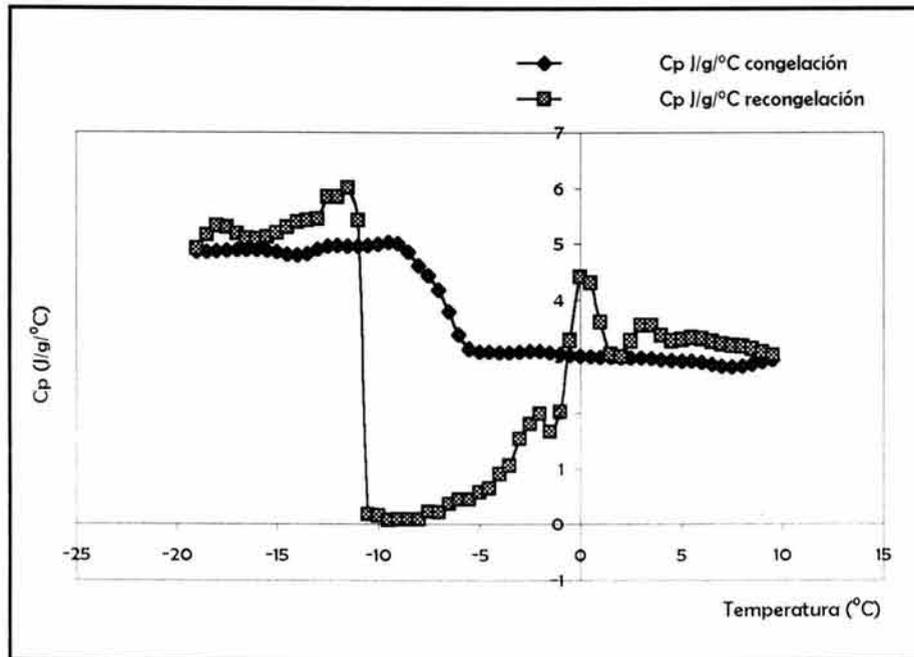
Hurling y McArthur, 1996 en un estudio de congelación y recongelación de bacalao, encontraron que las muestras recongeladas presentan un mayor decremento en la solubilidad de las proteínas miofibrilares, reduciéndose la capacidad de retención de agua (CRA). Aparentemente al trabajar con calorimetría diferencial de barrido, no existe mucha diferencia entre la entalpía de desnaturalización en el producto congelado almacenado durante 9 meses a $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2.57 J/g) que en el producto congelado, descongelado y recongelado lentamente (2.78 J/g) y descongelado y recongelado rápido (2.42 J/g), asumiendo que los pequeños cambios ocurridos se deben en mayor proporción a la miosina que a la actina y por efecto de la forma de congelación. Lindsay, 1994 reporta un valor de entalpía, determinada en calorímetro adiabático para carne de cerdo en el orden de 321 J/g con un PIC de -0.82 , valores que difieren con los resultados experimentales, que pueden diferir por la edad, tipo de alimentación, origen del animal, forma de sacrificio, pH de la muestra y tipo de corte, entre otras variables.

En el análisis del ΔC_p contra temperatura en congelación y recongelación, figura 32 y haciendo un acercamiento al gráfico se observan una serie de transiciones que magnifican el proceso de congelación de agua y su interacción con el conjunto de componentes presentando transiciones en -12.7 , -6.36 , $-2.85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estas transiciones representan un ΔC_p para cada una de ellas: 1.83, 0.011 y 0.057 J/g $^{\circ}\text{C}$ y para recongelación, temperaturas máximas de -3.4 y -0.23 con ΔC_p de 0.66 y 1.96, implicando que se requiere mayor energía para la carne fresca en congelación, debido a un mayor ordenamiento y distribución inicial del agua contenida, a diferencia de la muestra recongelada debida al efecto de la redistribución y migración del agua.

El promedio de C_p en congelación es de 2.9857 con desviación estándar de 0.0806 en intervalo de temperatura de -4 a $7.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, con ecuación de predicción $y = -0.011x + 3.1244$ y coeficiente de correlación de 0.9448. Para recongelación se tiene un valor promedio de 0.6304 y desviación estándar de 0.6226024 para intervalo de temperatura de -2 a -10

°C con $y = 0.1122x - 0.3773$, $R^2 = 0.6096$ y para el intervalo de temperatura de -11 a -19 , un promedio de 5.3546471 y desviación estándar de 0.2992064 , $y = 0.0463x + 4.93$ $R^2 = 0.6096$.

figura 32. CAMBIO DE C_p EN FUNCIÓN A LA TEMPERATURA EN CARNE EN CONGELACIÓN Y RECONGELACIÓN A -20 °C.



En ambas muestras, existe un marcado cambio en el ΔC_p después del PIC, presentándose solo la discontinuidad que menciona Heldman, 1982 en el caso de la recongelación. Hay que recordar que después del PIC de congelación se está llevando a cabo la eliminación de calor latente, y que después de que el total del agua ha sido congelada vendrá un descenso de temperatura que requerirá de contribuciones energéticas, dadas por el C_p específico en cada punto y, que se debe a las fracciones no congeladas unidas en este caso a las proteínas desnaturalizadas y a algunos otros compuestos lipídicos que se forman durante la recongelación. Existen también grandes variaciones de C_p después del PIC y que irán disminuyendo conforme existe un mayor decremento en la temperatura ya que se sabe que el valor del C_p del agua varía de $1 \text{ Kcal/Kg}^\circ\text{C}$ de 100 a 0.492 a 0°C para agua congelada, hasta alcanzar valores cercanos a 0.1 a temperaturas de -250°C . (Garrote, 1976)

También puede decirse que en ninguno de los dos casos el comportamiento es similar al presentado en las figuras 12 y 13 (capítulo 1) para definir las como transiciones de primer o segundo orden y que tampoco se presenta el comportamiento como el sugerido por Heldman, 1982 donde se establece, que a bajas temperaturas, el requerimiento energético tenderá a alcanzar un valor muy similar al de la carne fresca, lo cual, no solo por los resultados mostrados, sino por los cambios en las propiedades térmicas de los materiales, se considera que no es posible.

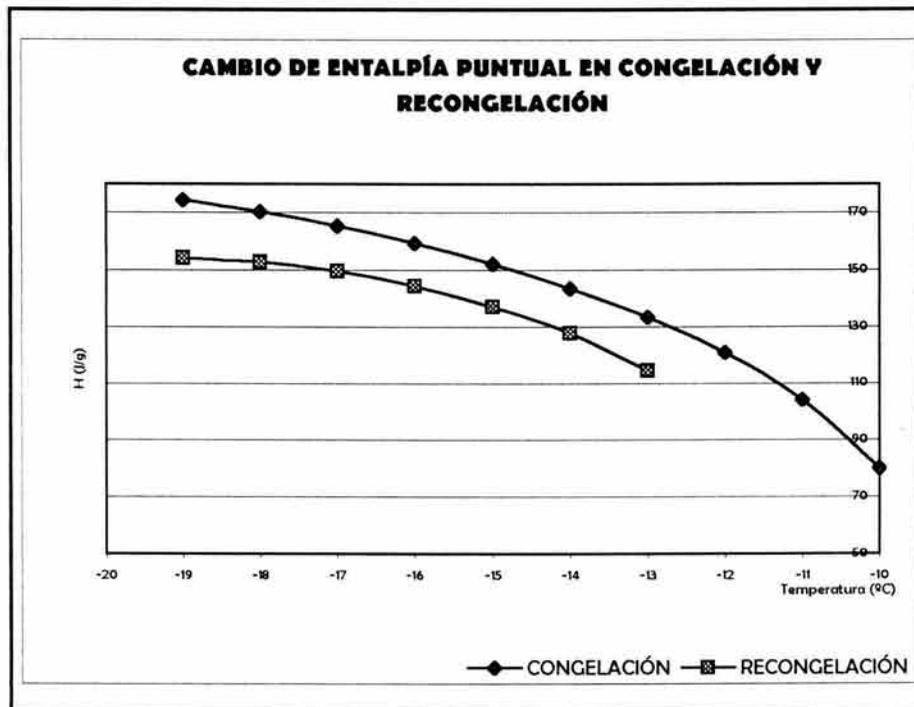
Pham, 1996 reporta valores de C_p para carne de cerdo magra congelada y no congelada (2.060 y 3.620 J/Kg/K), para pollo magro (2.063 y 3.706 J/Kg/K) y para algunos otros productos.

Lindsay y Lovat (1994) presentan valores de C_p y entalpía en lomo de cerdo, así como la temperatura inicial de congelación determinada en un calorímetro adiabático, encontrándose que el C_p en producto congelado es de 2.09 kJ/kgK y, en el no congelado de 3.65 kJ/kgK, con entalpía de 332 kJ/kg y temperatura inicial de congelación de -0.82 K, estableciendo que después del PIC existen grandes variaciones en el C_p , siendo menor a muy bajas temperaturas, pero no igual al del mismo producto fresco.

En cuanto al cambio en el contenido calórico del alimento en congelación, se debe considerar que estos cambios se deben a la contribución del calor latente y sensible, y sobre todo este último ya que relaciona a las fracciones másicas y C_p 's tanto del hielo, como del agua, del agua no congelada y de los sólidos. Es por esto que se determinó para la zona de congelación los cambios entálpicos en las dos muestras de carne y que son presentados en la figura 33 donde se representa la integral del flujo de calor en función a la temperatura solamente en la zona a bajas temperaturas.

En esta figura solamente se representaron los valores correspondientes al intervalo de -22°C a -7°C , pero los datos originales son, en resumen los que se presentan en el cuadro 11.

figura 33. CAMBIO DE ENTALPÍA (PUNTUAL) EN CONGELACIÓN Y RECONGELACIÓN A -20 °C.



cuadro 12. ENTALPÍA PUNTUAL EN CONGELACIÓN Y RECONGELACIÓN.

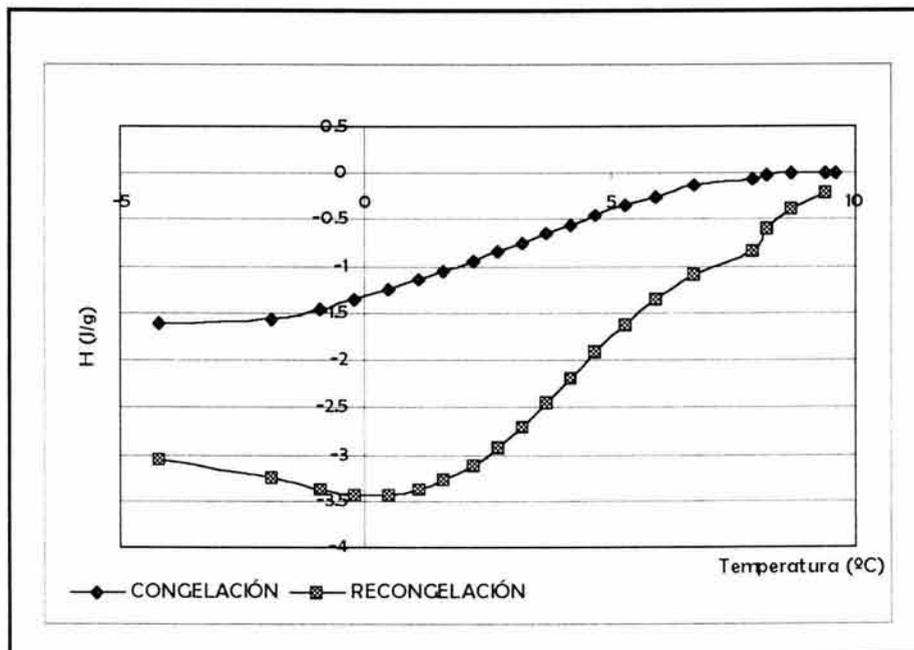
	INICIO		FINAL		ECUACIÓN DE PREDICCIÓN
	Temp. °C	H (J/g)	Temp. °C	H (J/g)	
CONGELACIÓN	-19	174.3	-10	80.13	$y = -9.8147x - 2.0405$
RECONGELACIÓN	-19	154	-13	114.4	$y = -6.4714x + 36.371$

Como puede observarse en la figura 33 el comportamiento de la entalpía es similar, pero en las ecuaciones de predicción se encuentra, para el caso de la congelación un coeficiente de correlación de 0.9307 y para recongelación de 0.9169. Como los valores son positivos, se asume que estamos en un proceso endotérmico con diferencia en los requerimientos de energía en promedio de 16.9 J/g con desviación estándar de 2.08, lo que representa una variación en promedio del 12.34%, implicando que se requiere mayor energía en la formación de los cristales de hielo para la congelación que en la recongelación, requerimientos atribuibles al comportamiento de las proteínas y compuestos presentes en solución que forman parte de la estructura celular de la carne.

Esta magnitud representa el 5.02% con respecto a lo reportado por Kerr, 1993 como entalpía en cambio de fase del agua .

La figura 34 representa los cambios en la entalpía de transición, correspondientes a los cambios acontecidos desde la temperatura de 10 °C hasta -5°C, donde puede observarse el comportamiento no lineal con un descenso en los valores tanto para congelación como en recongelación, a partir de los 0°C que pueden corresponder al cambio de fase del agua. En el cuadro 12, se presentan las ecuaciones de predicción para la zona en análisis.

figura 34. CAMBIO DE ENTALPÍA (PUNTUAL) DE TRANSICIÓN EN CONGELACIÓN Y RECONGELACIÓN.



cuadro 12. ENTALPÍA PUNTUAL DE TRANSICIÓN EN CONGELACIÓN Y RECONGELACIÓN.

	INICIO		FINAL		ECUACIÓN DE PREDICCIÓN
	Temp. °C	H (J/g)	Temp. °C	H (J/g)	
CONGELACIÓN	10	4.82E-5	-5	-1.602	$y = -0.0004x^4 + 0.0016x^3 + 0.0535x^2 + 0.568x - 3.436$
RECONGELACIÓN	10	0.0145	-5	-3.120	$y = -0.0017x^3 + 0.0146x^2 + 0.1556x - 1.3312$

Al realizar una comparación entre los valores numéricos, se tiene que a -5°C la diferencia es de 1.44, a 0°C de 0.56, para 5°C de 0.24 y a 10° de 0.014. Pero lo que resulta más importante resaltar es que aunque existe un comportamiento como el reportado por Heldman, 1982 para la entalpía, no corresponde en cuanto a las temperaturas donde se espera el cambio, correspondiente al PIC, pero se nota la tendencia a permanecer constante mientras la temperatura desciende.

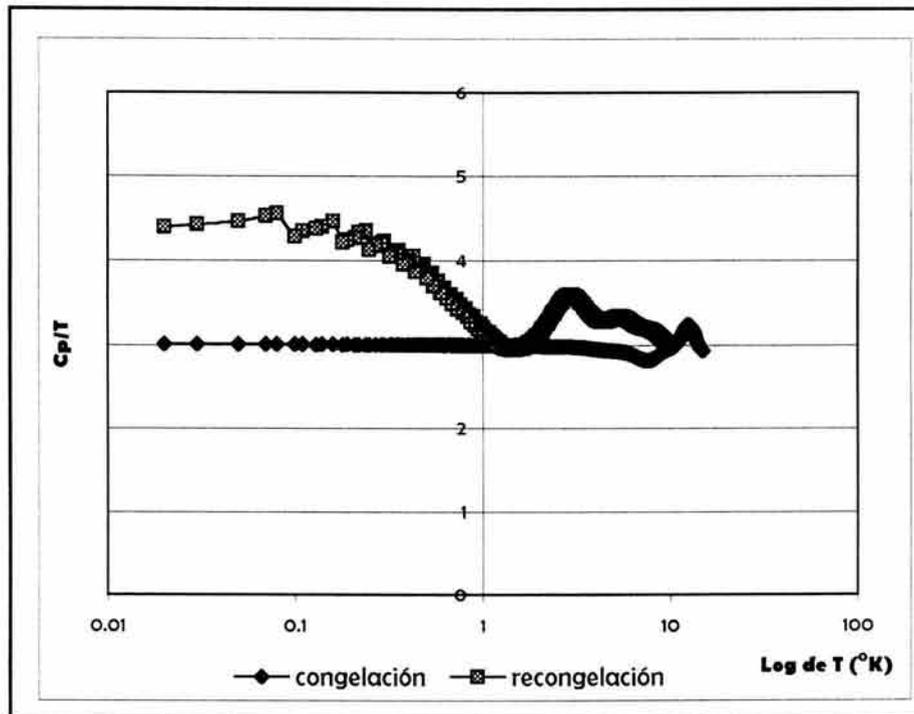
Realizando el seguimiento del comportamiento termodinámico en la congelación y recongelación de la carne, se presentan en la figura 35 los perfiles del cambio en la relación C_p/T en función a T , correspondiente al cambio de entropía del sistema.

Retomando el teorema de Nernst, que dice: “el cambio de la entropía que acompaña a una transformación entre fases condensadas en equilibrio se aproxima a cero a medida que la temperatura desciende al cero absoluto”, (Atkins, 1991) o en otras palabras, la entropía entendida como una función de estado, que representa desde el punto de vista molecular a la medida de la cantidad de estados microscópicos diferentes que son congruentes con un estado macroscópico dado; también entendida como la medida del desorden molecular.

Al comparar el comportamiento de la entropía en ambos procesos, notamos que existe una tendencia a mantenerse constante conforme disminuye la temperatura, presentando un valor numérico mayor a cero que representará un proceso termodinámicamente irreversible. Estos cambio comienzan a suceder a partir de que comienza a congelarse el alimento.

En el caso de la recongelación existe un cambio brusco, específicamente en el PIC a diferencia de la congelación, pero si se retoma la teoría de que en el caso de los alimentos, el PIC, debe ser considerado una zona de temperatura y no un solo punto, se puede decir que también dependerá de la composición el establecimiento de ésta zona.

figura 35. COMPORTAMIENTO DE LA ENTROPÍA EN CONGELACIÓN RECONGELACIÓN.



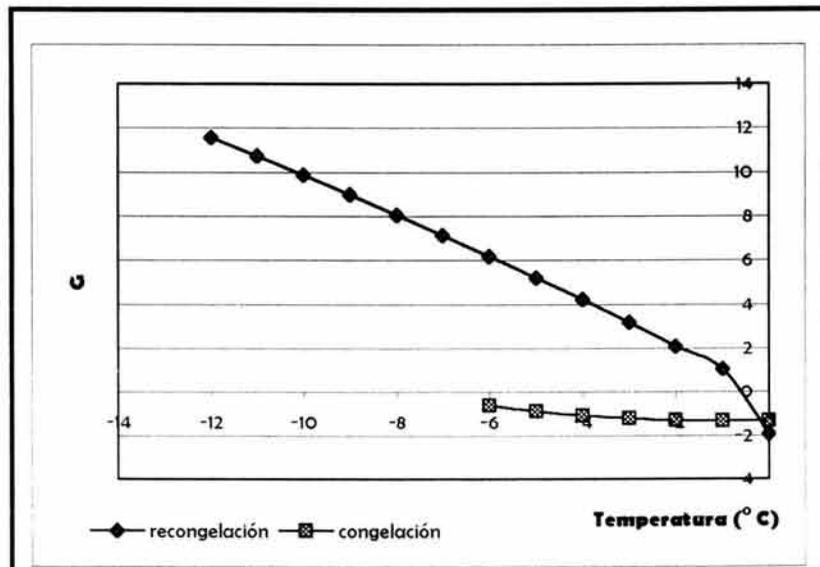
Al existir una tendencia al equilibrio termodinámico interno, en ambos casos se tiende a formar cristales lo más estable posibles, con cristales perfectos o con menor requerimiento energético para conservar una estructura, sin embargo, al existir en la recongelación una mayor variación en el cambio de la entropía (promedio de C_p/T 4.47 J/K y coeficiente de variación de 4.38% en temperatura de 1.122 a -2.6 °C), existe la posibilidad de que por la formación de compuestos diferentes, con estructuras probablemente más sencillas (desnaturalización de proteínas que propicia la separación de aminoácidos) y/o modificación estructural (modificación de estructura tridimensional de proteínas) esta presente una fase termodinámicamente menos estable que la de la carne congelada (con C_p/T promedio de 2.9803 J/K y coeficiente de variación de 3.50% en el intervalo de temperatura de 2.62 a -0.2), implicando que los cristales tendrán una metaestabilidad y propiciarán mayor tendencia a fundir con un cambio en la temperatura.

Como se sabe, existe una relación directa de la entropía, ahora entendida como la predicción de la dirección de un cambio espontáneo y el estado de equilibrio de un

sistema y la entalpía, que es la que brinda el calor para realizar un trabajo ya que está en orden. Esta relación, que mide los cambios en el contenido de energía, la describimos como la Energía de Gibbs.

En la figura 36 se presenta el comportamiento o la tendencia que presentó la energía de Gibbs en el caso de la congelación y recongelación de carne.

figura 36. CAMBIO DE ENERGIA DE GIBBS EN CONGELACIÓN Y RECONGELACIÓN.



Tanto en el caso de la congelación como en la recongelación, la tendencia del comportamiento de la energía de Gibbs, es que a menor temperatura se incrementa el valor numérico de ésta, implicando que a bajas temperaturas no hay la formación de cristales en forma espontánea, sino que existe una mayor disociación o mayor facilidad de formación de cristales de estructuras más sencillas que tenderán a fundir con facilidad o que conformarán cristales que pueden ser absorbidos por otros de gran tamaño, afectando la calidad del alimento.

Hasta aquí, se puede decir que se presentan suficientes evidencias para demostrar que existe una real diferencia en comportamiento entre los procesos de congelación y recongelación de carne, sin embargo muchos investigadores han concluido que el

tamaño y la localización de los cristales de hielo durante la congelación y el almacenamiento congelado de la carne son los responsables del decremento de la calidad, causando distorsión y desnaturalización de fibras musculares, desecación de células, y la exposición de las mismas a altas concentraciones de electrolitos provocando mayor decremento en la solubilidad de las proteínas miofibrilares, reduciendo así, la capacidad de retención de agua (CRA), aumentando la cantidad de jugos exudados, disminuyendo la ternura, entre otros atributos de calidad de la carne.

Entre estos autores se encuentran algunos que utilizaron productos cárnicos diferentes al lomo de cerdo como Kijowski, 1988 en pollo; Smith, 1987 en pavo; Hurling y McArthur, 1996 en bacalao, y encontraron resultados similares en los parámetros térmicos estudiados en el calentamiento, congelación y re congelación de los mismos. En algunos casos, al realizar investigaciones con otro tipo de calorímetros como el de compensación (Kerr, 1993) y adiabático (Pham, 1996) en productos similares, han determinado que si existen cambios importantes por efecto de los tratamientos térmicos a bajas temperaturas, pero en ninguno de los casos se ha demostrado, hasta que nivel del comportamiento termodinámico se afectan los productos para diferenciar los cambios sufridos por el efecto de la aplicación de bajas temperaturas para la conservación de la carne y los cambios sufridos por la posible falta de control en bajas temperaturas de almacenamiento.

III . 5 . ANÁLISIS TÉRMICO EN CALENTAMIENTO DE CARNE FRESCA.

En la mayoría de los artículos analizados, se presenta información que afirma que se presentan de 2 a 5 transiciones importantes durante el calentamiento de la carne, que pueden diferir en el tamaño de la transición, o sea en los requerimientos energéticos para llevarla a cabo esto se muestra el cuadro 13.

cuadro 13. TEMPERATURAS DE DESNATURALIZACIÓN DE LAS PRINCIPALES PROTEÍNAS DE LA CARNE.

autor	Temperatura de desnaturalización de proteínas (°C)								
	Miosina	Actina	Sarcoplasmicas	Tej. Conectivo	G actina	F actina	Interacción F-G	actomiosina	Troponina C
Kijowski 1988	57.9 (1)	80.8 (1)	63.3-68.3 (1)	65.3 (1)					
Murphy 1998	55.2-57.9 (2)	77.7-80.8 (2)	62.3-68.3 (2)	65.3 (2)	77	92		81	
Findlay 1990	55	80	67 (3)		77	92		81	70
Bruce 1996	54-58	80-83	65-67 (3)		77 (1)	92 (1)	82		
Acton 1986	55-57 (2)	77-82 (2)	65-68 (2)						
Bruce 1996			68.5-69.2 (4)						

- (1) proteínas aisladas
- (2) determinado en pechuga de pollo
- (3) proteínas sarcoplásmicas y colágeno
- (4) correspondiente a colágeno tipo I

Así mismo Jiang *et al*/1987 aseguran que los cambios de textura en carne ocurren como consecuencia de largos tiempos de almacenamiento o por posible recristalización, dando alteraciones en proteínas musculares por desnaturalización y agregación. Smith, 1987 establece que el almacenamiento causa insolubilización de proteínas y cambios en propiedades bioquímicas y funcionales en pavo que pueden originarse por:

- a) daño causado a células y membranas por los cristales de hielo
- b) deshidratación de moléculas de proteína
- c) incremento de la concentración de solutos en la fase no congelada
- d) actividad enzimática
- e) reacción de las proteínas con ácidos grasos libres de lípidos intactos
- f) reacciones de proteínas con lípidos oxidados.

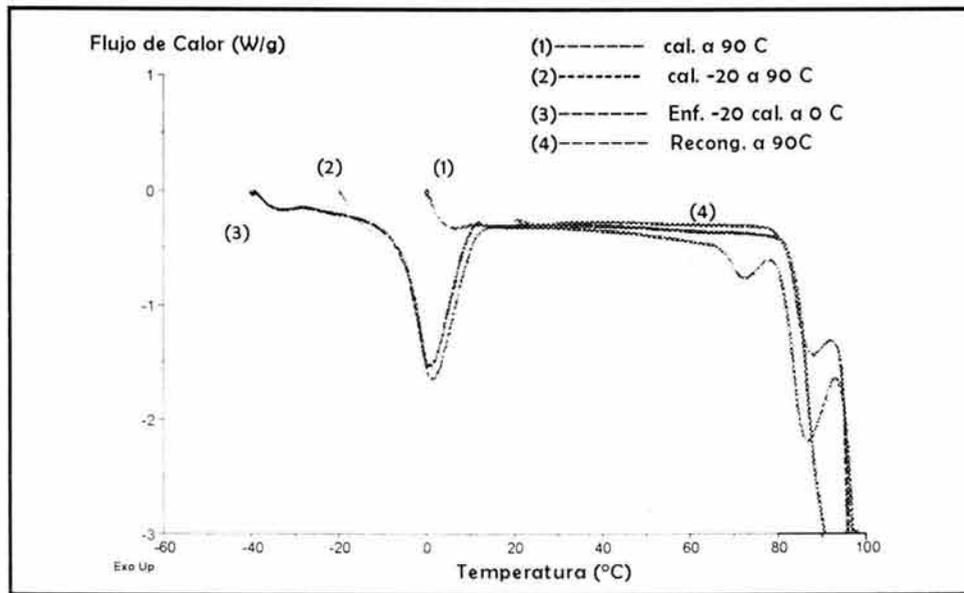
Estos autores, atribuyen que solamente el almacenamiento y no en si la congelación es la que provoca los cambios en las proteínas, lípidos y demás compuestos en carne, por lo tanto los siguientes resultados pueden indicar, que no solo el tiempo a bajas temperaturas influye o rige las modificaciones en los atributos de calidad .

Para las muestras sometidas a calentamiento, en la figura 36 puede observarse que existen diferencias en comportamiento, indicados en el gráfico correspondiente al flujo de calor en función a la temperatura para las muestras testigo, congelada y recongelada ambas con calentamiento de -20 a 90 °C, y la correspondiente a calentamiento después de congelación a 0 °C.

En el intervalo de -3 a 97 °C, se presentan un total de 15 transiciones, indicadas en el cuadro 14, siendo las más importantes para la muestra de carne fresca en calentamiento las correspondientes a la transición 6 que puede relacionarse con la desnaturalización de la miosina; 7, con proteínas sarcoplásmicas; la 8 con proteínas del tejido conjuntivo, 9 con colágeno tipo I y la 12 con G actina. Para ésta muestra se tiene una entalpía de 288.5 J/g y posteriormente una transición de primer orden correspondiente a la evaporación de agua con un valor máximo en temperatura de 104.11 °C.

En el cuadro 14 se presentan las temperaturas de inicio y máxima en las cuales se detectaron transiciones importantes durante el calentamiento, donde puede compararse con los cambios en las transiciones en el calentamiento de las muestras congeladas y recongeladas. En el caso del calentamiento de la carne en congelación, se resalta que se presentaron 16 transiciones, las tres primeras en temperaturas por debajo del punto de fusión, advertidas como un cambio en la pendiente de la curva, suponiendo que se deban a la fusión de cristales. Al igual que en la curva patrón, se detectan transiciones similares como en el caso de la 9 que corresponde a miosina, 12 y 13 a actina. Pero en los demás casos no son tan similares a las reportadas por otros autores, suponiéndose que se deben a la formación de nuevos compuestos por efectos de cristalización, recristalización y fusión.

figura 37. FLUJO DE CALOR EN FUNCIÓN A LA TEMPERATURA EN CALENTAMIENTO DE CARNE TRATADA A BAJAS TEMPERATURAS.



cuadro 14. TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN IMPORTANTES EN EL CALENTAMIENTO DE CARNE.

TRANSICIÓN	CARNE FRESCA CALENTAMIENTO DE AMB. A 90 °C		CARNE CONGELADA CALENTAMIENTO DE -20 A 90 °C		CARNE RECONGELADA CALENTAMIENTO DE -20 A 90°C	
	Ti	Tmax	Ti	Tmax	Ti	Tmax
1	6.18	7.09	-3.95	-3.96	-8.05	-4.32
2	8.78	9.2	-1.58	-1.38	-1.77	-1.47
3	11.44	11.92	-0.62	-0.42	10.01	10.94
4	21.53	22.3	2.13	2.81	18.45	20.31
5	36.9	39.2	4.57	4.88	24.59	25.39
6	52.2	54.28	8.86	10.39	29.93	30.35
7	62.44	63.35	14.89	15.31	34	35.58
8	64.79	65.24	19.11	21.12	45.68	47.63
9	67.58	68.69	44.79	57.12	55.04	57.35
10	69.58	69.9	71.31	71.91	67.81	68.83
11	71.82	73.29	75.94	76.91	72.28	73.41
12	73.91	77.03	79.79	81.12	75.6	87.27
13	82.65	84.69	82.09	82.15	90.5	90.85
14	87.32	87.74	84.29	84.61	92.98	94.28
15	93.57	94.78	86.12	87.39	96.6	97.14
16			88.85	89.24		

Ti= temperatura de inicio de transición

Tmax= Temperatura máxima en transición

Para el caso del calentamiento de la carne congelada, la entalpía de fusión fue de 167.8 J/g y la entalpía de evaporación de 589.13 a temperatura máxima de 103.25 °C, que al ser comparada con la de carne fresca representa un aumento de 2.04 veces.

En el calentamiento de la carne recongelada, las transiciones corresponden nuevamente a actina y proteínas sarcoplásmicas, con una entalpía de fusión de 149.5 J/g y un aumento en la entalpía de evaporación de 2.5 veces, con valor de 731.3 J/g.

Al comparar la información de las temperaturas de transición presentadas el cuadro 14, con las de otros autores, solamente algunas corresponden a las temperaturas de desnaturalización, pero lo que es más relevante es el hecho de que al considerar que la entalpía representa al “calor” requerido para realizar un trabajo, esta va aumentando en la evaporación y disminuyendo en la fusión, indicando cambios importantes entre los tratamientos. Esta situación implica de alguna forma, la sensibilidad de la estructura a los efectos de la congelación repetida con una recristalización provocada, que altera las condiciones de interacción entre el agua, las proteínas y lípidos contenidos y en que no se evade la posibilidad de desnaturalización de proteínas al nivel de temperaturas observado a la vez que por la mayor disponibilidad de agua residual para catalizar la reacción.

Lindsay, 1994 presenta un estudio para carne de cerdo en calorímetro adiabático con valores de entalpía de 321 J/g. Gicquaud, 1993 cita que existe una interacción directa entre la actina y los lípidos de las membranas de la carne, específicamente con liposomas, donde al aplicar calorimetría diferencial de barrido, se demuestra que la actina pura presenta una transición a 71 °C y liposomas puros una pequeña transición a 52.7 y una gran transición a 56.6 °C, cuando se realiza la mezcla en proporción de 1.4 mg/mL de actina y 4.2 mg/ml de liposomas preparados, existe un cambio no solo en el comportamiento de los termogramas, sino específicamente en los cambios en los valores de las transiciones y en los requerimientos energéticos.

Kijowski y Mast, 1988 presentan los cambios de entalpía para las tres transiciones principales en carne en función al tiempo de almacenamiento en congelación y que se

presentan en el cuadro 15, se considera relevante este estudio ya que manifiesta, que aunque no se hable de recongelación ni de control de condiciones de almacenamiento a bajas temperaturas si existe un cambio tanto en las temperaturas de transición como en los requerimientos entálpicos, argumento que apoya los resultados experimentales.

cuadro 15. CAMBIOS DE ENTALPÍA PARA LAS TRES TRANSICIONES PRINCIPALES EN CARNE EN FUNCIÓN AL TIEMPO DE ALMACENAMIENTO.

		2 días de almacenamiento	8 días de almacenamiento
T₁	Temp. de transición (°C)	57.8	55.2
	ΔH_1 (J/g músculo)	0.73	0.55
	% total ΔH	19.1	18.4
T₂	Temp. de transición (°C)	66.3	67
	ΔH_1 (J/g músculo)	1.97	1.47
	% total ΔH	51.4	49.2
T₃	Temp. de transición (°C)	81.8	83.2
	ΔH_1 (J/g músculo)	1.43	0.97
	% total ΔH	29.5	32.4

Kijowski y Mast , 1988

T₁ correspondiente a Miosina y subunidades que reaccionan con tropomiosina y algunas proteínas sarcoplásmicas

T₂ correspondiente a proteínas sarcoplásmicas y colágeno, subunidades de miosina y posiblemente tropomiosina

T₃ correspondiente a actina larga, en forma de actomiosina y fragmentos de actina G y F o monómeros de la misma proteína.

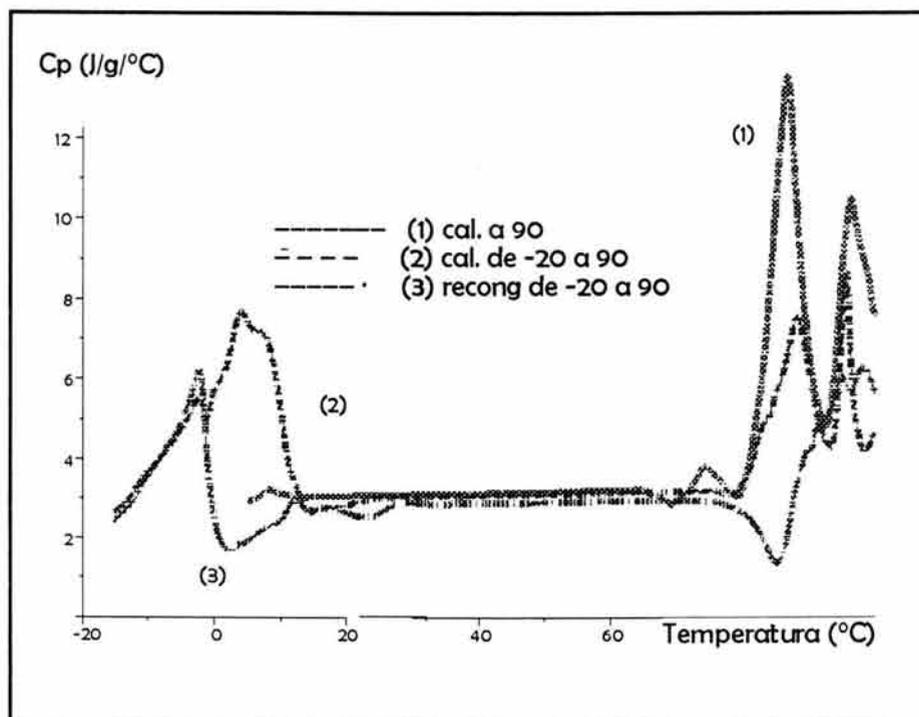
En el caso de los cambios en capacidad calorífica, se presenta el gráfico correspondiente en la figura 37, el cual a simple vista muestra que los requerimientos energéticos son diferentes en todos los casos en donde se presentan transiciones, y que existe cambio en los valores de Cp por posibles transformaciones proteicas y lipídicas, y en el cuadro 15 se indican los valores de Cp correspondiente a cada transición.

Pham, 1996 empleando un calorímetro adiabático obtuvo para carne de res magra en congelación un valor de Cp (J/g°C) de 1.89, para cerdo magro 1.85, para pollo magro 1.80 y para carne de cerdo un valor de 1.83, pero son valores globales y no puntuales, que como se sabe dependen de las modificaciones estructurales, reordenados por efecto de temperatura y velocidad de calentamiento, encontrándose un valor promedio de 3.15 J/g°C en calentamiento de carne fresca con un coeficiente de variación de 4.25%; para

calentamiento de carne congelada promedio de 3.04 y coeficiente de variación de 2.37 y para carne recongelada promedio de 2.86 con 3.49% en el intervalo de 20 a 75 °C.

Expresando la C_p como un requerimiento en calor para elevar la temperatura, puede decirse entonces que con base al cuadro 16, las ultimas tres transiciones en carne fresca presentan estos requerimientos, significando que existe solo una pequeña elevación de temperatura, por lo tanto el sistema tiene una gran capacidad para recibir calor. Aparentemente las 12 primeras transiciones presentan en promedio un valor similar, pero en los casos de calentamiento de carne congelada y recongelada, no se percibe un comportamiento similar.

figura 38. C_p COMPLEJO EN FUNCIÓN A LA TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO DE CARNE TRATADA A BAJAS TEMPERATURAS.



cuadro 16. VALORES DE Cp (J/g/°C) A TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN EN EL CALENTAMIENTO DE CARNE.

TRANSICIÓN	CARNE FRESCA		CARNE CONGELADA		CARNE RECONGELADA	
	T	Cp	T	Cp	T	Cp
1	7.09	3.083	-3.96	5.031	-4.32	5.137
2	9.2	3.188	-1.38	5.166	-1.47	5.096
3	11.92	3.065	-0.42	5.413	10.94	2.701
4	22.3	3.082	2.81	7.151	20.31	2.63
5	39.2	3.129	4.88	7.467	25.39	2.689
6	54.28	3.175	10.39	4.721	30.35	2.9
7	63.35	3.206	15.31	2.672	35.58	2.876
8	65.24	3.214	21.12	2.881	47.63	2.9
9	68.69	2.951	57.12	3.139	57.35	2.92
10	69.9	2.961	71.91	3.181	68.83	2.931
11	73.29	3.501	76.91	3.125	73.41	2.925
12	77.03	3.38	81.12	3.672	87.27	2.289
13	84.69	10.33	82.15	4.267	90.85	4.671
14	87.74	9.549	84.61	5.305	94.28	5.548
15	94.78	8.512	87.39	6.782	97.14	5.873
16			89.24	6.208		

Una vez establecidas las transiciones en el flujo de calor total para determinar el carácter calorimétrico de estos cambios, se analizan los componentes de este flujo.

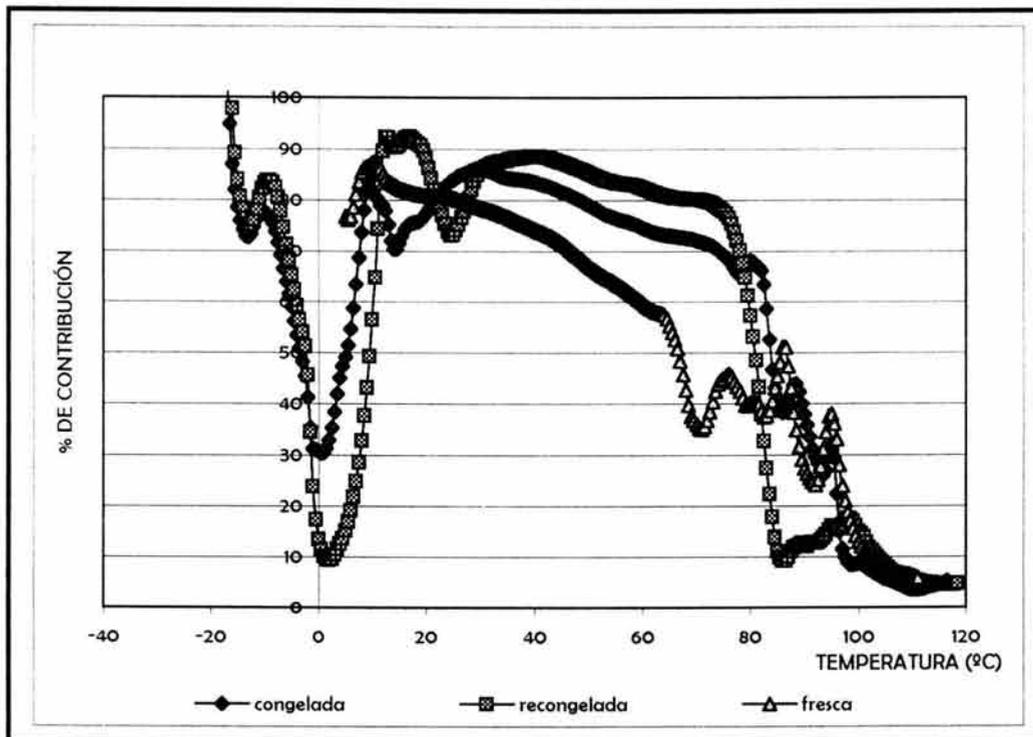
Aunque sabemos que la Cp determinado por MDSC se calcula como la relación de la amplitud de modulación del flujo de calor y que depende de la velocidad de calentamiento, es una componente importante dentro del flujo de calor total. El flujo de calor total obtenido por DMSC no se ve afectado por las condiciones experimentales seleccionadas, pero la separación en sus componentes reversible y no reversible si, especialmente en las regiones de temperatura donde los eventos son dependientes del tiempo, correspondientes por lo tanto al flujo de calor no reversible que representa a la parte cinética en el análisis térmico.

En la figura 38 se presenta el porcentaje de contribución que tiene el flujo de calor reversible sobre el flujo de calor total, donde puede observarse que en el calentamiento

de la carne congelada y recongelada, existe una disminución entre los -16°C a los -13 del 97 a 74% en promedio, nuevos cambios en los porcentajes de contribución de -8 a los 2°C , donde aumenta en gran proporción el efecto del componente cinético o flujo de calor no reversible en la zona de congelación, comportamiento lógico y atribuible a la fusión de los cristales de hielo formados; en este caso el flujo de calor reversible disminuye su contribución de 83 a 9.41%. Aunque se considera sería más conveniente presentar la relación existente entre $\Delta H_{\text{rev}}/\Delta H_{\text{no rev}}$.

En el intervalo de temperaturas de 10 a 25°C , existen disminuciones más leves en esta participación, y cambios mucho más notorios y lógicos en las temperaturas de evaporación del agua.

figura 39. PORCENTAJE DE CONTRIBUCIÓN DEL FLUJO DE CALOR REVERSIBLE SOBRE FLUJO DE CALOR TOTAL



III . 6 . ANÁLISIS TÉRMICO DE CARNE Y JUGOS LIOFILIZADOS.

En la ultima parte del trabajo, se analizan los cambios provocados por la congelación y recongelación en carne y se reúne con la información de la forma en la cual se realizó la eliminación del calor; para esto fue necesario, como se explicó en la metodología experimental, realizar en primer lugar la separación de la carne y los jugos exudados para su posterior liofilización y por ultimo su análisis térmico.

Inicialmente se resalta que casi no son perceptibles transiciones en los gráficos de flujo de calor total vs temperatura, considerándose que es por el efecto del bajo contenido de humedad, sin embargo, en el cuadro 17 se presentan las temperaturas y los cambios de entalpía para las diferentes muestras.

cuadro 17. TEMPERATURAS Y ΔH EN MUESTRAS DE CARNE LIOFILIZADAS DETECTADAS EN FLUJO DE CALOR TOTAL.

Características de carne liofilizada	T max (°C)	ΔH (J/g)
Transversal congelada con aire	66.17	74.15
Transversal recongelada con aire	81.4	63.46
Horizontal recongelada con aire	84.57	52.04
Transversal congelada con CO ₂	77.37	48.46
Horizontal congelada con CO ₂	80.95	36.42

De este cuadro se observa que las muestras congeladas con CO₂ en cualquiera de las dos direcciones de eliminación de calor, presentan los valores menores de cambios entálpicos; al comparar las 2 formas de congelar, existe un mayor requerimiento energético por gramo de muestra en la carne congelada con aire que la congelada con CO₂, pudiendo atribuirse a estos daños estructurales.

En cuanto a la recongelación, se aclara que en ambos casos la congelación y la recongelación fueron llevadas a cabo en el túnel bajo las mismas condiciones, y que se muestra que existe una diferencia real entre ambas.

En el cuadro 18 se presentan las temperaturas de transición y los cambios de Cp globales para cada una de las muestras, donde puede observarse que la carne liofilizada con

transferencia de calor transversal y recongelada con aire presenta 2 transiciones, con valores muy similares a la congelada bajo las mismas condiciones, sin embargo, los valores de ΔC_p se pueden considerar despreciables en todos los casos.

cuadro 18. TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN Y CAMBIOS DE CP DE FLUJO DE CALOR TOTAL EN CARNE LIOFILIZADA.

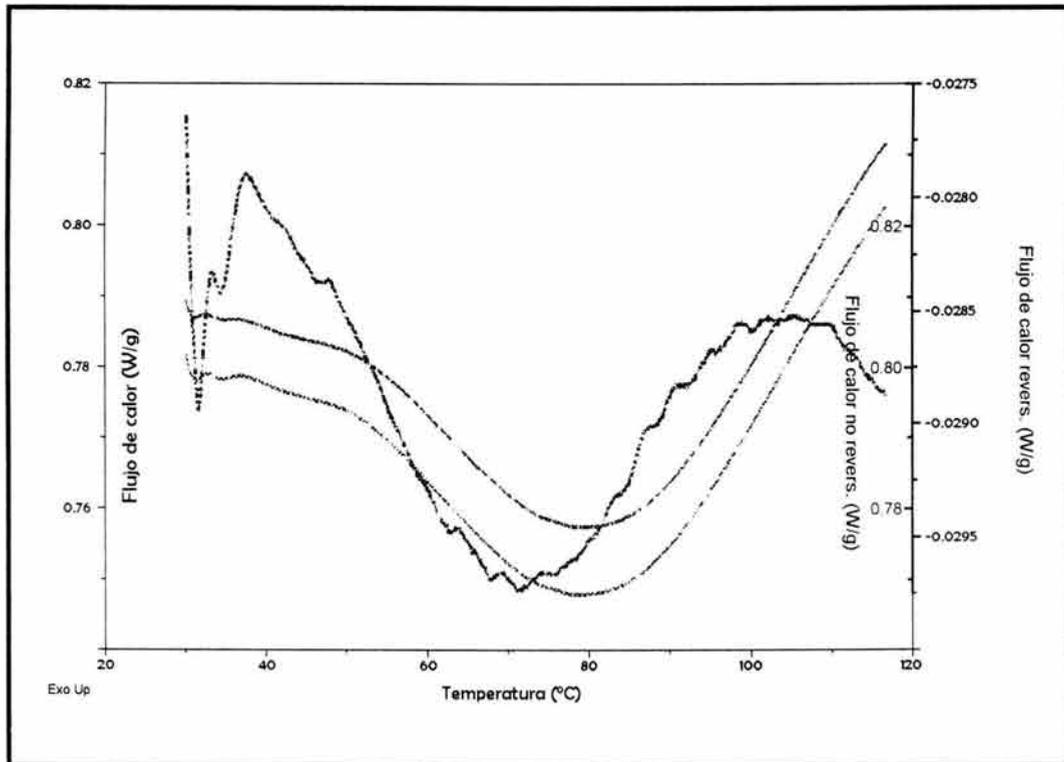
Características de carne liofilizada	T transición (°C)	ΔC_p (J/g/°C)
Transversal congelada con aire	30.53	0.058
Transversal recongelada con aire	30.58	0.053
	35.7	0.012
Horizontal recongelada con aire	41.24	0.087
Transversal congelada con CO ₂	33.22	0.076
Horizontal congelada con CO ₂	31.75	0.010

Como las transiciones son más perceptibles en flujo de calor reversible, puesto que son determinadas a través del componente de la capacidad calorífica y son dependientes de la temperatura, se presentan a continuación las comparaciones que se consideraron pertinentes para establecer una evidencia más contundente del efecto de los tratamientos aplicados, estas comparaciones son:

- a) Carne fresca liofilizada
- b) Transversal congelada con aire contra Transversal congelada con CO₂
- c) Transversal recongelada con aire contra horizontal recongelada con aire
- d) Transversal congelada con CO₂ contra horizontal congelada con CO₂

a) Para la carne fresca que fue liofilizada, se presenta en la figura 39 el comportamiento en función tanto del flujo de calor, como del flujo de calor no reversible y reversible donde de resalta el comportamiento de este ultimo en función a la transiciones que se presentan.

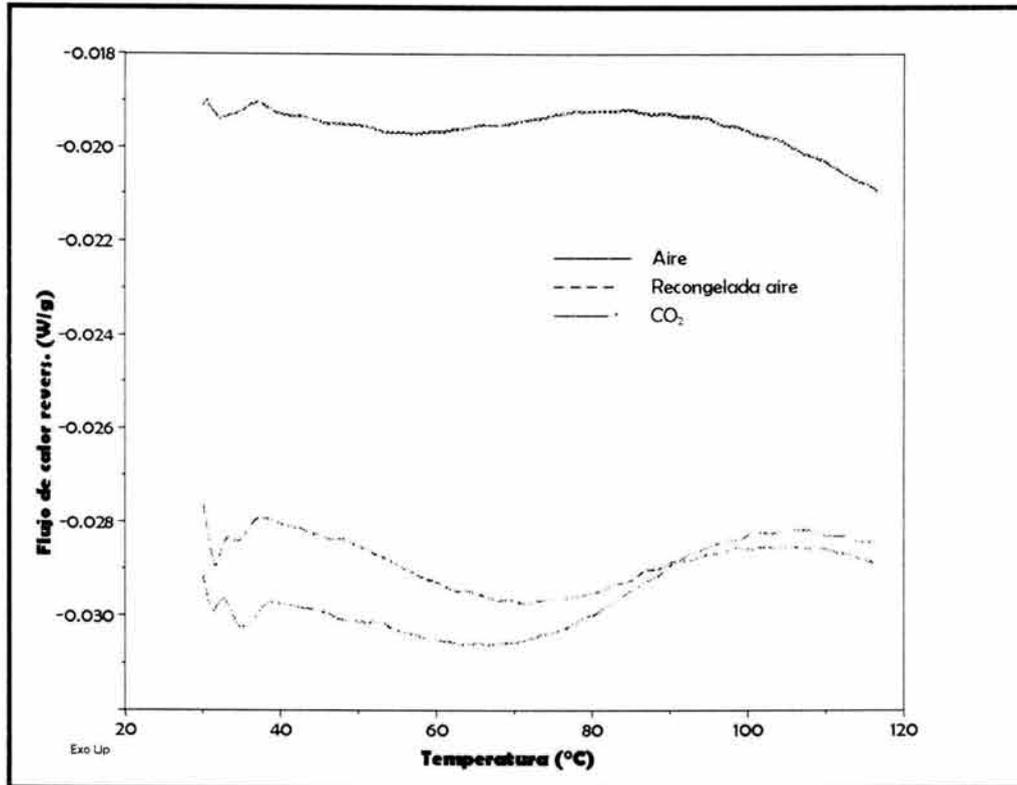
figura 40. COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE CARNE FRESCA LIOFILIZADA.



Las temperaturas de transición se presentan entre los 43 y 86 °C, que corresponden a las transiciones presentadas en bibliografía (Kijowski, 1988, Murpy, 1998, Findlay, 1990, Acton, 1986 y Bruce, 1996) y las encontradas en tratamientos discutidos anteriormente, como son para miosina, actina, proteínas sarcoplásmicas, tejido conjuntivo, etc., con diferentes valores en Cp y H por efecto del contenido de humedad.

b) Comparación en carne liofilizada con transferencia de calor transversal congelada con aire contra transversal congelada con CO₂ y recongelada con aire, figura 41.

figura 41. COMPARACIÓN EN FLUJO DE CALOR REVERSIBLE DE CARNE LIOFILIZADA CORTE TRANSVERSAL CONGELADA POR DOS MÉTODOS Y RECONGELADA.



Como puede observarse, existen diferencias entre la aplicación de los dos métodos de congelación y entre la carne recongelada, las más relevantes corresponden a las temperaturas máximas y los valores de ΔH que se presentan en el cuadro 19.

cuadro 19. TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN Y ΔH PARA CARNE CON CORTE TRANSVERSAL CONGELADA POR DOS MÉTODOS Y RECONGELADA.

TRATAMIENTO	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{max} (°C)	ΔH (J/g)
CONGELADA CON AIRE	36	95	56.99	0.29
CONGELADA CON CO₂	38	102	70.40	1.59
RECONGELADA CON AIRE	37	102.	71.02	1.52

En el caso de la carne congelada con aire se tiene un valor de 0.29 J/g y en el caso de congelación con CO₂ un ΔH de 1.59, y para la recongelada de 1.52, implicando en el primer caso un valor despreciable de la energía del sistema. Con base a los ΔC_p arrojados del comportamiento puede decirse que en el caso de congelación con aire los cambios en 8 transiciones presentadas tienen en promedio 0.0052 J/g/°C, a diferencia de la carne congelada con CO₂ con promedio de 0.09 J/g/°C en solo 3 transiciones; la carne recongelada presenta un comportamiento muy similar pero con valor promedio de ΔC_p de 0.012.

Las 3 primeras transiciones se presentan en temperaturas entre los 30 y 40 °C y para el caso de congelación con aire en intervalo de 44 a 80 °C, implicando nuevamente que se presentan modificaciones en las proteínas fundamentales de la carne.

c) Comparación en carne liofilizada con transferencia de calor transversal recongelada con aire contra horizontal recongelada con aire.

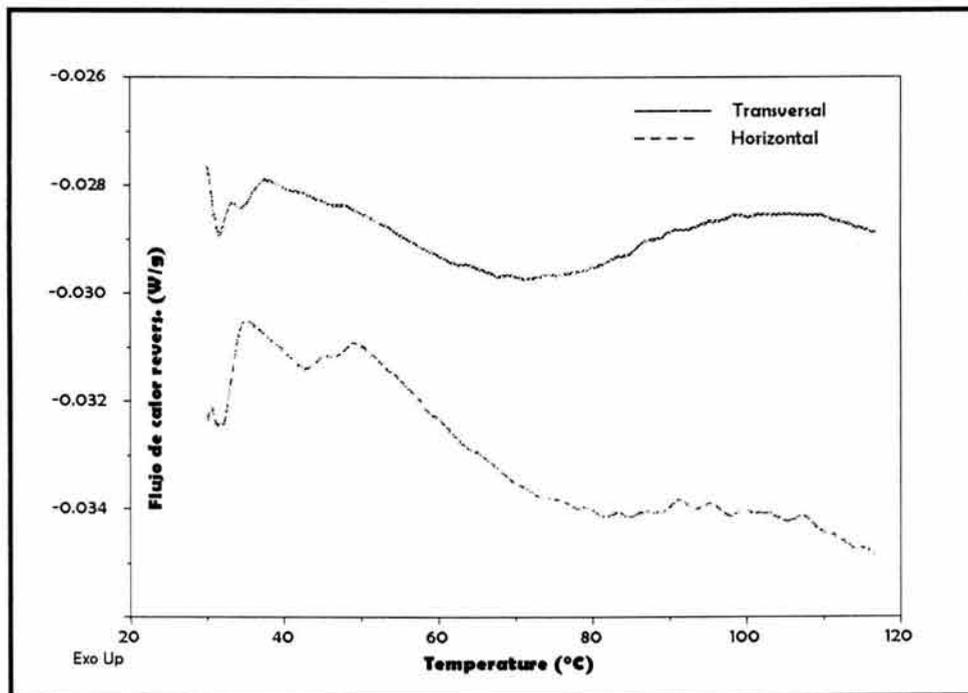
En el caso de la recongelación en forma transversal y horizontal, presentado en la figura 41 existen diferencias no solo en el comportamiento en el flujo de calor reversible, sino desde las temperaturas de transición y el número de transiciones encontradas, que se presentan en el cuadro 20.

En la forma transversal el intervalo de detección de transiciones es de 35 a 90 y en la horizontal de 41 a 91, con 10 transiciones en la primera y 7 en la última; se siguen considerando despreciables los cambios en C_p puesto que están en el orden de 0.001 a 0.2 J/g/°C.

cuadro 20. PRINCIPALES TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN Y ΔC_p DE CARNE RECONGELADA LIOFILIZADA CORTE TRANSVERSAL Y HORIZONTAL .

TRANSICIÓN	CORTE TRANSVERSAL		CORTE HORIZONTAL	
	T	ΔC_p	T	ΔC_p
1	32.3	0.0165	32.96	0.0543
2	35.65	0.0156	40.81	0.0210
3	43.43	0.0055	48.38	0.0013

figura 42. COMPARACIÓN EN FLUJO DE CALOR REVERSIBLE DE CARNE RECONGELADA LIOFILIZADA CORTE TRANSVERSAL Y HORIZONTAL.

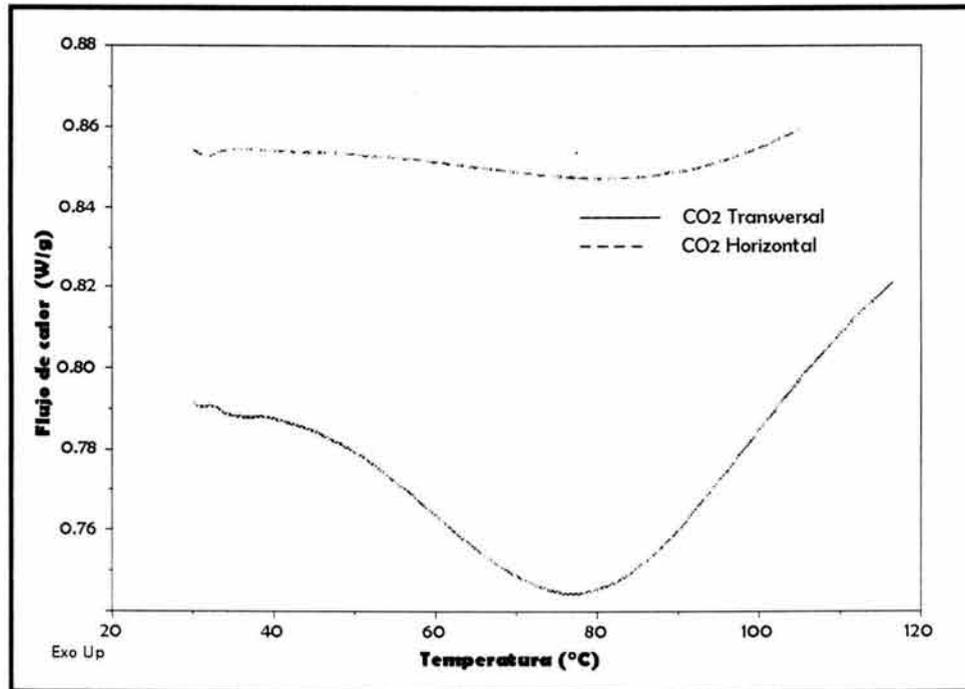


Se detectaron diferencias para la carne recongelada en dos cortes tanto en las temperaturas iniciales de transición ($37.82\text{ }^{\circ}\text{C}$ para corte transversal y $49.45\text{ }^{\circ}\text{C}$ en corte horizontal), así como en la temperatura máxima (71.02 y $73.18\text{ }^{\circ}\text{C}$) y en H (1.515 y $1.278\text{ J/g/}^{\circ}\text{C}$).

d) Transversal congelada con CO_2 contra horizontal congelada con CO_2

En la figura 43, se presenta el gráfico comparativo en el flujo de calor total, que aunque no permite visualizar las transiciones, establece una clara diferencia en cuanto a la entalpía para cada caso. Por lo tanto el calor contenido en la muestra congelada en forma transversal es mayor que en la horizontal.

figura 43. COMPARACIÓN EN FLUJO DE CALOR TOTAL DE CARNE CONGELADA CON CO₂ LIOFILIZADA EN CORTE § TRANSVERSAL Y HORIZONTAL.



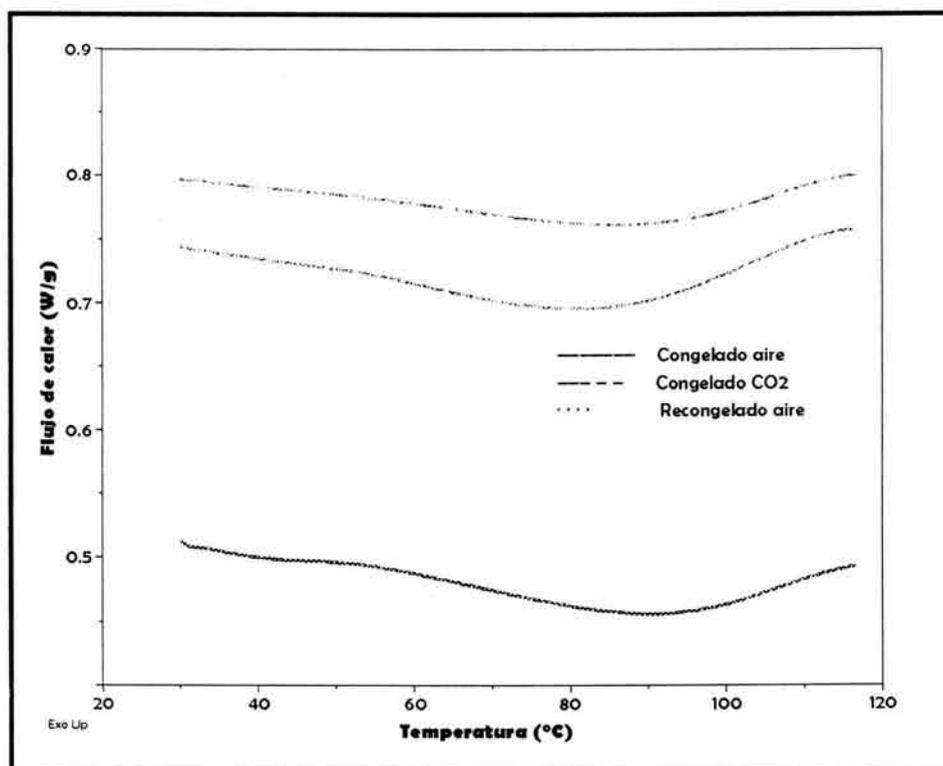
Se considera por lo tanto que realmente existe una evidencia para aseverar que tanto desde el punto de vista de la transferencia de calor entendida como velocidad de congelación, como desde el punto de vista del análisis térmico, es más conveniente congelar en forma rápida con CO₂ y que la dirección de las fibras en forma horizontal manifestaran menores cambios en propiedades fisicoquímicas en comparación con tratamientos opuestos y que aunque se presenten daños por efecto de la forma de congelar, la recongelación propiciará un número mayor de modificaciones estructurales manifestadas como cambios en valores energéticos como se observa en el cuadro 21.

Sin embargo, al analizar a los jugos exudados liofilizados, como parte complementaria y final del trabajo, solo se consideró necesario presentar las diferencias de comportamiento en el flujo de calor total para jugos exudados liofilizados procedentes de carne congelada con aire, jugos exudados liofilizados de la congelación con CO₂ y jugos liofilizados provenientes de carne recongelada los cuales se presentan en la figura 44.

cuadro 21. TEMPERATURA Y ENTALPIA EN CARNE CONGELADA CON CO₂ LIOFILIZADA, CORTE\$ TRANSVERSAL Y HORIZONTAL

ORIENTACIÓN	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmax (°C)	ΔH (J/g)
Transversal	30.03	116.60	78.7	85.32
Horizontal	30.02	104.97	81.67	12.14

figura 44. COMPARACIÓN EN FLUJO DE CALOR TOTAL JUGOS EXUDADOS LIOFILIZADOS DE CARNE CONGELADA CON AIRE, CO₂ Y RECONGELADA



cuadro 22. TEMPERATURA Y ENTALPIA EN CARNE CONGELADA CON AIRE, CO₂ Y RECONGELADA.

	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{max} (°C)	H (J/g)
CO₂	30	116.6	87.13	54.87
AIRE	33	116.63	82.72	74.49
RECONGELADA	43.1	116.53	89.96	44.09

Como puede verse es evidente el efecto que se presenta en el gráfico 43 y en el cuadro 22, que permiten establecer que las diferencias son debidas a los compuestos presentes en cada muestra y que son propiciados por las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo el proceso de congelación y recongelación.

CONCLUSIONES

En forma general se puede decir que se cumplieron los objetivos planteados en ésta investigación y que la conjunción de la aplicación de las bajas temperaturas, con técnicas no convencionales en el área de los alimentos, permiten establecer evidencias suficientes para demostrar que la congelación no debe ser analizada solo como el cambio de estado del agua presente, sino como un conjunto de fenómenos físicos, químicos y fisicoquímicos capaces de afectar y repercutir en atributos de calidad, en este caso específico, la carne de cerdo.

En cuanto a la congelación por diferentes métodos se puede concluir lo siguiente:

- Al comparar congelación con CO₂ y con aire en túnel de congelación, se determinó que no solamente existe influencia del medio de enfriamiento, sino de que esta se lleve a cabo en forma transversal u horizontal a las fibras musculares, recomendándose para disminuir los tiempos de proceso en casi 30%, se trabajen cortes de 1 cm de espesor, en forma horizontal a la conformación de las fibras y en una relación de carne / CO₂ de 1 a 5 % en peso.
- La velocidad de congelación tiene un efecto significativo sobre el producto sometido a cocción, así mismo la forma en la cual ésta se realiza. En el caso de la cocción por microondas, tratamiento más drástico, se disminuyeron las dimensiones de la carne en un 8.8% del largo, 13.8% en ancho y 11.2% en espesor, atribuyéndose a modificaciones estructurales principalmente en actina, proteína con mayor responsabilidad en la elasticidad de los tejidos y que corresponderían a una congelación en túnel con orientación transversal y 2 cm de espesor.

En cuanto a las condiciones experimentales en el equipo TA 2920, se establece que existió un control sobre este al seleccionarse el método adecuado para la detección de las transiciones buscadas, que nos permiten concluir en los siguientes puntos:

- Al analizar térmicamente el efecto de la congelación y recongelación de la carne de cerdo por Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada, se presentaron resultados que aunque en algunos casos difieren con la teoría, como en el caso del PIC, se establece que existen evidencias contundentes para concluir que la recongelación

propicia mayor deterioro estructural al presentarse diferencias en el comportamiento térmico marcando resultados contradictorios interesantes en relación con los resultados presentados por Nagapo 1999.

- Desde el punto de vista fisicoquímico, se presentó una disminución en los valores de entalpía total, en la recongelación de 182.5 a 154.1 J/g en congelación.
- En cuanto a la capacidad calorífica, puede establecerse que se presentan 3 transiciones importantes durante la congelación, con valores de C_p de 1.83 J/g/°C para -12.7°C, 0.011 y 0.057 para -6.36 y -2.58 °C respectivamente, implicando que se requiere mayor energía debido al ordenamiento y distribución del agua contenida inicial que con respecto a la recongelación, que presentó solamente 2 transiciones importantes a -3.4 y -0.23 °C.
- Existe también diferencia entre los contenidos calóricos en los diferentes tratamientos, en este caso las entalpías puntuales son de 182.5 J/g a -28.9 °C como inicio en congelación y de 154 J/g a -19.2 °C en recongelación. Se presenta una variación de 12.34% en los requerimientos energéticos para formación de cristales en congelación que en recongelación, consecuencia de la liberación de humedad por recristalización.
- La tendencia de la entropía entendida como la medida del desorden molecular, presenta un cambio brusco en la recongelación alrededor del PIC y tiende a aumentar (4.47 J/K a -2.6 °C), por lo tanto se presenta un mayor equilibrio termodinámico interno teniéndose cristales más estables que durante la congelación (2.98 J/K a la misma temperatura).
- En el caso de la energía de Gibbs, existe un aumento en el caso de la recongelación, implicando que existe una mayor facilidad para la conformación de los cristales de hielo en estructuras aparentemente más sencillas por los cambios en la estructura proteica y lipídica formada.

- Las consecuencias de la congelación y recongelación son fácilmente observables en el análisis térmico por calorimetría en el calentamiento. Existen diferencias en el número y temperatura donde se detectaron transiciones, algunas de ellas fácilmente identificables con las presentadas en diferentes estudios y que corresponden a la actina, miosina, proteínas sarcoplásmicas, etc. Existe también una diferencia en los valores entálpicos y de capacidad calorífica específicos en cada caso. Puede decirse también que al analizar el flujo de calor total contra el flujo de calor reversible, el componente cinético del flujo de calor no reversible solamente tiene influencia en la zona cercana al PIC.
- Para el caso de la carne previamente congelada por diferentes métodos y jugos liofilizados, con contenidos mínimos de humedad, presentando con ello la inhibición de catálisis de reacciones por interacción de los componentes con el agua, se vuelven a encontrar comportamientos en entalpía y C_p que terminan de presentar una evidencia clara del efecto de la congelación y recongelación, efecto de la orientación de las fibras musculares y de la velocidad de congelación.

APÉNDICE

APENDICE 1
MODELOS DE PREDICCIÓN DE ENTALPIA

modelos de predicción	ecuaciones	No. ecuación
Heldman 1982	$H = H_i + H_u + H_f + H_s$	1
Chang y Tao 1981	$H_r = \alpha T_r + (1 - \alpha) T_r^b$	2
Chen 1985 (1)	$H_i = (t - t_r)(0.37 + 0.3x_{i0} + \frac{x_{i0}}{\mu_s} \cdot \frac{RT_r^2}{tt_r})$	3
Pham 1987	$\Delta H_2 = L + C_s(T_{fm} - T_c)$	4
Pham y Willix 1990	$H = 71.9 + 1.988T - 152.6/T \quad T < T_f$ $H = H_f + 3710(T - T_f) \quad T > T_f$	5
Succar y Hayakawa 1990	$H = C\alpha(T - T_r) + \frac{D}{n-1} \left[\frac{1}{(T_{sw} - T)^{n-1}} - \frac{1}{(T_{sw} - T_r)^{n-1}} \right] + H$	6

símbolo	ec.	símbolo	ec.	símbolo	ec.
$\alpha, b =$ parámetros de correlación lineal (adim.)	2	$H_u =$ entalpía de agua no congelada (KJ/Kg)	1	$T_r =$ temperatura al inicio de la cong. (°C)	5
$C_e =$ calor específico del alimento totalmente congelado (cal/g)	6	$H_f =$ entalpía de calor latente (KJ/Kg)	1	$T_r =$ Temperatura de referencia para determinación de entalpía (°C)	6
$C_s =$ Calor sensible (KJ/Kg)	4	$H_i =$ entalpía de prod. Congelado (KJ/Kg)	1	$T_r =$ temperatura de referencia (K)	2
$D =$ Constante empírica (cal°C $_{(n-1)/g}$)	6	$L =$ calor latente (KJ/Kg)	4	$T_r = (T - 227.6)/(T_f - 227.6)$ (K)	2
$H_c =$ entalpía a 0°C (cal/g)	6	$N =$ constante empírica (adim.)	6	$T_{fm} =$ PIC efectivo (°C)	4
$H_f =$ Entalpía en punto de fusión (J/Kg)	2	$R =$ constante de gases ideales (KJ/Kg)	3	$T_{sw} =$ PIC agua pura (°C)	6
$H_f =$ Entalpía específica en PIC (J/Kg)	5	$t = T - T_o$ (°C)	3	$X_{i0} =$ fracción en peso de sólidos solubles (%)	3
$H_r =$ entalpía abajo del PIC (J/Kg)	2	$T =$ temperatura (°C)	5	$y =$ contenido de humedad (%)	2
$H_s =$ entalpía de sólidos (KJ/Kg)	1	$T_c =$ PIC (°C)	4	$\mu_s =$ peso molecular efectivo de sólidos solubles disueltos	3

APENDICE 2
MODELOS DE PREDICCIÓN DEL CALOR ESPECÍFICO

modelos de predicción	ecuaciones	No. ecuación
Chang & Tao (1981)	$c = 1597.3 + 2583.3\phi$	1
Chen (1985-1)	$cp_f = C_o + 0.3X_s$	2
	$c_e = C_f + 5L = 0.37 + 0.3X_s + \frac{X_o}{\mu_s} \left(\frac{RT_o^2}{t^2} \right) \quad S = \frac{X_s}{\mu_s} \left(\frac{RT_o^2}{L} \right) \left(\frac{1}{t^2} \right)$	
Heldman (1982)	$cp_o(T) = \frac{dH}{dT}$	3
Ilicali (1989)	$cp_{o_w} = \Delta H_{o_w} (T_f + T_o)$	4
Mascheroni & Carvelo (1982)	$cp(W) = cp_o - W\phi_o \Delta cp - \phi_o \left[\lambda_{o_w} + \Delta cp(T - T_o) \right] \frac{dW}{dT}$	5
Succar y Hayakawa (1984)	$cp_o = C_e + D/(T_{i_w} - T) \quad T \leq T_s$	6

símbolo	ec.	símbolo	ec.	símbolo	ec.
C_e = calor específico aparente del PIC (KJ/m ³ K)	2	D = cte. Empírica (adim.)	6	T_{i_w} = PIC del agua pura (°C)	6
C_e = calor esp. Aparente del alimento totalmente congelado (J/Kg°C)	6	L = Calor latente de fusión (J/Kg)	2	T_{i_h} = Temperatura inicial de congelación (°C)	6
C_o = cte en función a cont. de sólidos (adim.)	2	R = cte. de gases ideales (KJ/Kg)	2	μ_s = P. M. efectivo de sólidos disueltos	2
C_{pa} = Calor esp. Aparente (J/Kg°C)	3	T = PIC del alimento (°C)	5	X_{s0} = fracción en peso de sólidos solubles (%)	2
C_{pf} = calor específico abajo del PIC (J/Kg°C)	2	T_o = Punto inicial de congelación del agua (°C)	2	W = fracción de sólidos (%)	5
		T_o = PIC del alimento (°C)	5		
cp_o = calor aparente del producto fresco (KJ/Kg°C)	5	T_f = temperatura de fusión (°C)	4	ΔH_{opi} = diferencia de Entalpía en fase inicial de descongelación (KJ/Kg)	4
cp_w = calor aparente del prod. Congelado (KJ/Kg°C)	5	T_r = Temperatura final en centro del producto (°C)	4	ϕ_o = contenido de agua en base húmeda (%)	5
				λ_{o_w} = calor latente de fusión (J/Kg)	5

APENDICE 3
ECUACIONES DE PREDICCIÓN PARA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

modelos de predicción	ecuaciones	No. ecuación
Baghe-Kandan & Okos (1981)	$k = k_w X_w + k_f X_f + k_p X_p$ $k_w = 5.94 \times 10^{-1} + 9.57 \times 10^{-4} T$ $k_f = 1.79 \times 10^{-1} - 2.23 \times 10^{-4} T$ $k_p = 1.72 \times 10^{-1} + 2.81 \times 10^{-4} T$	1
Kopelman (1966) citado en Heldman 1	$k = k_L \left(1 - N^2 \left(1 - \frac{k_i}{k_L} \right) \right)$	2
Pérez & Calvelo (1984)	$k = k_c \frac{1 - (1 - \alpha k_o / k_c) \beta}{1 + (\alpha - 1) \beta}$ $\alpha = 3k_c / (2k_c + k_o) \quad \beta = 1 - \left(\frac{l_f}{l} \right)$	3
Sweat (citado en Pham & Willix (1989)	$k = -0.28 + 1.9X_w - 0.0092T$ <p style="text-align: right;">de $-40 < T < -5 \text{ } ^\circ\text{C}$</p>	4
Hill y Co. (citado en Pham & Willix	$k = 0.467 + 0.00154(T - T_f) \quad T > T_f$ $k = 0.467 - 0.00489(T - T_f) + 0.64 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right) \quad T < T_p$	5
Mascheroni & Calvelo (1982)	$k_L = k_n \lambda + (1 - \lambda) \left[k_n \lambda^2 + k_t (1 - \lambda)^2 + \frac{4\lambda(1 - \lambda)}{\frac{1}{k_t} + \frac{1}{k_n}} \right]$ $\lambda = 1 - \sqrt{1 - W \phi_o \frac{l_c}{l_n}}$ $k_t = k_m \frac{1 - (1 - \alpha_n k_o / k_m) \beta}{1 + (\alpha_n - 1) \beta}$	6

	$\alpha_h = \frac{3k_m}{(2k_m + k_o)}$ $\beta = \frac{(1-W)\gamma}{(1-W\gamma)}$	
--	--	--

símbolo	ec.	símbolo	ec.	símbolo	ec.
k = conductividad térmica (W/m°C)	1	k_m = c. Térmica dentro de matriz de fibra (W/m°C)	6	$\gamma = y(\rho_o/\rho_a)$ (%)	6
k_o = conductividad térmica del agua (W/m°C)	6	k_s = c. Térmica de sólidos en fase dispersa (W/m°C)	3	y = contenido de agua en base húmeda (%)	6
k_h = conductividad térmica del hielo (W/m°C)	3	k_f = c. Térmica de fibras (W/m°C)	6	ρ_a = densidad del agua (Kg/m ³)	6
k_c = c. térmica fase continua agua-fibra (W/m°C)	3	k_w = c. Térmica del agua (W/m°C)	1	ρ_o = densidad del producto no congelado (Kg/m ³)	6
k_f = conductividad térmica en PIC (W/m°C)	2	T_f = temperatura inicial de congelación (°C)	5	ρ_c = densidad en el punto inicial de congelación (Kg/m ³)	6
k_h = conductividad térmica del hielo (W/m°C)	6	X_w = fracción másica de agua (%)	4	ρ_h = densidad del hielo (Kg/m ³)	6
k_l = c. Térmica de líquido (fase continua) (W/m°C)	2	W = cont. de hielo = (peso de hielo/peso inicial del agua) (%)	6	λ = fracción de hielo superficial (adim.)	6

APENDICE 4
ECUACIONES DE PREDICCIÓN PARA DIFUSIVIDAD TÉRMICA

modelos de predicción	ecuaciones	No. ecuación
Riedel (citado en Singh, 1982)	$\alpha = 0.088 \times 10^{-6} + (\alpha_{\infty} - 0.088 \times 10^{-6})(t)$	1
Martens (citado en Singh, 1982)	$\alpha = [0.057363(t) + 0.000288(T + 273)] \times 10^{-6}$	2
Ilicali (1989)	$\alpha_{opc} = \frac{k_f}{\rho_f C_{p,oc}}$ para periodo inicial de cambio de fase $\alpha_{of} = \frac{k_f}{\rho_f C_{p,of}}$ periodo final de cambio de fase	3
Renaund 1992	$\alpha = \frac{A}{x} \ln t + B$	4

símbolo	ec.	símbolo	ec.	símbolo	ec.
A= Q/4l (W/m)	4	Q= flujo de calor (W/g)	4	ρ_f = densidad del producto no congelado (Kg/m ³)	3
B= cte (°K)	4	t= tiempo (s)	4	α_{opc} = difusividad térmica al inicio del cambio de fase (m ² /s)	3
Cp _{ac} = Cp aparente en PIC (J/kg°C)	3	W= contenido de agua (% en peso)	1, 2	α_{of} = difusividad térmica en periodo final de cambio de fase (m ² /s)	3
k _f = c. Térmica del alimento congelado (W/m°C)	3	ρ_f = densidad del producto congelado (Kg/m ³)	3	α_w = difusividad térmica del agua (m ² /s)	1

APENDICE 5
ECUACIONES DE PREDICCIÓN TIEMPOS DE CONGELACIÓN

modelos de predicción	ecuaciones	No. ecuación
Plank (citado en Cleland & Earle 1979, Heldman 1981 y Hung 1990)	$t_f = \frac{\rho L}{(T_f - T_o)} \left(\frac{P_o}{h_c} \right) + \frac{Ra^2}{k}$	1
Loeffen, 1981	$t_f = \frac{\Delta H}{(T_f - T_o)} \left(P_2 \frac{D}{h} \right) + R_2 \frac{D^2}{k_1}$	2
Pham 1987	$t_f = \left[\frac{\Delta H_1}{\Delta T_1} + \frac{\Delta H_2}{\Delta T_2} \right] \left[\frac{R}{h_c} + \frac{R^2}{2k} \right]$	3
Mascheroni & Calvelo 1982	$t_{cr} = t_p + t_{ce} + t_f$	4

símbolo	ec.	símbolo	ec.	símbolo	ec.
D = espesor o diámetro (m)	1, 2	T _o = Temp. del ½ de enfriamiento (°C)	1, 2	t _f = tiempo de temperado (min)	4
h = coef. Convectivo (W/m ² °C)	2	T _f = PIC (°C)	1, 2	ΔH= cambio de H desde PIC hasta -10°C (J/m ³)	2
k ₁ = conduct. Térmica de prod. Congelado (J/m ³)	1, 2	t _p = tiempo de preenfriamiento (min)	4	ΔH ₁ = dif. de entalpía en preenfriamiento (J/m ³)	3
P ₂ = factor de modificación geométrica (adim.)	1, 2	t _{ce} = tiempo en cambio de fase (min)	4	ΔH ₂ = dif. de entalpía congelación (J/m ³)	3
R ₂ = factor de modificación geométrica (adim)	1, 2, 3				

REFERENCIAS

1. Acton R. F. & Dick. R. A. 1986. Improving fresh pork shelf-life. *Poultry Sci.* 65: 2051-2055.
2. Atkins P. W. 1991. "Fisicoquímica". Addison-Wesley Iberoamericana S. A. 3^o ed. U.S.A.
3. Badui S. 1993. "Química de los alimentos". Ed. Alhambra Mexicana, 3^o ed. México.
4. Bevilacqua A. E. & Zaritzky N. E. 1992. Ice recristalización in frozen beef. *J. Food Sci.* 46: 1410-1414.
5. Bruce H. L., Wolfe F. H., Jones S. D. M. & Price M. A. 1996. Porosity in caged beef from controlled atmosphere packaging is caused by rapid CO₂ gas evolution. *Food Research Int.* 29 (2): 189-193.
6. Chang H. D. & Tao L. C. 1981. Correlations of enthalpies of food systems. *J. Food Sci.* 46: 1493-1498.
7. Cheftel J. C, Cheftel H. 1976. "Introducción a la bioquímica y tecnología de alimentos". Ed. Acribia. España.
8. Chen C. S. 1985. Thermodynamic analysis of the freezing and thawing of foods: ice content and Mollier Diagram. *J. Food Sci.* 50: 1163-1166.
9. Chen C. S. 1985. Analysis of the freezing and thawing of foods: ice content and Mollier diagram. *J. Food Sci.* 50: 1158-1162.
10. Chen C. S. 1987. Relation between water activity and freezing point depression of food systems. *J. Food Sci.* 52 (2): 433-435.
11. Chen Yau-Ling & Pan B, S. 1996. Freezing tilapia by air blast and liquid nitrogen – freezing point and freezing rate. *International J. Food Sci. and Technol.* 30: 167-173.
12. Chowdhry B. Z. & Cole S. C. 1989. Differential scanning calorimetry: applications in biotechnology. *Tibtech.* 7: 11-18.
13. Cleland A. C., & Earle R. L. 1979. A comparison of methods for predicting the freezing times of cylindrical and spherical foodstuffs. *J. Food Sci.* 44: 958-967.
14. Dudziak J. A., Foegeding E. A. & Knopp J. A. 1988. Gelation and thermal transitions in post-rigor turkey myosin/actomiosin suspensions. *J. Food Sci.* 53 (5): 1278-1281.
15. Findalay C. J. & Barbui S. 1990. "Thermal analysis of meat". Harwalkar V. R. & Ma C. Y. *Thermal analysis of foods.* Elsevier Applied Science Pub. LTD. England.

16. Flores J, y Bermell S. 1988. Colágeno: Características y propiedades de interés para la industria cárnica. *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos*; 28 (4).
17. Foegeding E. A. & Hamann D. D. 1992. "Physicochemical aspects of muscle tissue behavior". Schwartzbeg H. G. & Hartel R. W. *Physical chemistry of foods*. Marcel Dekker Inc. USA.
18. Forrest J. C. 1979. "Fundamentos de Ciencia de la Carne". Ed. Acribia, Zaragoza, España.
19. Goff H. D. 1994. Measuring and interpreting the glass transition in frozen foods and model systems. *Food Research Int.* 27 (2): 187-189.
20. Heldman D. R. 1974. Predicting the relationship between unfrozen water fraction and temperature during food freezing point depression. *ASAE*. 17 (1): 63-66.
21. Heldman D. R. 1983. Factors influencing food freezing rates. *Food Technol*: 1003-109.
22. Hill V. L., Craig D. Q. M. & Feely L. C. 1998. Characterization of spray-dried lactose using modulated differential scanning calorimetry. *Int. J. of Pharmaceutics*. 161: 95-107.
23. Hobart H. W., Lynne L. M. , John A. D. & Frank A. S. 1991. "Métodos instrumentales de análisis". Willand Merritt. Grupo editorial Iberoamericana. USA.
24. Hurling R. & McArthur H. 1996. Thawing, refreezing and frozen storage effects on muscle functionality and sensory attributes of frozen cod (*Gandus morhua*). *J. Food Sci.* 61 (6): 1289-1296.
25. Hung Y. C., & Thompson D. R. 1983. Freezing time prediction for slab shape foodstuffs by an improved analytical method. *J. Food Sci.* 48: 555-565.
26. Jiang S.T., Hwang B. S. & Tsao Ch. Y. 1987. Effect of adenosine-nucleotides and their derivatives on the denaturation of miofibrillar proteins in vitro during frozen storage at -20°C . *J. Food Sci.* 52 (1): 117-122.
27. Kaplan W. 1986. "Matemáticas avanzadas para estudiantes de ingeniería". Addison Wesley Iberoamericana S. A. USA.
28. Kedward C. J., Macnaughtan W., Blanshard J. M. V. & Mitchell J. R. 1998. Crystallization kinetics of lactose and sucrose based on isothermal differential scanning calorimetry. *J. Food Sci.* 63 (2): 192-197.
29. Kerr W. L., Ju, J. & Ried D. S. 1993. Enthalpy of frozen foods determined by

- Differential compensated calorimetry *J. Food Sci.* 58 (3): 675-679.
30. Kessler H. G. 1981. "Food engineering and dairy technology". Ed. Verlags Kessler. Alemania.
 31. Kijowski J. M. & Mast M. G. 1988. Thermal properties of proteins in chicken boiler tissues. *J. Food Sci.* 53 (2): 363-366.
 32. Kirk R.S., Sawyer R., Egan H. 1996. "Composición y análisis de alimentos de Pearson". Ed. CECSA, 2ª edición. México.
 33. Lan Y. H., Novakofski J., Carr T. R. & Mc Keith. 1993. Assay and storage conditions affect yield of salt soluble protein from muscle. *J. Food Sci.* 58 (5): 963-967
 34. Lacroix C. & Castaigne F. 1987. Simple method for freezing time calculations for infinite flat slabs, infinite cylinders and spheres. *Canadian Institute of Food Sci. and Technol. J.* 20 (4): 251-259.
 35. Lawrie R. A. 1988. *Developments in Meat science- 4/Development series.* Elsevier App. Sci. London.
 36. Lester E. J. 1996. "Freezing effects on food quality". Marcel Dekker Inc. U. S. A.
 37. Lewis M. J. 1993. "Propiedades físicas de los alimentos y los sistemas de procesado". Ed. Acribia S. A. España.
 38. López A., Pipaón J., Víseda P, Esnoz A y Martínez G. 1998. Modelización matemáticas de la transmisión de calor y la distribución de temperaturas en el producto congelado almacenado en cámaras de conservación de congelados. *Alimentaria*, marzo. 77-82.
 39. Loeffen M. P. F., Earle R. L. y Cleland A. C. 1981. Two simple methods for predicting food freezing times with time-variable boundary conditions. *J. Food Sci.* 46: 1032-1035.
 40. Lindsay D. T. & Lovat S. J. 1994. Further enthalpy values of food measured by an adiabatic calorimeter. *J. Food Eng.* 23: 609-620.
 41. Mascheroni R. H. & Calvelo A. 1982. A simplified model for freezing time calculations in foods. *J. Food Sci.* 47: 1201-1209.
 42. Mallikarjunam P. & Mittal G. S. 1994. Meat quality kinetics during beef carcass chilling. *J. Food Sci.* 59 (2): 291-302.
 43. Mannapperuma J. D. & Sing R. P. 1988. Prediction of freezing and thawing times of foods using a numerical method based on enthalpy formulation. *J. Food Sci.* 53 (2): 623-629.

44. Meléndez H.E., González de Buitargo J.M., 1979. "Macromoléculas. Estructura y función". Ed. Finn World. Alhambra. España.
45. Mendoza E., Quiróz M., Pacheco O. 1998. "Introducción a la tecnología de alimentos" Academia del área de plantas piloto de alimentos. Ed. Limusa. México.
46. Mikel W. B., Goddard B. L. & Bradford. 1996. Muscle microstructure and sensory attributes of organic acid-treated beef strip lions. *J. Food Sci.* 61 (5): 1058-1062.
47. Miller A. J., Ackerman S. A., & Palumbo S. A. 1980. Effects of frozen storage on functionality of meat for processing. *J. Food Sci.* 45: 1466-1472.
48. Murakami M. 1988. Congelación de alimentos procesados y su sistema. Organismo oficial para el intercambio económico del Japón. Comunicaciones cortas. Enero.
49. Murphy R. Y., Marks B. P. & Marcy J. A. 1998. Apparent specific heat of chicken breast patties and their constituent proteins by differential scanning calorimetry. *J. Food Sci.* 63 (1): 88- 91.
50. Nagapo T. M., Babare I. H., Reynolds J. & Mawson R. F. 1999. Freezing and thawing rate effects on drip loss from samples of pork. *Meat Sci.* 53: 149-158.
51. Park S., Brewer M. S., McKeith F. K., Bechetel P. J. & Novakofski J. 1996. Composition of surimi-like material from beef of pork. *J. Food Sci.* 61 (4): 717-720.
52. Pérez M. G. R. & Calvelo A. 1984. Modeling the thermal conductivity of cooked meat. *J. Food Sci.* 49: 152-156.
53. Pham Q. T. 1987. A converging-front model for the asymmetric freezing of slab-shaped food. *J. Food Sci.* 52 (3): 795-802.
54. Pham Q. T. 1996. Prediction of calorimetric properties and freezing time of foods from composition data. *J. Food Eng.* 30: 95-107.
55. Pham Q. T. & Willix J. 1990. Effect of Biot number and freezing rate on accuracy of some food freezing time prediction methods. *J. Food Sci.* 55 (5): 1429-1434.
56. Ramaswamy, H. S. R. & Tung M. A. 1981. Thermophysical properties of apples in relation to freezing. *J. Food Sci.* 46: 724-728.
57. Renaud, T, Briery P, Andrieu J. & Laurent M. 1992. Thermal properties of model foods in the frozen state. *J. Food Eng.* 15: 83-97.
58. Ried D.S. 1983. Fundamental physicochemical aspects of freezing. *Food Technol.* abril : 111-115.
59. Ried D. S. 1990. Optimizing the quality of frozen foods. *Food Technol.* 227-233.

60. Ried D. S. 1993. "Basic physical phenomena in the freezing and thawing of plant and animal tissues." Frozen food technology. C. P. Mallet, Backie Academic & Professional. London.
61. Rockeland L. B., Stewart G. F. 1981. "Water activity: influences on food quality". Academic Press Inc.
62. Rubiolo A. C., Gribaudo L. M. 1991. Variaciones de algunas propiedades termofísicas de la frutilla (fragaria) de interés en la conservación por congelación. Rev. Agroquímica y Tecnología de Alimentos. 31-41.
63. Russell A. B., Cheney P. E. & Wantling S. D. 1999. Influence of freezing conditions on ice crystallization in ice cream. J. Food Eng. 39: 179-191.
64. Sá M. M., Figueiredo A. M., Correa A. & Sereno A. M. 1994. Apparent heat capacities, initial melting points and heats of melting of frozen fruits measured by differential scanning calorimetry. Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos 34(2): 202-209.
65. Saad Z. & Scott E. P. 1996. Estimation of temperature dependent thermal properties of basic food solutions during freezing. J. Food Eng. 28: 1-19.
66. Sastry S. K. 1997. Freezing time prediction: An enthalpy – based approach. J. Food Sci. 49: 1121-1129.
67. Sahagian M. E. & Goff H. D. 1996. "Freezing effects on food quality". Lester E. Jeremiah. Marcel Dekker Inc. USA.
68. Shann-Tzong J, Bao-Shyung H & Ching-Yu T. 1987. Effect of adenosine-nucleotides and their derivatives on denaturation of myofibrillar proteins in vitro during frozen storage at -20°C . J. Food Sci. 52 (1): 117-123.
69. Smith D. M. 1987. Functional and biochemical changes in Deboned turkey due to frozen storage and lipid oxidation. J. Food Sci. 52 (1): 22-27.
70. Succar J. & ayakawa K. 1990. A method to determinate initial freezing point of foods. J. Food Sci. 55 (6): 1711-1713.
71. Sun D-W. & Zhu X. 1999. Effect of heat transfer direction on the numerical prediction of beef freezing processes. J. Food Eng. 42: 45-50.
72. T A Instruments. Sin año. "Modulated DSCTM compendium. Basic theory & experimental considerations". Thermal analysis % Rheology, a subsidiary of waters corporation.

73. Talamon Y. & Davis H. T. 1981. Analysis of propagation of freezing and thawing fronts. *J. Food Sci.* 46: 1478-1489.
74. Tocci A. M. & Mascheroni R. G. 1995. Freezing times of meta balls in belt freezers: experimental determination and prediction by different methods. *J. Food Sci.* 42: 57-65.
75. Verdonck, E. Schaap K. & Thomas L. C. 1999. A discussion of the principles and applications of Modulated Temperature DSC (MTDSC). *Int. J. of Pharmaceutics.* 192: 3-20.