



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**Efecto del envase en la formación de
escarcha en carne**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA EN ALIMENTOS**

P R E S E N T A:

YEVIT RODRÍGUEZ HERNÁNDEZ

**ASESOR : DRA. ROSALÍA MELÉNDEZ PÉREZ
COASESOR: DR. JOSÉ LUIS ARJONA ROMÁN**

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2019



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: LA. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

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

Efecto del envase en la formación de escarcha en carne.

Que presenta la pasante: **Yevit Rodríguez Hernández**

Con número de cuenta: **415085302** para obtener el Título de la carrera: **Ingeniería en Alimentos**

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

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 07 de Agosto de 2019.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Rosalía Meléndez Pérez	
VOCAL	I.A. María Guadalupe López Franco	
SECRETARIO	M. en C. E. Ana María Sabina De la Cruz Javier	
1er. SUPLENTE	Dr. Julio César Morales Mejía	
2do. SUPLENTE	Dr. Jonathan Coria Hernández	

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

LMCF/javg/cga*

Dedicatorias

A quien me debo, mi familia que es el pilar más fuerte de mi vida:

Empezando por mis papás Anali y Félix por su amor, apoyo, trabajo y sacrificio en todos estos años, gracias a ustedes he logrado llegar hasta aquí y convertirme en lo que siempre quise. Mamá, la fortaleza y cariño que tienes para con nosotros me motiva e impulsa a querer ir más allá para alcanzar lo que quiero; papá he aprendido de tu confianza y seguridad más de lo que crees, mejores maestros de vida no pude tener, los admiro y quiero infinitamente.

A mis hermanos Ana y Félix, por escucharme y apoyarme en las buenas y malas, la primera es la doctora de la familia, he sido tu fan desde niñas y aunque a veces el rol de “la hermana mayor” se invierte, tu seriedad y regaños nunca faltan; el segundo es el peque de la casa, mi compañero de fiestas y al mismo tiempo el ser que más me entiende al hacerme cambiar de parecer con un simple gesto. Tengo muy claro que por muchas diferencias que tengamos estaremos unidos en cualquier situación que se nos presente, anhelo que juntos alcancemos nuestras metas porque además de mis hermanos, son mis cómplices de vida.

A mis primos Ismael quien ha sido mi fiel compañía desde pequeños, a veces pienso en qué sería de mi si tu no me siguieras la corriente en cada tontería que se me ocurre; Adriana cuyo entusiasmo me hace recordar que crecer no significa dejar de reír, soñar y disfrutar, gracias a los dos por estar conmigo en todo momento por confiar y compartir aventuras, espero ser un buen ejemplo y verlos llegar aún más lejos.

A mis abuelitos, tíos y demás familia que han estado al pendiente de mi bienestar, siempre van a tener un lugar único en mi corazón, son lo más importante y valioso que tengo.

Los amigos son esa familia que elegimos para crear momentos de locura o bien para toda la vida...

Uno de ellos es mi amigo desde secundaria Beto, porque ante todo éste tiempo el cariño, apoyo y consejos prevalecen, gracias por ayudarme a interpretar la vibración de moléculas me habría sido tedioso de no ser por ti; ahora sé que puedo presumir que tengo un amigo con el cual contar y sobre todo confiar sea cual sea la situación de verdad espero que siga siendo así por mucho tiempo más, te admiro y quiero muchísimo.

A mis dos compañeros y amigos de taller: Benja tu simpatía, humor y forma simple de ver las cosas me ha demostrado que por muy difícil que parezca todo tiene un lado divertido. Hugo, quien diría que en ésta última etapa me salvarías de caer en el abismo tantas veces, tu

valentía y entereza me han enseñado a ser fuerte porque después de la tormenta viene la calma, gracias por escuchar y estar aun cuando no creí necesitarlo, sin duda te convertiste en mi mejor amigo. Quédense en mi vida siempre, los quiero mucho.

A Lalo L., nunca creí que coincidir habría sido tan especial porque me has enseñado a ver las cosas desde una perspectiva más humilde y real en comparación a lo que estaba acostumbrada, sin duda eres la persona más paciente conmigo gracias por tu cariño, apoyo y palabras de aliento durante éste tiempo, te quiero.

A Dani, eres de esas amigas que rebasan la frontera tiempo-espacio para convertirse en seres incondicionales, gracias por hacerme parte de tu mundo, tus consejos y comprensión me hacen quererte y valorar un montón tu amistad (a parte “estamos conectadas”), espero tener un poquito de la chispa que tienes para tornar de color los días grises.

A mi grupo de amigas Jaz, Ale, Silvana y Ary que me enseñaron y compartieron muchas cosas durante todo este camino; Jaz las aventuras, el chisme y risas nunca faltaron desde la prepa, creo que pasamos juntas momentos importantes y sobre todo las mejores etapas; Ale, la más fuerte y sensible a la vez tienes el corazón más grande del mundo gracias por estar hasta el final; Silvana (China) las clases jamás fueron aburridas por tus ocurrencias, la vida de rancho tenía más sentido cuando nos juntábamos y Ary, seguro ya se puso roja pero bueno tu sentido crítico me hacía dudar y aprender a ser objetiva al mismo tiempo; la carrera no hubiese sido la misma de no tenerlas cerca, deseo que cada una tengamos un futuro exitoso por delante, las quiero mucho y no olviden que siempre van a ser mi equipo estrella.

A mis profesores de la FESC, me llevo una parte de ustedes (Minutti, Paco, Laura C., Juanita, Ali, Mauro, Toñito, Malena, Nazareth...) fue increíble convivir y aprender de cada uno de ustedes.

Agradecimientos

A Dios, por permitirme llegar a hasta esta etapa importante, confío plenamente en que tu voluntad estará siempre ante todo lo que me proponga y ansío sea para mejorar y aprender de cada momento.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad de desarrollarme en su comunidad, representaré con orgullo y dicha el pertenecer a la máxima casa de estudios.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, por abrirme sus puertas y brindarme las herramientas necesarias para convertirme en lo que ahora soy y nunca antes imaginé.

A la Dra. Rosalía, por su paciencia, enseñanzas, consejos y apoyo incondicional, sobre todo por ayudarme a entender que la perfección no existe, en cambio se puede ser genuina. No tiene idea de lo mucho que la estimo gracias por brindarme su amistad & cariño, la quiero mucho.

Al Dr. Arjona, es un honor haber contado con su apoyo y sabiduría, gracias por compartir tanto conmigo espero algún día transmitir el sentido y valor que tiene la ingeniería como usted lo hace, le admiro y quiero.

Al Dr. Coria, que es mí claro ejemplo de superación, esfuerzo y amor por la carrera, gracias por el apoyo, la confianza y por siempre motivarme a seguir con mí proyecto.

A mi honorable jurado I.A. María Guadalupe López Franco, M. en C. Ana María Sabina, Dr. Julio César Morales y Dr. Jonathan Coria por su tiempo, comentarios y observaciones con motivo de mejorar de mi trabajo.

A cada una de las personas que me brindaron su apoyo, amistad y palabras de aliento para continuar por difícil que me pareciera; ha sido un placer y me llena de alegría poder compartir éste logro.

Agradecimiento a DGAP-UNAM y FESC por el apoyo financiero a proyectos PAPIIT IT201417 y PIAPI 1820.

Contenido

RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
CAPÍTULO I ANTECEDENTES.....	4
1. Congelación	4
1.1.1. Formación de cristales	5
1.1.2. Velocidad.....	7
1.1.3. Congelación criogénica con N ₂ líquido.....	8
1.2. Escarcha	9
1.2.1. Fundamentos de formación	10
1.2.2. Escarcha en alimentos	13
1.3. Envases en alimentos.....	16
1.3.1. Polímeros aplicados a envases para la industria de alimentos	16
1.3.2. Envase flexible.....	17
1.3.3. Polietileno de baja densidad (LDPE)	19
1.3.4. Cloruro de polivinilo (PVC).....	20
1.3.5. Transiciones en los polímeros.....	21
1.3.6. Transferencia de masa en películas plásticas	23
1.3.7. Permeabilidad al vapor de agua.....	24
1.4. Parámetros de la carne de cerdo	26
1.4.1. Agua	27
1.4.2. Proteínas	28
1.4.3. Color	29
1.4.4. Efectos de la congelación en carne durante el almacenamiento.....	30
CAPÍTULO II METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL	32
Objetivos.....	32
2.0. Descripción experimental	33
2.1. Actividades preliminares	34
2.1.1. Acondicionamiento de cápsulas para permeabilidad.....	34
2.1.2. Características y control de la materia prima	34
2.2. Objetivo particular 1.....	37
2.2.1. Determinación de ganancia de peso y permeabilidad al vapor de las películas.....	37

2.3. Objetivo particular 2.....	38
2.3.1. Congelación con nitrógeno y estabilización en cámara.....	38
2.3.2. Espesor de la escarcha	38
2.3.3. Espectroscopía infrarrojo FTIR.....	39
2.3.4. Calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC).....	40
CAPÍTULO III ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	43
3.1. Cambio en el pH y color de la carne por efecto del almacenamiento en congelación	43
3.2. Permeabilidad al vapor de agua	46
3.3. Formación de escarcha en la carne	49
3.3.1. Espesor de escarcha en la carne envasada	49
3.4. Identificación de grupos funcionales y compuestos por análisis de espectrofotometría con transformada de Fourier (FTIR).	51
3.5. Comportamiento cinético y estructural de las películas de PVC Y LDPE.....	57
3.5.1. Comportamiento térmico del agua de escarcha en la superficie de los envases y la carne	60
CONCLUSIONES	64
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

Índice de figuras

Figura 1. Velocidad de congelación (Orrego, 2003).....	5
Figura 2. Tipos de cristales de hielo a diferentes temperaturas (Song & Dang 2018).	7
Figura 3. Cristales en velocidad de congelación rápida y lenta (Agoulon, 2012).	8
Figura 4. Modelo de formación de escarcha sobre una placa (Lee <i>et al.</i> , 2018).	9
Figura 5. Representación psicrométrica del proceso de nucleación de escarcha (Hermes <i>et al.</i> , 2008).	11
Figura 6. Proceso de nucleación de escarcha (Hermes <i>et al.</i> , 2008).	12
Figura 7. Variación del espesor de las capas superficiales con el tiempo (Mannapperuma & Singh, 1987).	14
Figura 8. Clasificación gral. de películas plásticas empleadas en el envasado de cárnicos (Eskin, 2001).....	18
Figura 9. Estructura del polietileno de baja densidad LDPE (Schultz, 2001)	19
Figura 10. Estructura del policloruro de vinilo (PVC)	21
Figura 11. Región cristalina y amorfa de la estructura polimérica del polietileno (PE) (Thomas <i>et al.</i> , 2017).....	22
Figura 12. Esquema de transmisión de permeantes en el envase (Quintana, 2007).....	24
Figura 13. Interconversión de los pigmentos de la carne, en función del ambiente químico (Badui, 2006).	30
Figura 14. a) Cápsulas de las películas b) Tratamiento de permeabilidad en cámara climática.	34
Figura 15. Placas de carne en la placa de acero inoxidable.	35
Figura 16. Medición de Humedad relativa dentro de la cápsula.	37
Figura 17. Escarcha en el minuto 2:30.....	39
Figura 18. Carne después de la fusión de la escarcha.	39
Figura 19. Superposición de imágenes para obtener el espesor de la escarcha.....	39
Figura 20. Calorímetro diferencial de barrido modulado (MDSC).....	40
Figura 21. Charolas de aluminio en el MDSC.....	41
Figura 22. Cambio de pH con respecto al tiempo de almacenamiento.	43
Figura 23. Gráfico fracciones de mioglobina a) Carne envasada en LDPE b) Carne envasada en adherible PVC.....	45
Figura 24. Cápsulas de película de PVC al inicio y después del tiempo de prueba.....	47
Figura 25. Gráfico de ganancia de peso de las películas de LDPE y la adherible de PVC.....	47
Figura 26. Espesor de escarcha en la superficie de la carne.	49

Figura 27. Espesor de escarcha en la superficie de la carne con respecto al tiempo de almacenamiento.....	50
Figura 28. Espectro infrarrojo de la película comercial de polietileno de baja densidad (LDPE).	51
Figura 29. Espectro infrarrojo de la película comercial del cloruro de polivinilo (PVC).	53
Figura 30. Espectro infrarrojo del agua de escarcha en los envases.	54
Figura 31. Espectro infrarrojo del agua de escarcha en la superficie de los envases de LDPE y PVC, en contraste con el agua ultra pura.	55
Figura 32. Espectro infrarrojo del agua de escarcha en la superficie de la carne envasada en LDPE y PVC, en contraste con el agua ultra pura.	56
Figura 33. Termograma de Flujo de calor (W/g) de las películas.	58
Figura 34. Calor específico (J/g°C) de las películas.	59
Figura 35. Flujo de calor (W/g) del agua de escarcha de la superficie de los envases y carne.	61
Figura 36. Calor específico (J/g°C) del agua de escarcha de los envases.....	63

Índice de tablas

Tabla 1. Cristales de acuerdo a la temperatura	6
Tabla 2. Composición química aproximada de la carne de cerdo.	26
Tabla 3. Condiciones experimentales de los ensayos.	42
Tabla 4. Resultados de la velocidad de transmisión al vapor WTV y permeanza WVT y P.	48
Tabla 5. Transiciones de las películas de -45 hasta 20°C.	59
Tabla 6. Temperatura experimental vítrea (Tg) de las películas.	60
Tabla 7. Temperaturas de inicio-punto máximo de fusión y entalpías del agua de escarcha. .	62

RESUMEN

Un alimento congelado queda expuesto a inevitables cambios de temperatura, durante su almacenamiento frigorífico, transporte y la exposición en venta, lo que implica un impacto significativo en las propiedades y calidad de los mismos.

En el presente trabajo se estudió el fenómeno de formación de escarcha en carne de cerdo al pasar de una congelación criogénica (rápida) a un almacenamiento en cámara de congelación (lenta) por lapsos de 2, 7 y 15 días a -20°C en dos diferentes películas plásticas de polietileno de baja densidad LDPE y cloruro de polivinilo (PVC). Se determinó que la película de PVC tiene una mayor permeabilidad al vapor que el LDPE por sus características de conformación estructural que se observaron al evaluar su perfil espectral mediante FTIR, en los que ambas películas mostraron la presencia de plastificantes en sus estructuras que generan cambios cinéticos y estructurales a bajas temperaturas en comparación con agua ultra pura utilizada como referencia. Asimismo, se determinó con análisis de imagen que en el envase de LDPE se tuvo un espesor de escarcha ligeramente mayor al de PVC no sólo en la superficie de la carne sino también en la superficie del envase. Finalmente se encontró que de acuerdo a los días de almacenamiento el color de la carne no tuvo cambios significativos en ninguna de las dos películas debido a que los altos niveles de oximioglobina (OMb) iniciales de las muestras inhiben la formación de metamioglobina (MMb); en cuanto al pH se observó una disminución para los dos envases. Los resultados se analizaron mediante medidas de tendencia central, así como análisis ANOVA de 1 vía. A partir de éstos resultados se puede señalar que la película adherible de PVC es un material con altas expectativas de uso como envase en la industria de alimentos al proveer una mayor protección y las mejores propiedades de barrera al reducir la formación de escarcha en la carne, por otra parte, es un envase que brinda disponibilidad de manejo mecánico, así como una importante ventaja económica.

Palabras Clave: Carne de cerdo, Congelación, Formación de escarcha, PVC, LDPE, FTIR, MDSC.

INTRODUCCIÓN

A medida que aumenta el comercio mundial y a su vez la distancia entre el productor y el consumidor, la necesidad de congelar la carne para el transporte se incrementa. La exposición de alimentos congelados a altas temperaturas o a fluctuaciones de las mismas produce efectos acumulativos adversos en los alimentos almacenados.

La congelación, es uno de los métodos de conservación más utilizados en biomateriales como la carne que consiste en la cristalización del agua líquida a temperaturas inferiores a los 0°C, es decir, ocurre un cambio de estado; sin embargo es conveniente definirla como una serie de eventos termodinámicos, físicos y químicos interrelacionados, que modifican las características percibidas por el consumidor al producir cambios en la textura, sabor, color y la composición de exudados después de la congelación.

Es un proceso eficaz para alargar la vida útil de la carne, al disminuir la actividad de agua detiene la proliferación de microorganismos y la actividad de la mayoría de enzimas; no obstante durante el almacenamiento, transporte, venta al menudeo o en el consumo ocurren ciclos repetidos de descongelación-congelación, que rompen la cadena de frío, lo que propicia fluctuaciones de temperatura y cambios de humedad relativa del ambiente causando el desarrollo gradual de cristales de hielo y a su vez la formación superficial de escarcha sobre los productos.

La formación de escarcha representa un problema importante a nivel industrial, la mayoría de estudios se ha centrado en placas y superficies metálicas (Gatica, Pita & Lobo, 2009; Hermes, *et al.*, 2008; Kandula, 2011, entre otros) donde evalúan las características físicas y termofísicas de la escarcha.

En el campo de alimentos Urquiola, Alvarez & Flick (2017) sostienen que la recrystalización del hielo también es un efecto sustancial en la calidad del producto en parámetros como el olor, color y deshidratación; de la misma manera Laguerre & Flick (2007) establecen que incluso se ha cuantificado la pérdida de peso del producto envasado debido a la formación de escarcha durante el almacenamiento;

de modo que las fluctuaciones de temperatura, están siendo estudiadas en alimentos a lo largo del proceso de congelación y principalmente en la etapa del cambio de fase del agua (Meléndez *et al.*, 2011; Urquiola, Alvarez & Flick, 2017; Nompumelelo *et al.*, 2018; Medic *et al.*, 2018). Por otro lado, en la conservación de productos frescos como la carne no se han encontrado investigaciones en relación al intercambio de sustancias entre el producto y el envase, en conjunto con la habilidad del material plástico para transmitir sustancias entre el ambiente y el producto en las que tienen principal papel las propiedades de barrera de los envases.

Resulta interesante así, el enfoque de estudio hacia el efecto de la formación de cristales tanto en la superficie de la carne como en el envase al mantenerla en congelación, involucrando principalmente el análisis termodinámico donde la variación de la temperatura, origina cambios internos estructurales que dan respuesta a la influencia que tiene la aplicación de películas plásticas como envases en la carne en relación con los cambios en la calidad que la composición de la escarcha produce en la misma.

CAPÍTULO I ANTECEDENTES

1. Congelación

La congelación es un método importante de conservación utilizado para extender la vida útil de los alimentos, permite conservar la calidad de los mismos durante el almacenamiento a largo plazo y al mismo tiempo mantener un precio competitivo. En ingeniería, éste proceso es un fenómeno regido principalmente por la transferencia de calor en que los alimentos pierden calor por convección a través de su superficie y, por conducción en su interior; la temperatura se reduce por debajo de su punto de congelación, donde una proporción elevada del agua que contiene cambia su estado formando cristales de hielo.

La inmovilización del agua en forma de hielo y el aumento en la concentración de solutos en el agua no congelada reduce la actividad de agua, lo que conlleva al retardo de las reacciones de deterioro en el material alimenticio debido a la presencia de enzimas y/o microorganismos (Fellows, 2000); de ahí que sea un método eficaz para inhibir el crecimiento microbiológico y reducir reacciones bioquímicas de degradación en la carne y sus derivados.

En el agua pura como en alimentos, el proceso de reducción de temperatura tiende a tener el mismo principio y puede dividirse en tres periodos de acuerdo con Kiani & Sun (2011) iniciando con el preenfriamiento, en el cual la temperatura del agua disminuye hasta su punto inicial de congelación (PIC), en la Figura 1 se observa un subenfriamiento originado por el desorden molecular que retarda la tendencia a congelar, de manera que el cambio de entropía en la transición de fase es negativo, a partir de ello se empieza a producir la nucleación de cristales y el PIC aumenta a 0°C (Fennema, 2000).

Aquí se mantiene la temperatura hasta que se produce un cambio de fase completo en el que se elimina el calor latente del agua para convertirla en sólido; finalmente, a medida que el agua líquida se transforma en hielo, la temperatura disminuye debido a que el calor sensible se elimina. Cabe mencionar que el

proceso de congelación está definido por factores como: la velocidad de formación de los núcleos de cristalización y la velocidad de crecimiento de los cristales de hielo al ser directamente proporcionales, lo que significa que mientras disminuya la temperatura aumentará la formación de núcleos.

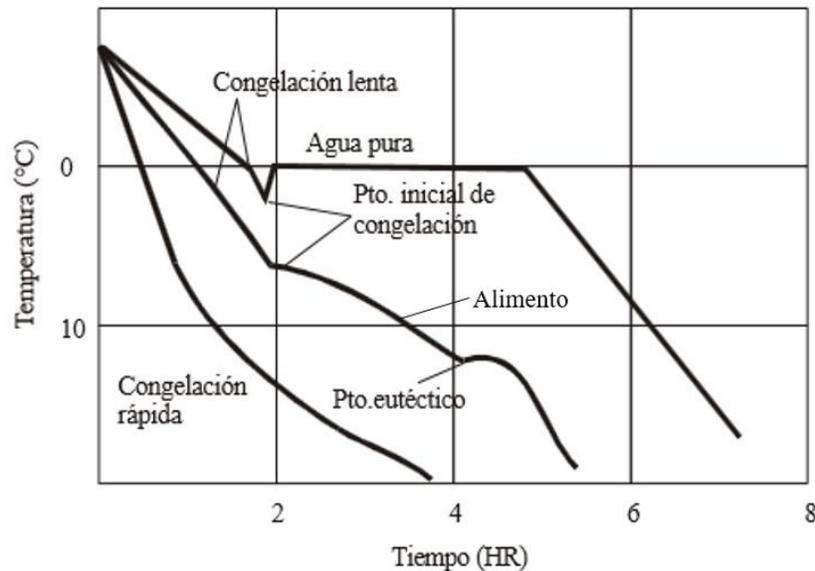


Figura 1. Velocidad de congelación (Orrego, 2003).

1.1.1. Formación de cristales

Los cristales de hielo son una fase sólida organizada que se forma a partir de una solución de un líquido puro o un vapor; la cristalización por congelación es un término general utilizado para describir varios fenómenos diferentes relacionados con la formación de una estructura reticular cristalina que se produce cuando el sistema se encuentra lo suficientemente sub enfriado (Hartel, 2001). Este proceso consiste en dos etapas sucesivas principales: nucleación y crecimiento del cristal, la interacción entre estos dos pasos determina las características del cristal, es decir, el tamaño, la distribución y morfología del mismo.

Nucleación: formación del núcleo de hielo por una combinación de moléculas ordenadas y de tamaño suficiente como para dar lugar a un cristal, el crecimiento de los cristales alrededor del núcleo puede ser:

- Nucleación primaria: que puede ser homogénea si la solución no contiene partículas extrañas sólidas ni cristales (no se da en alimentos) por lo mismo requiere de una gran fuerza impulsora de subenfriamiento o heterogénea, debido a que pueden estar presentes partículas extrañas, que facilitan la formación de núcleos disminuyendo la energía necesaria para que la nucleación se produzca (Fellows, 2000).
- Nucleación secundaria: se produce por la ruptura de los cristales originales, la fractura es debido a las colisiones entre los cristales y la eliminación de capas superficiales semiordenadas.

Crecimiento de cristales: la remoción de calor debido al cambio de fase constituye el mecanismo determinante de todo el crecimiento de los cristales, si el subenfriamiento resulta marcado se producirá una gran cantidad de núcleos que originaran cristales pequeños; cuando la situación es contraria se producirán pocos núcleos y con ello pocos cristales grandes.

En el hielo, como en la mayoría de los sólidos, las moléculas se acomodan en una formación ordenada; sin embargo, tal como se visualiza en la Figura 2, dependiendo de las condiciones de presión y temperatura es posible que adopten diferentes formas; en la Tabla 1 se presentan las condiciones de temperatura de formación en que Qu, Komori & Jian (2001) clasifican a los cristales producidos a nivel laboratorio, los cuales tienen una marcada similitud con los cristales de nieve natural, mostrando que es posible simular las primeras etapas de crecimiento de cristales de nieve.

Tabla 1. Cristales de acuerdo a la temperatura

Intervalo de temperatura (°C)	Forma de cristal de hielo
0° a -3.15	Placas hexagonales delgadas
-3.15 a -5.15	Agujas
-5.15 a -8.15	Prismas huecos
-8.15 a -12.15	Placas hexagonales
-12.15 a -15.15	Cristales dentríticos
-15.15 a -25.15	Platos
-25.15 a -50.15	Prismas huecos

Qu, Komori & Jian (2001)

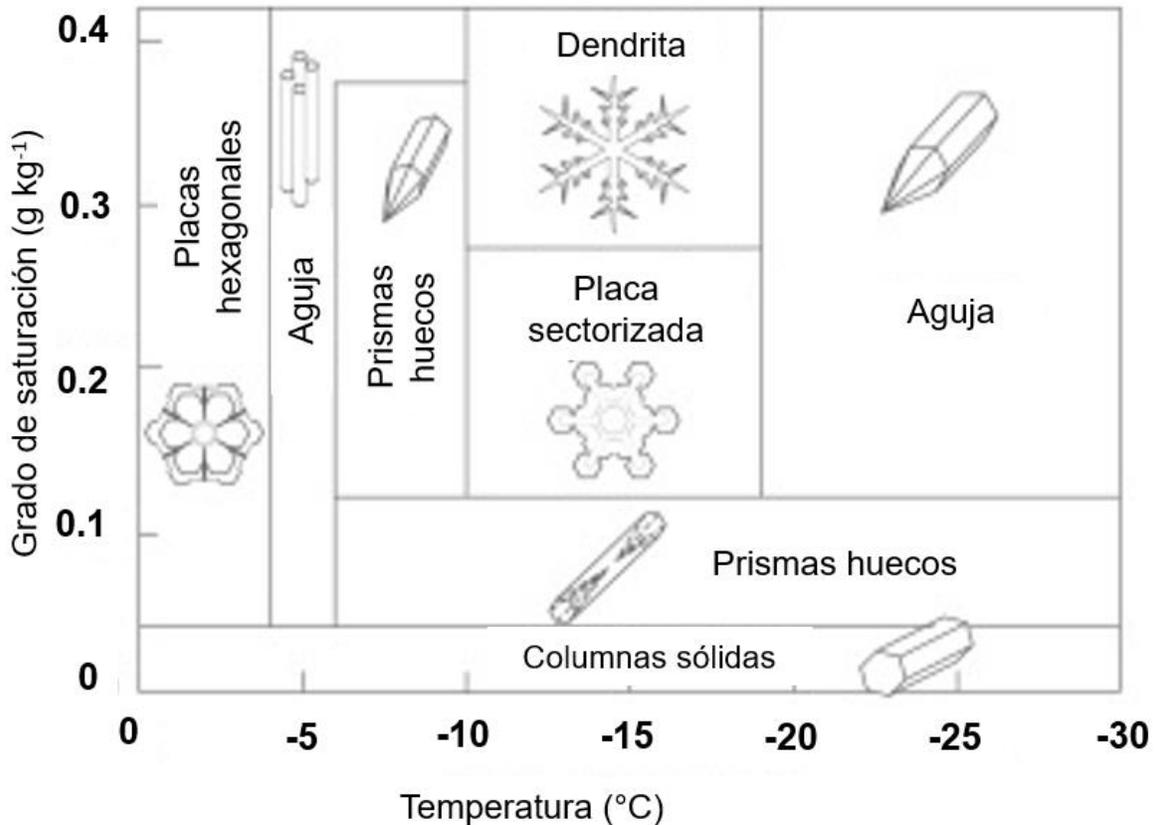


Figura 2. Tipos de cristales de hielo a diferentes temperaturas (Song & Dang 2018).

Muchos otros factores afectan la formación y el crecimiento de los cristales, incluida la concentración, temperatura, impurezas, y transferencia de calor y masa en el sistema además de las características particulares del material a cristalizar, que deben tenerse en cuenta al tratar el proceso de cristalización (Price, 1997).

1.1.2. Velocidad

La velocidad de congelación determina la formación y localización de los cristales de hielo; cuando se hace rápidamente la cristalización se produce casi simultáneamente en los espacios extra e intracelulares, el desplazamiento del agua es mínimo produciéndose un espesor imperceptible (Figura 3); por el contrario, si se efectúa en forma lenta aumenta la concentración local de solutos lo que provoca por ósmosis, la deshidratación progresiva de las células por lo que en

esta situación se formarán grandes cristales de hielo aumentando los espacios extracelulares (Genot, 2016).

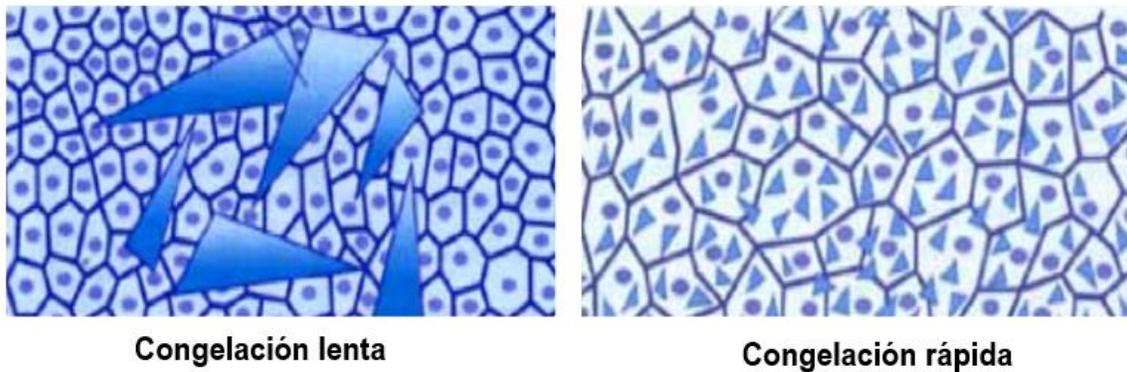


Figura 3. Cristales en velocidad de congelación rápida y lenta (Agoulon, 2012).

1.1.3. Congelación criogénica con N₂ líquido

Se conoce como congelación criogénica aquella que utiliza compuestos que cambian de estado a merced del calor que absorbe el producto a congelar; el nitrógeno líquido al encontrarse a una temperatura de -196°C entra en contacto con el alimento captando el mismo calor latente de vaporización o sublimación congelándolo muy rápido, mientras ocurre la formación de cristales más pequeños, la ausencia de difusión de agua y la concentración de solutos, lo que produce una contracción mínima y cambios en la textura (Fellows, 2000).

Cuando el nitrógeno entra en contacto indirecto con el alimento, el 48% de su capacidad congeladora corresponde al calor latente que éste absorbe del producto mientras que el 52% queda en el gas enfriado y es por eso que en congeladores se recircula para aprovechar toda su capacidad de congelación, de ahí que no existe otro método industrial de congelación a más baja temperatura, es decir, de una mayor velocidad.

El nitrógeno líquido es reconocido por sus propiedades de fluido criogénico al proveer de los mejores resultados de proceso y también por su costo (es el más económico de todos los gases o líquidos criogénicos); además, las pérdidas de peso del producto por deshidratación son menores en comparación con el de los

sistemas de convección forzada, porque se forman cristales pequeños que dañan en menor medida la estructura celular, características sensoriales y valor nutritivo de los alimentos (Goswami, 2010).

1.2. Escarcha

La escarcha se forma cuando el aire húmedo entra en contacto con una superficie fría cuya temperatura es inferior a la temperatura de congelación del agua y es menor que la temperatura del punto de rocío, de modo que el vapor de agua pasa directamente a un estado sólido y empieza a depositarse en la superficie (Kandula, 2011). La formación de escarcha es una consideración importante en la criogenia, refrigeración, el aire acondicionado y la industria aeroespacial debido a que tiene un efecto adverso significativo sobre la transferencia de calor y la caída de presión, al ser un medio poroso que consiste en cristales de hielo y aire, produce una resistencia térmica considerable.

La Figura 4 muestra una representación esquemática del proceso de formación de la capa de escarcha cuando el aire húmedo pasa sobre una superficie de enfriamiento, fluye desde la entrada en el lado izquierdo a la salida en el lado derecho. Una parte del vapor de agua en el aire húmedo sufre un cambio de fase cerca de la superficie de enfriamiento con la temperatura superficial; esto aumenta el espesor y la densidad de la capa de escarcha mientras a su vez la cantidad de vapor de agua que ha penetrado en la capa de escarcha, debido al flujo de aire se reduce notablemente (Lee *et al.*, 2018).

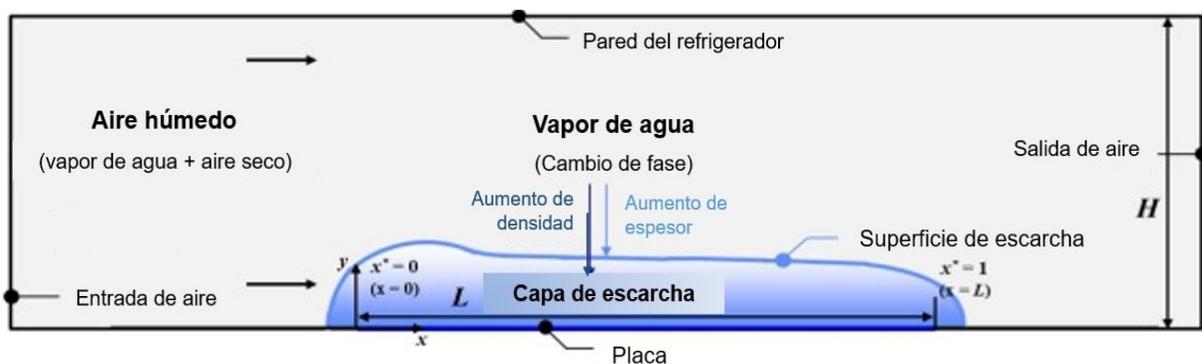


Figura 4. Modelo de formación de escarcha sobre una placa (Lee *et al.*, 2018).

Un mayor espesor de escarcha porosa representa una resistencia térmica que aumentará el tiempo de congelación y el costo de la operación. Actualmente, resulta de gran interés reducir los consumos de energía utilizados en las cámaras de congelación de alimentos y disminuir los tiempos de congelación; Gatica, Pita & Lobo (2009) describen que cuando una placa de metal a bajas temperaturas es expuesta a un flujo de aire húmedo, la formación y crecimiento de escarcha sobre su superficie, puede resumirse en tres periodos:

- **Crecimiento del cristal:** Se caracteriza por la condensación y congelación de pequeñas gotas de agua; sobre el núcleo de hielo formado surgen cristales de hielo, que crecen verticalmente a velocidad constante.
- **Crecimiento de la escarcha:** Aquí la capa formada presenta un aspecto más uniforme debido a la ramificación e interconexión de los cristales de hielo (hielo y poros llenos de aire húmedo); la transferencia de masa en la capa de escarcha lleva al proceso de crecimiento y densificación del depósito poroso.
- **Crecimiento intenso:** El vapor de agua condensado en la superficie de la capa de escarcha, forma una película líquida que satura la capa de escarcha y se congela en las áreas más próximas a la pared fría, por lo que ocurre un proceso cíclico de fusión, congelación y crecimiento, hasta lograr el equilibrio térmico de la capa de escarcha.

En ocasiones estos periodos se ven afectados debido a que la formación de escarcha es afectada inversa o directamente por la temperatura del aire, dependiendo de si la humedad permanece o no constante, respectivamente.

1.2.1. Fundamentos de formación

La exposición de alimentos congelados a altas temperaturas o a fluctuaciones de las mismas, produce efectos acumulativos adversos en los alimentos almacenados por el crecimiento de los cristales de hielo, pese a ello se han estudiado las causas físicas que producen éste fenómeno.

La nucleación del cristal de hielo puede considerarse como el resultado de tres procesos psicrométricos independientes: en primer lugar, el vapor de agua presente en la corriente de aire (A) se enfría hasta el punto de rocío (A') éste proceso tiene lugar dentro de la capa límite térmica; como resultado de la energía superficial libre, la nucleación se inicia solo cuando se supera una barrera de energía, que depende de un enfriamiento adicional hasta el punto (B). Cuando se supera la barrera de energía, tiene lugar el proceso de cambio de fase (B-C) por tanto, la eliminación total de energía requerida para que el proceso ocurra es una combinación de calor sensible (A-B) y partes de calor latente (B-C) Hermes *et al.*, (2008).

A continuación en la Figura 6, se explica gráficamente en siete etapas la formación de escarcha sobre una superficie plana:

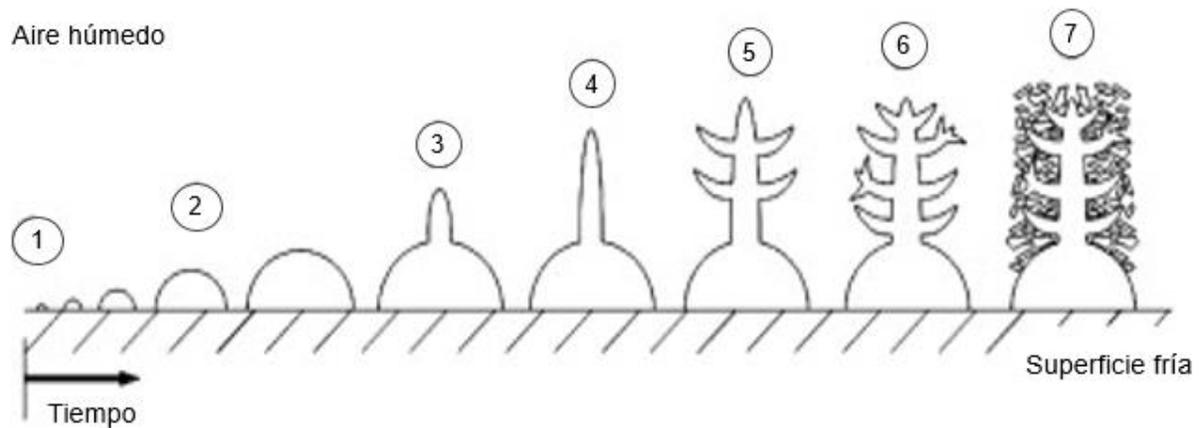


Figura 6. Proceso de nucleación de escarcha (Hermes *et al.*, 2008).

La parte 1 es aquella en la que se requiere la mayor cantidad de energía para la eliminación de calor con la finalidad de mantener el crecimiento del núcleo (2) ya que éste posee una temperatura más alta que la de la placa. A medida que esa cantidad energía se incrementa en comparación con la remoción necesaria para empezar la nucleación en el nuevo sitio, el núcleo deja de crecer y entonces ocurre una segunda nucleación (3), lo que hace aumente la remoción de energía para mantener el nuevo núcleo en crecimiento que generará nuevos sitios de nucleación (4) que aparecerán en la superficie del núcleo original.

La nucleación sucesiva de cristales continua (5-6) hasta que los grados de sobresaturación y subenfriamiento se aproximan a 0°C; de ésta manera es importante considerar que durante la nucleación el espesor aumenta por la transferencia de masa en la superficie y no por la transferencia de masa dentro de la capa de escarcha (Lee, Kim & Kim K., 2018).

1.2.2. Escarcha en alimentos

Diferentes fenómenos están involucrados en la formación de escarcha, un producto completamente congelado comprende de hielo y agua no congelada con una alta concentración de solutos disueltos las temperaturas del aire y del alimento pueden cambiar cuando se someten a ciclos de aire externos; si la concentración de vapor en el aire circundante es menor que la concentración de vapor saturado en la superficie del producto, el hielo puede sublimar y el vapor de agua se transfiere al aire.

En ese caso, el calor latente necesario para sublimar el agua lo proporciona el producto, entonces el vapor de agua se transporta a través del aire por difusión y convección libre, hasta que alcanza una región fría (con una temperatura del producto más baja que el punto de rocío del aire), lo que ocasiona la formación de escarcha alrededor de las superficies del alimento (Urquiola, Alvarez, & Flick, 2017).

Por ejemplo, Mannapperuma & Sing (1987) establecen que la descongelación de alimentos en ambientes húmedos y secos, siempre se acompaña de una serie de fenómenos complicados que se producen debido a las capas superficiales formadas por el vapor de agua que llega a la superficie de los alimentos (Figura 7), ellos calcularon parámetros como lo es el espesor, la densidad y la conductividad térmica de la capa de escarcha durante las dos primeras etapas y, el espesor de las capas de hielo y agua durante las etapas posteriores.

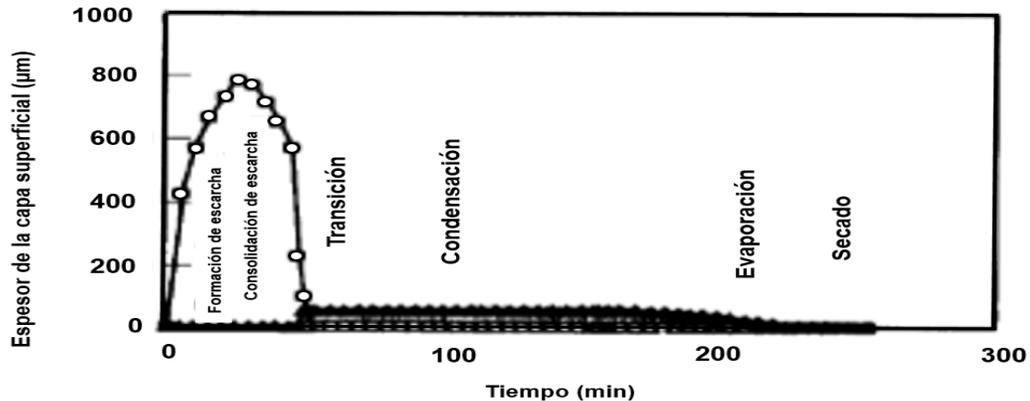


Figura 7. Variación del espesor de las capas superficiales con el tiempo (Mannapperuma & Singh, 1987).

Estos fenómenos se clasifican en orden cronológico, de la siguiente manera:

- **Etapa de formación:** cuando los alimentos congelados se exponen en un ambiente cálido y húmedo, la transferencia simultánea de calor y masa del aire producen que una capa de escarcha comienza a crecer en la superficie casi instantáneamente, mientras la temperatura de la interfase aire-escarcha esté por debajo del punto de congelación del agua.
- **Etapa de consolidación:** por encima del punto de congelación del agua, cesa la formación de nuevos cristales y el vapor de agua comienza a condensarse como agua líquida en la superficie de la capa de escarcha existente, el agua migra a la capa y se solidifica, aumentando así la densidad de la escarcha; éste proceso termina cuando ésta última alcanza la densidad del hielo.
- **Etapa de transición:** el vapor de agua que llega a la capa superficial se condensa en forma de agua líquida y forma una capa de agua sobre la capa de hielo por lo que ésta última se funde gradualmente, debido al que el vapor de agua de condensación libera su calor latente; aquí los diferenciales de temperatura en las capas superficiales son extremadamente pequeños debido al espesor mínimo y a la alta conductividad térmica de las capas de hielo y agua; termina cuando la capa de hielo está completamente derretida.

- **Etapa de condensación:** cuando se completa la fusión de la capa de hielo, los fenómenos se simplifican ya que solo hay una capa delgada de agua en la superficie de modo que la condensación del vapor de agua continúa durante esta etapa
- **Etapa de evaporación:** en cuanto se alcanza la temperatura del punto de rocío, el proceso de transferencia de masa se detiene momentáneamente, pero prevalece el proceso de transferencia de calor; por lo tanto, al aumentar la temperatura e incrementarse la presión de vapor se crea un potencial de transferencia de masa en la dirección opuesta, lo que hace que el agua se evapore de la capa de agua al ambiente.
- **Etapa de secado:** una vez que la capa de agua en la superficie se ha evaporado por completo se produce una evaporación adicional del propio alimento, lo que reduce el contenido de humedad del mismo, secándolo gradualmente.

La relación entre la humedad relativa, el espesor y la densidad de la escarcha no es tan simple, más bien se debe considerar cómo la humedad relativa contribuye a la estructura porosa y al posible crecimiento de la capa de hielo, para optimizar las estrategias de descongelación de alimentos, de aquí que sea necesario comprender el fenómeno de la formación y el impacto de los parámetros ambientales en las propiedades de la escarcha.

En la industria de alimentos congelados, en particular en el sector de hortalizas, después de la congelación los productos se almacenan a granel a baja temperatura en cámaras frigoríficas, la calidad de las verduras congeladas se ve afectado por las fluctuaciones de temperatura durante el almacenamiento, cuando generalmente se observan pérdida de peso y formación de escarcha. A pesar de la importancia de ésta durante el almacenamiento, pocos estudios han tratado el modelado de fenómenos acoplados: flujo de aire, transferencia de calor y transferencia de masa para medios porosos de alimentos congelados almacenados en grandes cantidades en condiciones de convección natural (Laguerre & Flick, 2007).

1.3. Envases en alimentos

Se conoce como envase, al recipiente o envoltura que está en contacto directo para contener un producto con el fin de protegerlo. Estudios realizados por Navid, Niroomand & Simonson (2018) y Rafati *et al.*, (2014) han demostrado que la transferencia de humedad a través de una membrana o bien recubrimientos plásticos puede prevenir o retrasar la formación de escarcha al modificar los parámetros de temperatura, humedad relativa, la estructura de los materiales y el espesor del recubrimiento.

La elección de un envase destinado a la protección de alimentos se basa principalmente en ofrecer al consumidor un producto con características semejantes a las que ofrece un producto fresco o recién preparado, para lograrlo es necesario tener en cuenta las propiedades específicas del producto que se desea envasar; por ejemplo, en la carne fresca debe apreciarse una superficie de color rojo brillante atractivo a simple vista.

Por ello cuando ésta es envasada, debe permitirse la formación y conservación de la mioglobina (responsable del color de la carne) sobre la superficie de la misma; en el caso de la industria cárnica el envase flexible se enfoca en preservar la calidad higiénica de éste tipo de productos (Pérez & Andujar, 2000). Otro punto a considerar son las condiciones climáticas y mecánicas a las que será sometido el producto terminado a lo largo de la cadena de distribución además de considerar la compatibilidad producto-envase y así garantizar la conservación e inocuidad del alimento.

1.3.1. Polímeros aplicados a envases para la industria de alimentos

Los polímeros se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diferentes. En general, los polímeros tienen una muy buena resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen, las fuerzas de atracción intermoleculares (fuerzas de Van der Waals) dependen de la composición química del polímero (los grupos polares, como los grupos nitrilo,

aumentan la rigidez y la resistencia del polímero a través de las interacciones dipolo-dipolo) y pueden ser de varias clases.

Por ejemplo, en función de sus propiedades físicas, se pueden clasificar como:

- Termoplásticos son polímeros que pueden cumplir un ciclo de calentamiento-fusión y enfriamiento-solidificación por acción de la temperatura repetidas veces sin sufrir alteraciones (por ejemplo: Polietileno PE, cloruro de polivinilo PVC, nylon, etc.) los cuales se ablandan al calentarlos hasta que funden y al solidificar se endurecen, siendo procesos reversibles que por tanto se pueden repetir.
- Plásticos termoestables: materiales que una vez que han sufrido el proceso de calentamiento-fusión y formación-solidificación, se convierten en materiales rígidos que no vuelven a fundirse (resinas epoxi, fenólicos, poliésteres insaturados, etc.), éstos al iniciar el calentamiento se dan entrecruzamientos covalentes entre las cadenas y estos enlaces dificultan los movimientos de vibración y rotación.
- Elastómeros (o gomas) son materiales poliméricos que a temperatura ambiente se alargan mucho elásticamente bajo una pequeña tensión (o esfuerzo) y por tanto recuperan rápidamente la forma original cuando cesa el esfuerzo (algunos cauchos, siliconas, por mencionar algunos).

Modificando cada tipo de polímero variando el espesor del material y del tipo de recubrimiento, pueden obtenerse materiales adecuados que permiten satisfacer las exigencias del envasado de muy diversos alimentos (Trejo, Aragón & Miranda, 2001).

1.3.2. Envase flexible

Los envases flexibles son aquellos cuerpos tridimensionales confeccionados a partir de materiales no rígidos o combinaciones de plásticos con papel, hojas de aluminio, laminaciones, etc., que se deforman al manipularlo manualmente y su espesor es inferior a 0.254 mm. y no mayor o igual a 0.0762 mm; las características generales de películas flexibles son las siguientes:

- a) Su costo es relativamente bajo y además generan ahorro.
- b) Son impermeables al oxígeno, vapor de agua y los gases (N₂, CO₂).
- c) Se pueden termosellar.
- d) Mantienen su resistencia tanto en condiciones húmedas como secas.
- e) Se manejan con facilidad y resultan cómodas tanto para el fabricante como para el consumidor, son muy ligeras.
- f) Se adaptan a la forma del contenido, lo que ahorra espacio de almacenamiento y transporte.
- g) Son amigables con el medio ambiente.

Por ejemplo, para carne fresca, procesada y congelada, en la Figura 8 se muestra una amplia variedad de materiales flexibles empleados como envases que representan ventaja sobre el uso del vidrio, metal y papel, debido a sus propiedades estructurales, mecánicas y térmicas, entre otras.

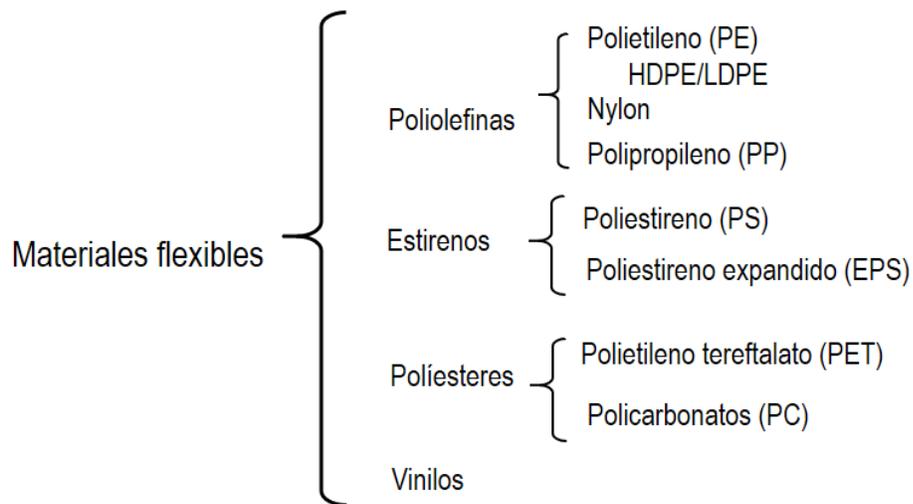


Figura 8. Clasificación gral. de películas plásticas empleadas en el envasado de cárnicos (Eskin, 2001).

La mayoría de los alimentos experimentan una pérdida en su calidad durante la etapa de almacenamiento, lo cual se refleja en cambios de textura, color y sabor; sin embargo, estos cambios desfavorables pueden ser minimizados con sistemas de envase adecuados y diseños para contrarrestar los factores extrínsecos al alimento que conllevan su deterioro, de ahí que factores como la absorción de

humedad y los cambios de temperatura, determinen la estabilidad de películas plásticas de envasado (Eskin, 2001).

1.3.3. Polietileno de baja densidad (LDPE)

El polietileno (PE) es un material sintético termoplástico que se obtiene por polimerización del etileno, es semicristalino y parcialmente amorfo, la estructura química el polietileno es: $(C_2-H_4)_n$ que está constituida por dos átomos de carbono y cuatro átomos de hidrógeno unidos por enlace covalente, su unidad básica se puede repetir indefinidamente a lo largo de la cadena principal del polímero tal como se presenta en la Figura 9 donde algunos carbonos en lugar de tener hidrógenos unidos a ellos tienen cadenas pequeñas de polietileno en distintos puntos de ramificación lo cual propicia que disminuya su densidad; el LDPE se ha producido comercialmente por más de 60 años y es uno de los polímeros de mayor consumo en el mundo.

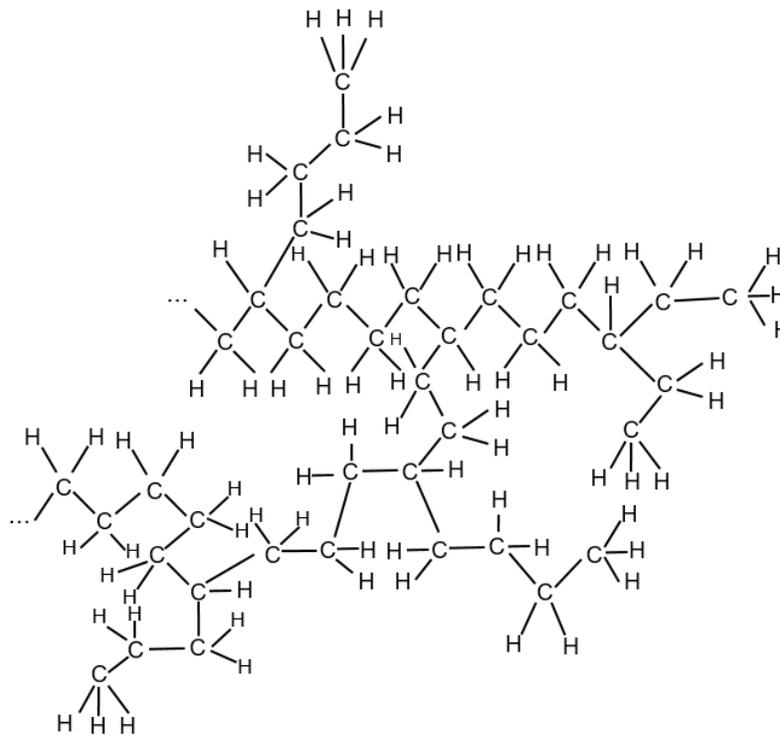


Figura 9. Estructura del polietileno de baja densidad LDPE (Schultz, 2001)

Cuando se tiene un envase flexible de éste material es característico que posea una estructura ramificada dificultando la aproximación de las cadenas y una colocación ordenada, disminuyendo el grado de cristalinidad (empaquetamiento de cadenas moleculares para producir una disposición atómica ordenada) de manera que las fuerzas de atracción entre cadenas adyacentes no pueden actuar plenamente y al ser menor la fuerza de cohesión; si se expone a temperaturas elevadas, las cadenas se separan con mayor facilidad originando que haya entrecruzamientos y el polímero se reblandezca y sea flexible (punto de fusión 110°C).

Los envases de dicho material muestran típicamente una excelente resistencia química incluso son materiales inherentes y mantienen sus propiedades físicas hasta -60 °C (Schultz, 2001), actúan como una barrera a los elementos externos (factores como humedad, aceite, vapor), así protegen al producto y prolongan su vida de anaquel; las películas de LDPE son menos costosas que la mayoría de las películas termoplásticas y en consecuencia, encuentran un uso extensivo en aplicaciones de envasado de alimentos.

1.3.4. Cloruro de polivinilo (PVC)

El PVC es un moderno, importante y conocido miembro de la familia de los termoplásticos, es producido por medio de una polimerización por radicales libres del cloruro de vinil (monómero) siendo una combinación química de carbono, hidrógeno y cloro; sus materias primas provienen del petróleo (en un 43%) y de la sal común (en un 57%) de manera que es el plástico con menos dependencia del petróleo así como uno de los mayores polímeros en masa de uso comercial, gracias a los costos de producción relativamente bajos y a su larga versatilidad.

Esta versatilidad procede de su intervalo diverso de propiedades que se obtienen por la adición de distintos agentes modificantes, los cuales lo hacen adecuado para un gran número de aplicaciones, entre sus propiedades inherentes se encuentran su impermeabilidad, resistencia a la abrasión y al impacto ligero,

química y biológicamente inerte, pero a pesar de ello el PVC adolece de una pobre estabilidad térmica (Pauwels, 2004).

Los átomos de cloro como se presenta en la Figura 10 que están contenidos en algunos defectos estructurales son propensos a la eliminación, convirtiéndose por ello en sitios de iniciación del proceso de degradación térmica que tiene origen en el proceso de polimerización donde una mejora tal como suprimir las reacciones paralelas, podría llevar al PVC a una estabilidad térmica inherente mayor.



Figura 10. Estructura del policloruro de vinilo (PVC)

En este sentido, el PVC se ha plastificado tradicionalmente a base de ftalatos y adipatos, para mejorar su suavidad, flexibilidad, pero sobre todo resistencia a altas temperaturas; aunque actualmente la legislación limita su uso en algunas aplicaciones, hay una tendencia a desafiar a los ftalatos para los plastificantes naturales debido al fenómeno de la migración, lo que podría resultar en riesgos potenciales para la salud humana y el medio ambiente (Arrieta *et al.*, 2017).

1.3.5. Transiciones en los polímeros

Las propiedades de los gases, líquidos y sólidos se pueden justificar a través de los mecanismos de interacción que poseen las partículas que componen el sistema (átomos, moléculas, iones o mezclas de los anteriores); el estado gaseoso se caracteriza porque la materia en este estado ocupa todo el volumen que la contiene, se requiere poca energía para cambiar el volumen y su velocidad de difusión es muy alta. Los líquidos en cambio, tienen volumen propio, pero adoptan la forma del recipiente que los contiene; son muy poco compresibles y la velocidad de difusión es relativamente baja.

La materia en estado sólido posee un volumen propio y forma determinada por lo que la velocidad de difusión es muy lenta, de este modo materiales como polímeros, vidrios o geles conciben dos propiedades importantes como puede observarse en la Figura 11 que son: la conformación cristalina, donde los átomos que los forman adoptan disposiciones ordenadas y repetitivas de largo alcance formando estructuras tridimensionales periódicas y las regiones amorfas siendo que no tienen una distribución ordenada de sus átomos o partículas constitutivas y que tienen en su mayoría cadenas entrecruzadas, reticuladas y rígidas que no permiten el ordenamiento de las cadenas poliméricas.



Figura 11. Región cristalina y amorfa de la estructura polimérica del polietileno (PE)
(Thomas *et al.*, 2017)

Se sabe que de acuerdo al porcentaje de fracción cristalina y amorfa en la estructura de los polímeros se conciben transiciones, es decir, experimentan diversos cambios de estado bajo condiciones específicas de temperatura y presión. Entre las más importantes se encuentran las transiciones de primer orden, que obedecen a cambios de fase en la estructura del material tales como fusión y cristalización; el punto de fusión cristalino es la temperatura a la cual el polímero se solidificará en una forma cristalina cuando una vez fusionado se someta a un enfriamiento; mientras que las de segundo orden representan transiciones vítreas, que no son más que aquellas transiciones que ocurren en la

matriz amorfa de un material que se forma cuando se separa parte del agua (Coria, 2012., Thomas *et al.*, 2017).

Un material puede exhibir un carácter vítreo o amorfo dependiendo de su Temperatura de transición vítrea (T_g), que es una medida del movimiento o más bien un cambio molecular de largo alcance o en masa. La movilidad de una cadena de polímero disminuye por debajo y aumenta por encima de la temperatura de transición vítrea, es decir, los polímeros con baja temperatura de transición vítrea usualmente son materiales duros y flexibles a baja temperatura, mientras que aquellos con altas temperaturas corresponden a aquellos que generalmente son quebradizos a temperaturas de refrigeración, es por ello que son mucho más aptos para soportar altas temperaturas (Ozturk & Sing, 2018).

Ésta propiedad puede ser significativamente alterada por el uso de agentes plastificantes o por copolimerización, ya que esto permite extender la funcionalidad del polímero a diferentes intervalos de temperatura; además, la presencia de grupos polares en las cadenas de polímeros a menudo aumenta la rigidez de la cadena, lo que puede aumentar la temperatura de transición vítrea y mejorar las propiedades mecánicas y la densidad de empaquetamiento (Thomas *et al.*, 2017).

1.3.6. Transferencia de masa en películas plásticas

Las películas empleadas como envases para alimentos deben cumplir con características básicas de transferencia al vapor de agua y de gases, existen algunos factores que tienen influencia sobre la permeabilidad de un envase plástico al estar en contacto con un fluido, que generalmente es vapor o gas; los parámetros que favorecen la permeación son:

- Temperatura
- Presión
- Naturaleza del gas
- Naturaleza del polímero

Los fenómenos de transferencia de masa juegan un papel importante, pero para que ocurra, la molécula permeante debe tener la capacidad de moverse dentro y a

través del polímero, si no puede entrar o moverse dentro de éste proporcionará una barrera perfecta. La capacidad de la molécula permeante de moverse dentro del polímero depende de entre otros factores de su tamaño en comparación con el tamaño de los espacios libres del polímero o bien lo que se conoce como volumen libre, mientras mayor sea el volumen libre, mayor el tamaño de los espacios y a su vez aumenta la capacidad de la molécula para moverse (Quintana, 2007).

A este respecto se plantean dos mecanismos de transferencia: el flujo capilar y el de difusión activada; en el primer caso las moléculas permeantes pasan a través de un medio altamente poroso, a diferencia de la difusión activada en donde la solubilización de los agentes penetrantes es bajo un gradiente de concentración, llevándose a cabo la sorción, difusión y desorción ilustradas en la Figura 12 mismas que pueden ser clasificadas como la absorción de compuestos en el plástico y, la migración de compuestos desde éste hacia el producto.

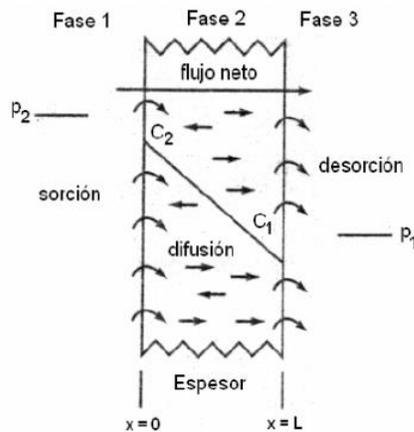


Figura 12. Esquema de transmisión de permeantes en el envase (Quintana, 2007).

1.3.7. Permeabilidad al vapor de agua

La prueba de permeabilidad al vapor de agua determina la cantidad de agua que pasa a través de una unidad de área, paralelamente a la superficie de la película, por unidad de tiempo y también es denominada como tasa de permeabilidad; para evaluar la permeabilidad al vapor de agua, uno de los métodos comúnmente utilizados es el método gravimétrico de la ASTM E-96 (1995) en el cual indirectamente se obtiene la permeabilidad cuantificando el índice de movimiento

de vapor de agua a través de la película mediante los cambios de peso debido a la transferencia de humedad.

En esta técnica se cuenta con dos cámaras: la de ambientación y la de prueba. En la determinación, se consideran 3 etapas: la primera definida por el Índice o coeficiente de difusión en donde el agua se adsorbe de la zona de más alta humedad relativa (HR) externa difundiendo hacia la película; la segunda sucede al integrarse a ésta mediante difusión, generándose una diferencia de presiones parciales en la estructura de la misma (matriz, entre el desecante y la película) en donde influye principalmente el espesor y el área de la película; y finalmente, se da el fenómeno de desorción, considerando el área de la lámina en donde se presenta la menor HR interna.

De acuerdo al método la ganancia o pérdida de peso de la celda, éste debe ser monitoreado en función del tiempo. Como se expone en la ecuación 1 a partir de la pendiente de la curva peso contra tiempo (J) se determina la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVT)

$$WVT = \frac{J}{t * A} \dots\dots\dots (Ec. 1)$$

WVT A = velocidad de transmisión de vapor de agua (g/sm²)

J = cambio de peso g/s (pendiente de la curva ganancia de peso)

t = tiempo transcurrido (s)

A = área para la transmisión de vapor (m²)

Y teniendo en cuenta las presiones parciales de agua en ambas caras de la película y el espesor de las mismas, se determina la permeancia *P*; que se refiere a la variabilidad marcada en el espesor de las películas

$$P = \frac{WVT}{\Delta P} = \frac{WVT}{(P_{w1} - P_{w2})} * L \dots\dots\dots (Ec. 2)$$

L = Espesor de la película (m)

P_{w1} = humedad relativa sobre el desecante (sílica)

P_{w2} = humedad relativa en la cámara de acrílico

1.4. Parámetros de la carne de cerdo

De acuerdo a la NOM-194-SSA1-2004, se entiende como carne, a la estructura muscular estriada esquelética, acompañada o no de tejido conectivo, hueso y grasa, además de fibras nerviosas, vasos linfáticos y sanguíneos, proveniente de los animales para abasto, que no ha sido sometida a ningún proceso que modifique de modo irreversible sus características sensoriales y fisicoquímicas; se incluyen las refrigeradas o congeladas.

La carne es un medio muy útil y eficiente de abasto de proteína, puesto que animales y humanos comparten muchas necesidades nutricionales y fisiológicas, proviene de los músculos esqueléticos de diversos animales y se caracteriza por su estructura fibrosa y su textura. En relación a su composición, la carne se compone de agua, minerales, grasas, vitaminas y otros componentes bioactivos, así como pequeñas cantidades de carbohidratos.

Tabla 2. Composición química aproximada de la carne de cerdo.

Componente	Porcentaje
Agua	75.1
Proteína	22.8
Lípidos	1.2
Minerales (vitaminas b ₁ ,b ₆ ,b ₁₂ , etc.)	1.0

(FAO, 2019)

Aunque cabe mencionar que esa composición química varía según distintos factores, tales como, especie, raza, alimentación, edad, sexo y zona anatómica; por ejemplo en la Tabla 2, se puede ver la composición de la carne de cerdo magra, es decir, aquella que está constituida en su mayor parte por fibra muscular y, por tanto, bajo contenido en grasa (Gutiérrez, 2003).

El cerdo es el mamífero de aprovechamiento alimenticio más completo y es uno de los alimentos básicos; su carne es suave, color rosa pálido y su textura es firme, aunque suave al tacto. Incluso según la FAO en el año 2016, la producción mundial de carne fue igual a 329.89 millones de toneladas y dentro de dicha

categoría la carne de cerdo es la que más contribuye al suministro mundial de carne (118.17 millones de toneladas), seguida por la de pollo (107.14 m.t.) y en tercer lugar la carne de vacuno (65.97 m.t.).

1.4.1. Agua

Cuantitativamente, el agua es el constituyente más importante de la carne, se sabe que inmediatamente después del sacrificio, puede contener alrededor del 75% de agua (Lawrie & Ledward, 2006).

Existen dos tipos de interacciones en la matriz proteica y acuosa en el músculo-carne la primera de tipo proteína-agua (o llamada “agua ligada”, que varía entre 7 a 8% del total del agua) con una capacidad potencial de producir interacciones débiles no covalentes como enlaces de hidrógeno, fuerzas electroestáticas, Van der Waals e interacciones hidrofóbicas-hidrofílicas que sumadas pueden ser muy estables, con las moléculas de agua; y la segunda de tipo agua-agua (con dos tipos de asociación, la primera llamada “agua inmovilizada” y la segunda “agua libre” –variando de 74 a 75% y 16.6 a 17.6% respectivamente) generada por la atracción electroestática entre el átomo de oxígeno de una molécula de agua con otra molécula externa.

El agua en el músculo comienza a congelarse cerca de los -2°C aproximadamente; a -5°C alrededor del 80% del agua está congelada y a -30°C esta cifra aumenta hasta un 90%; no obstante, es ampliamente conocido que una congelación lenta provocará mayores pérdidas al descongelar la carne que si este proceso hubiera sido rápido, debido a que provoca un aumento de 8-10% del volumen, altera sus interacciones y los cristales de hielo modifican la textura (Leygonie, Britz & Hoffman, 2012).

La jugosidad de la carne que es percibida por el consumidor, está determinada por la cantidad de agua que se mantiene en su estructura al momento de ser consumida, luego de pasar por un proceso bioquímico, almacenamiento y posterior cocción, donde la característica de capacidad de retención de agua (CRA) es importante desde el punto de vista sensorial y además también es

fundamental en la rentabilidad para el sector cárnico, ya que un incremento en las pérdidas del contenido de agua en la pieza cárnica (mermas), por la apariencia desagradable de la carne y la superficie húmeda favorecen la proliferación bacteriana aunado a que se produce una pérdida de nutrientes en el exudado (Dave, 2011).

1.4.2. Proteínas

La proteína es el componente más importante de la carne y en contenido ocupa el segundo lugar después del agua, de acuerdo con su procedencia las proteínas del músculo se clasifican en: sarcoplásmicas, miofibrilares y del tejido conectivo (Forrest, 1975).

- **Proteínas miofibrilares**

Las proteínas estructurales de las miofibrillas del músculo esquelético están clasificadas en tres categorías: contráctiles, reguladoras y del citoesqueleto, que imparten al músculo rigidez estructural y son decisivas en la transformación de energía química en mecánica durante la contracción, también constituyen alrededor del 10 % de la proteína de la carne y son solubles en soluciones salinas concentradas.

- ✓ Miosina: Representa cerca del 55 a 60 % de las proteínas totales, y constituye el 35 % de todas las proteínas del tejido muscular, posee mayor capacidad de retención de agua, de emulsión y de gelificación una carga eléctrica elevada y tiene gran afinidad por los iones calcio y magnesio.
- ✓ Actina: El principal constituyente de los filamentos delgados, es una proteína globular constituida por una cadena polipeptídica simple que une una molécula de nucleótido (ATP o ADP) y un catión divalente (calcio o magnesio) por monómero.

- **Proteínas sarcoplásmicas**

Este grupo de proteínas incluye muchas enzimas solubles involucradas en el metabolismo anaeróbico, las enzimas mitocondriales del ciclo de los ácidos

tricarboxílicos y los de la cadena transportadora de electrones y juegan un papel muy importante en los cambios que se producen tras las reacciones químicas después de la muerte del animal; las proteasas y pigmentos musculares influyen notablemente en la calidad de la carne durante el almacenamiento, venta y su demás procesamiento.

- **Proteínas del estroma o insolubles**

Tienen como función la protección mecánica del organismo, transmiten la fuerza generada dentro de las fibras musculares al esqueleto, además son extracelulares. El colágeno, la proteína más abundante y constituye alrededor de un tercio de la proteína total del cuerpo, las fibras de colágeno están profusamente distribuidas en la piel, huesos, tendones y paredes arteriales; la unidad estructural básica del colágeno es la molécula monomérica de tropocolágeno (Andújar, Pérez y Venegas, 2009).

1.4.3. Color

La mioglobina y la hemoglobina son los compuestos que le proporcionan el color rojo a la carne, la primera se encuentra en las células y la segunda es el pigmento de la sangre, respectivamente; en general, la carne de cerdo y de ternera presentan una baja concentración de mioglobina (0.06 a 0.1%) y su color es claro o pálido, mientras que la de cordero contiene 0.25 a 0.40% y la de res de 0.5 a 1.0% (Fellows, 2000).

El siguiente esquema representa las principales reacciones de la mioglobina donde su estado de oxidación varía con las condiciones de almacenamiento (Figura 13), en ella está contenido el átomo hierro en forma de ión ferroso, y así se encuentra también en la carne fresca. También puede tener asociada una molécula de oxígeno, formando oximioglobina, a la que corresponde un color rojo brillante, que es el que se observa en la parte exterior de la carne; por otro lado, en el interior la mioglobina no tiene oxígeno unido, estando entonces en forma de

desoximioglobina, que tiene un color rojo púrpura más intenso y oscuro que el de la oximioglobina (Badui, 2006).

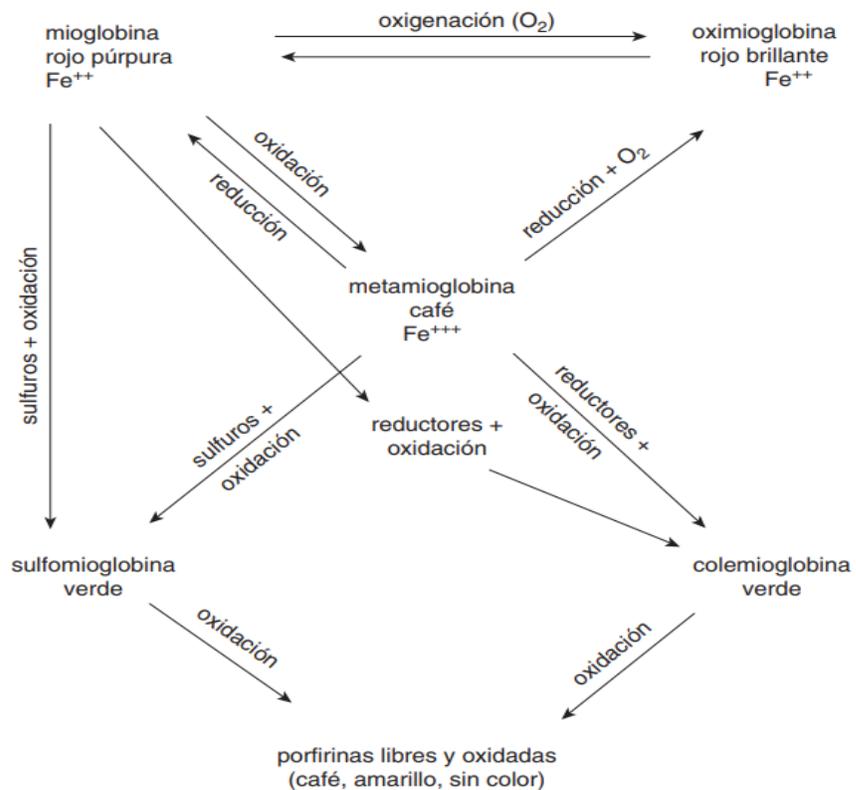


Figura 13. Interconversión de los pigmentos de la carne, en función del ambiente químico (Badui, 2006).

1.4.4. Efectos de la congelación en carne durante el almacenamiento

La mayoría de los cambios en la calidad de la carne derivados de la congelación y el almacenamiento congelado, especialmente los de propiedades físicas, están relacionados con el contenido de agua de la carne, la pérdida de humedad se da por la remoción del contenido de agua en la superficie cuando el hielo se sublima y que prevalece en tanto mayor sea la temperatura de almacenamiento.

El principal efecto de la congelación sobre la calidad de los alimentos es el daño que ocasiona en las células el crecimiento de los cristales de hielo característicos de la congelación lenta, los cuales dan como resultado daños significativos en los tejidos (Ahmad, Yaghaee & Durance 2010); esto debido a que las carnes poseen

una estructura más fibrosa y durante la congelación, en lugar de romperse, se separa (Fellows, 2000) al llevarse a cabo el fenómeno de recristalización del hielo, en que se desarrolla el crecimiento de los cristales de mayor tamaño a expensas de los más pequeños.

Ésta recristalización migratoria, es la de mayor incidencia en los alimentos, se produce fundamentalmente como consecuencia de fluctuaciones en la temperatura de almacenamiento, como por ejemplo pérdida de temperatura en cámaras que produzcan descongelación en un apagón prolongado y luego al recuperar temperatura se reinicie el ciclo de cristalización produciéndose tal efecto, de manera que provoca una pérdida de calidad en el producto similar a la que se ocurriría si la descongelación hubiese sido lenta, de ahí la importancia en la conservación de la cadena de frío.

Por otra parte, la actividad química durante el almacenamiento congelado en los músculos puede modificarse, el factor clave que influye en éste caso es la temperatura, ya que regula el contenido de agua no congelada disponible para las reacciones químicas como es la oxidación de los lípidos y la formación de hidroperóxido (que pueden dar a la carne un sabor y olor desagradable y rancio) e incluso también puede cambiar el color (aparición de manchas pardas que experimentan deshidratación superficial), aroma, textura e incluso el valor nutritivo de la carne (Wasowicz *et al.*, 2004) teniendo un efecto indeseable sobre la calidad de la carne.

El almacenamiento congelado tiene una influencia significativa en los exudados de la carne, incluidas las pérdidas por descongelación y por goteo. Otros cambios físicos que ocurren en la carne congelada incluyen una disminución del pH (Leygonie, Britz & Hoffman, 2012), así como la variación en la firmeza de la carne descongelada en comparación con la carne fresca.

Objetivos

- **General**

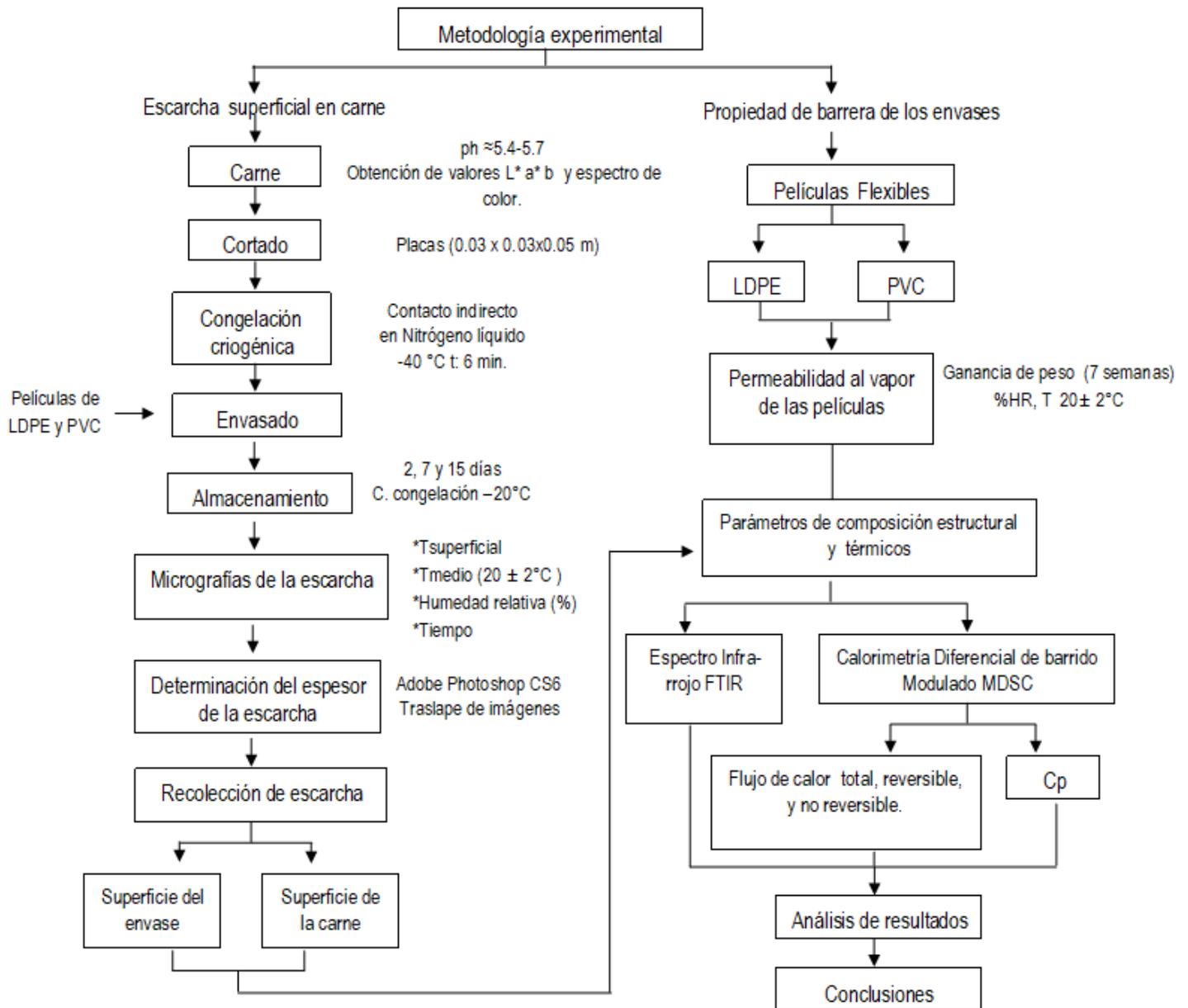
Evaluar el efecto dos películas plásticas en la formación de escarcha superficial en carne congelada para seleccionar el envase que proporcione una mayor estabilidad y protección al producto en función de la permeabilidad al vapor de agua y propiedad de barrera, a través de parámetros térmicos.

- **Particulares**

1. Determinar la influencia de la permeabilidad al vapor de agua de película adherible de Cloruro de polivinilo (PVC) y Polietileno de Baja Densidad (LDPE) en la formación de escarcha en carne congelada para definir su relación con la formación de cristales en la superficie de la carne, a través del análisis de imagen para la medición del espesor.
2. Evaluar la propiedad de barrera de película adherible de Cloruro de polivinilo (PVC) y Polietileno de Baja Densidad (LDPE), para la identificación de compuestos, transiciones y cambios energéticos en los polímeros, a partir de espectroscopia infrarroja FTIR y calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC).

2.0. Descripción experimental

A continuación, se presenta el diagrama experimental en el que se expone de manera general las actividades del desarrollo experimental del que comprendió todo el proyecto.



2.1. Actividades preliminares

2.1.1. Acondicionamiento de cápsulas para permeabilidad

De acuerdo con el método de la ASTM E-95, inicialmente tanto las cápsulas como la sílica gel, se mantuvieron a peso constante para que no tuviesen humedad hasta iniciar con el tratamiento, mismas que tuvieron un área de exposición circular de $1.256 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, dejando un espacio de 0.026 m entre la película y el desecante (Figura 14 a). Para la circulación del aire se usó una caja de acrílico con ventilador en el interior que a su vez se ubicó dentro de una cámara climática Figursa Modelo CH-6090 a 20°C que se muestra en la Figura 14 b, con el objetivo de mantener un control homogéneo a éstas condiciones de temperatura.

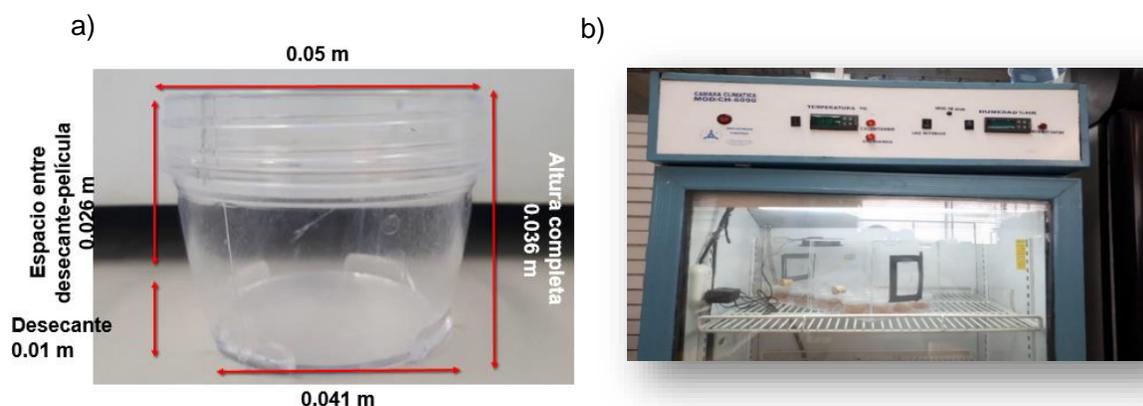


Figura 14. a) Cápsulas de las películas b) Tratamiento de permeabilidad en cámara climática.

2.1.2. Características y control de la materia prima

La materia prima con la cual se trabajó fue carne de cerdo, específicamente el músculo *Longissimus thoracis* de machos castrados (raza *Pietrain*) con 6 meses de edad, peso cercano a los 110 kg y rigor mortis de 48 horas, de un mismo proveedor; éste es el músculo más utilizado tradicionalmente para evaluación de la calidad y se caracteriza por tener suavidad, humedad y contenido de grasa intermedios, con poco tejido conectivo.



Figura 15. Placas de carne en la placa de acero inoxidable.

Tal como se muestra en la Figura 15, el trozo de lomo fue cortado en unidades experimentales con geometría de placa en dimensiones de 0.03 m ancho, 0.03 m largo y 0.05 m de espesor, con un peso de 7 ± 3 g por cada unidad; se realizaron pruebas físicas de pH y perfil de color a la carne tanto fresca (trozo de lomo inicial) como descongelada (placas); para la prueba de pH se verificó que las muestras estuviesen dentro del intervalo normal (5.4 - 5.7) para éste tipo de carne (Braña *et al.*, 2011) mediante el Potenciómetro 99163 (Hanna Instruments) perforando la muestra con la cuchilla para introducir el electrodo de manera perpendicular en sentido de las fibras de la carne aproximadamente a 0.02 m de profundidad.

Para la medición de perfil de color, el instrumento utilizado fue el espectrofotómetro HunterLab con el que se obtuvieron los datos de escala de color CIELAB (L^* a^* y b^*) debido a que como se sabe el color no es solamente una coordenada unidireccional, sino la combinación de 3 coordenadas en el espacio a través de los cuales se calcula la diferencia de color (ΔE^*) que se da en la carne por efecto del tratamiento al que fue sometida.

Como una alternativa a la explicación a los cambios que existen en la percepción del color se realizó el análisis de las fracciones de mioglobina en la carne considerando el protocolo establecido por la Asociación Americana de Ciencia de la Carne (AMSA, 2012) por efectos de los fenómenos de reflectancia de la luz sobre los cuerpos opacos, para lo cual se obtuvieron también las curvas espectrales de las muestras, que indican con base a longitudes de onda que van

de los 400 a los 650 nm donde se encuentran los mayores valores de absorbancia de las fracciones de mioglobina.

Por otro lado, la espectrofotometría estudia los fenómenos de interacción de la luz con la materia, es decir, cuando un objeto es iluminado se puede medir cuánta luz ha sido reflejada o transmitida así podemos decir entonces cuánta fue absorbida y cuál es la cantidad que ha interactuado con el objeto (AMSA, 2012).

Para las determinaciones de las fracciones de mioglobina correspondientes a cada tratamiento se utilizó la metodología descrita por Tang, Faustman & Hoagland, (2004), donde se involucran los valores de absorbancia, los cuales se utilizarán para sustituir cada fracción química de mioglobina existente durante el proceso de congelación y almacenamiento de la carne y además contribuye a verificar los cambios de ΔE^* que también se obtuvieron.

$$\text{Desoximioglobina} \quad -0.543 * R_1 + 1.594 * R_2 + 0.552 * R_3 - 1.329 \dots\dots\dots Ec. 3$$

$$\text{Oximioglobina} \quad 0.722 * R_1 - 1.432 * R_2 - 1.659 * R_3 + 2.599 \dots\dots\dots Ec. 4$$

$$\text{Metamioglobina} \quad -0.159 * R_1 - 0.085R_2 + 1.262 * R_3 - 0.520 \dots\dots\dots Ec. 5$$

Donde R_1, R_2, R_3 : son las relaciones de absorbancia obtenidas a través de los espectros de color de la carne en las zonas de mayor absorbancia.

$$R_1 = \frac{A_{582}}{A_{525}} ; \quad R_2 = \frac{A_{557}}{A_{525}} ; \quad R_3 = \frac{A_{503}}{A_{525}} \dots\dots\dots Ec. 6, 7 y 8.$$

La evaluación de pruebas de pH y color para los periodos de 2, 7 y 15 días en almacén, se hicieron por triplicado, a su vez, se tuvieron 3 réplicas para un total de 9 datos por tratamiento; por tanto, mediante promedio, desviación estándar y coeficiente de variación se realizó la comparación de medias de los tratamientos.

2.2. Objetivo particular 1

2.2.1. Determinación de ganancia de peso y permeabilidad al vapor de las películas

Durante 6 semanas, se registró el peso (g) de las cápsulas de LDPE y PVC tomando un dato semanal de dos cápsulas por película, también se tomaron datos de humedad relativa y temperatura del medio (cámara de acrílico) y al interior de las mismas, penetrando la película con un psicrómetro HD500 EXTECH como se muestra en la Figura 16, de manera que cada prueba fue destructiva.

Finalmente, al completar el tiempo establecido, se realizó una curva de ganancia de peso contra tiempo y se obtuvo la razón de cambio necesaria para la determinación de la velocidad de transmisión de vapor de agua.



Figura 16. Medición de Humedad relativa dentro de la cápsula.

Para evaluar la permeabilidad al vapor de agua (WVT) y la permeancia (P) se seleccionó el método de la técnica gravimétrica de la ASTM E-95; se utilizaron las ecuaciones 1 y 2 (página 25 del Capítulo I) y se realizó la comparación de medias para los tratamientos.

2.3. Objetivo particular 2

2.3.1. Congelación con nitrógeno y estabilización en cámara

Las muestras de carne se congelaron con nitrógeno líquido por contacto indirecto en una base de acero inoxidable (Figura 15) se estableció que, a un tiempo de 6 minutos, las placas de carne alcanzaron una temperatura de -40°C en la cual se garantiza que alrededor del 90% del contenido de agua total en la carne ya está solidificada Leygonie, Britz & Hoffman (2012) enseguida se envasó en las películas y se almacenaron en cámara de congelación a -20°C durante 2, 7 y 15 días.

Después que se completa el periodo de almacenamiento, se retiró la muestra de la cámara de congelación y se mantuvo 1 minuto expuesta a las condiciones ambientales para la formación de escarcha, transcurrido ese tiempo se registró la temperatura superficial con un termómetro Infrarrojo Cole Parmer modelo 39650-3 y del medio, así como la humedad relativa con psicrómetro HD500 EXTECH.

2.3.2. Espesor de la escarcha

Se capturaron imágenes de la superficie de la carne por cada 20 s hasta la fusión de la escarcha, para ello se empleó el microscopio estereoscópico Leica EZ4D donde la muestra se colocó sobre una placa azul para causar en efecto de contraste y con el programa Leica Application Suite V3 se aplicó un acercamiento de 12.5 x para tener un mayor enfoque.

Meléndez *et al.*, (2011) sugieren que el análisis de imagen es una alternativa para cuantificar de una manera visual y representativa el espesor de escarcha en la superficie de la carne, de manera que se utilizó el programa Adobe Photoshop CS6 para traslapar dos fotografías como se muestra en la Figura 19, la primera al minuto y medio donde la escarcha tiene una mayor formación y la última después de la fusión (Figuras 17 y 18). Mediante la superposición de imágenes y utilizando la herramienta de regla en el programa, se estableció una relación para la conversión de pixeles de la imagen a mm ($9.11\text{ mm} = 1922\text{ pixeles}$).



Figura 17. Escarcha en el minuto 2:30.



Figura 18. Carne después de la fusión de la escarcha.

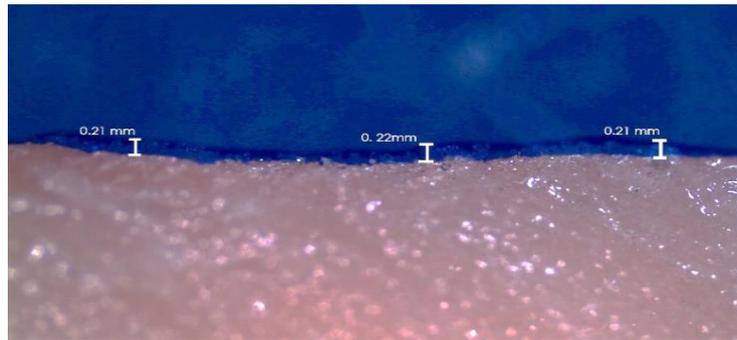


Figura 19. Superposición de imágenes para obtener el espesor de la escarcha.

2.3.3. Espectroscopía infrarrojo FTIR

El espectro de absorción IR es la prueba más concluyente de identidad de compuestos que puede ser obtenida a través de la energía de vibración de los átomos que conforman una molécula y la intensidad que ésta presente depende del enlace, tipo de enlace y la molécula en sí (Paulino, 2005).

Con el propósito de identificar las vibraciones correspondientes a los grupos que forman parte de las mezclas de los polímeros empleados y de la misma manera visualizar los efectos de la congelación y almacenamiento de la carne mediante el análisis del agua de escarcha en la carne y superficie de envases se obtuvieron sus espectros en modo de transmitancia mediante el espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier FTIR Frontier SP8000, Perkin Elmer (Waltham, MA, EUA) acoplado a un dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR

por sus siglas en inglés) en un intervalo de número de onda desde 400 hasta 4000 cm^{-1} mediante el uso del software del equipo.

Se llevó a cabo la comparación de los componentes estructurales registrados en los espectros infrarrojo de las muestras por separado para los envases (LDPE y PVC) y posteriormente, se comparó la escarcha formada en la superficie de los alimentos (carne) y del envase (PVC y LDPE) a través del uso de agua ultra pura como referencia para comprobar la migración de componentes hacia el interior del envase.

2.3.4. Calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC)

Con el objetivo de analizar el comportamiento estructural de las películas utilizadas y del agua de escarcha, se utilizó el Calorímetro Diferencial de Barrido Modulado (MDSC) que se muestra en la Figura 20, marca TA Instruments serie 2920 (NC, USA).

Algunas de las ventajas de esta técnica con respecto a otras de análisis térmico son las siguientes: se requiere poca cantidad de muestra; normalmente la geometría de la muestra no es un factor crítico y el tiempo requerido para realizar un ensayo es generalmente menor. Además, el MDSC mejora simultáneamente la sensibilidad y la resolución ya que utiliza dos velocidades de calentamiento independientes.



Figura 20. Calorímetro diferencial de barrido modulado (MDSC).

Para llevar a cabo los ensayos se pesaron la charola y tapa de aluminio, se colocó la muestra y se pesó nuevamente; como la tapa es hermética se selló para asegurar el contacto completo de la muestra con el fondo de la charola y una vez más se volvió a pesar; en la Figura 21 se observa que el material de referencia y la muestra de agua de escarcha como de los envases se colocaron en el lugar correspondiente; por último, se usó un método no isotérmico y se seleccionó el ensayo para la experimentación.



Figura 21. Charolas de aluminio en el MDSC.

Para ambos ensayos se obtuvieron termogramas que fueron analizados en el software TA Universal Analysis para de las señales de flujo donde se examinó el flujo de calor total, reversible, no reversible y C_p en función de la temperatura, para identificar el número de transiciones, tanto en la zona de enfriamiento como de calentamiento de las muestras; los cambios a lo largo de los experimentos y se determinó la derivada del flujo de calor, con la finalidad de mejorar la interpretación de los cambios observados y relacionarlos con los efectos de vibración que se tuvieron en la técnica de FTIR.

En la Tabla 3 se presentan las condiciones de modulación de temperatura de calentamiento o enfriamiento debido a que se modificaron dependiendo del tipo de ensayo.

Tabla 3. Condiciones experimentales de los ensayos.

Envases de LDPE y PVC	Agua de escarcha en superficie de carne y envase
<ul style="list-style-type: none"> • Peso de muestras entre 4.8 ± 2 mg • Enfriamiento y calentamiento: -50 a 300°C • Modulación: 1.592°C/60 s. • Velocidad de calentamiento: 10°C/min • Flujo de nitrógeno: 60 mL/min 	<ul style="list-style-type: none"> • Peso de muestras entre 5.6 ± 2 mg • Enfriamiento y calentamiento: -50 a 50°C • Modulación: 1.592°C/60 s • Velocidad de calentamiento: 10°C/min • Flujo de nitrógeno: 60 mL/min

Se consideró que como las películas fueron empleadas para la conservación de carne congelada los resultados de la técnica MDSC se analizaran en un intervalo desde -45 a 20°C simulando el comportamiento de la carne durante la congelación con nitrógeno, almacenamiento en cámara (-20°C) y descongelación que tuvo.

CAPÍTULO III ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación, se presentan los resultados de la experimentación que tienen como propósito dar respuesta a los objetivos planteados.

3.1. Cambio en el pH y color de la carne por efecto del almacenamiento en congelación

La mayoría de los cambios en la calidad de la carne que surgen debido a la congelación y el almacenamiento congelado, especialmente los de propiedades físicas (Medic *et al.*, 2018). Como se puede observar en el gráfico de la Figura 22 el pH disminuyó con el tiempo de almacenamiento, lo cual concuerda con estudios elaborados por Nompumelelo *et al.*, (2018) donde también congelaron carne, el pH fue constante desde el día 0 hasta el día 6 no obstante, a partir del día 9 los valores de pH comenzaron a disminuir.

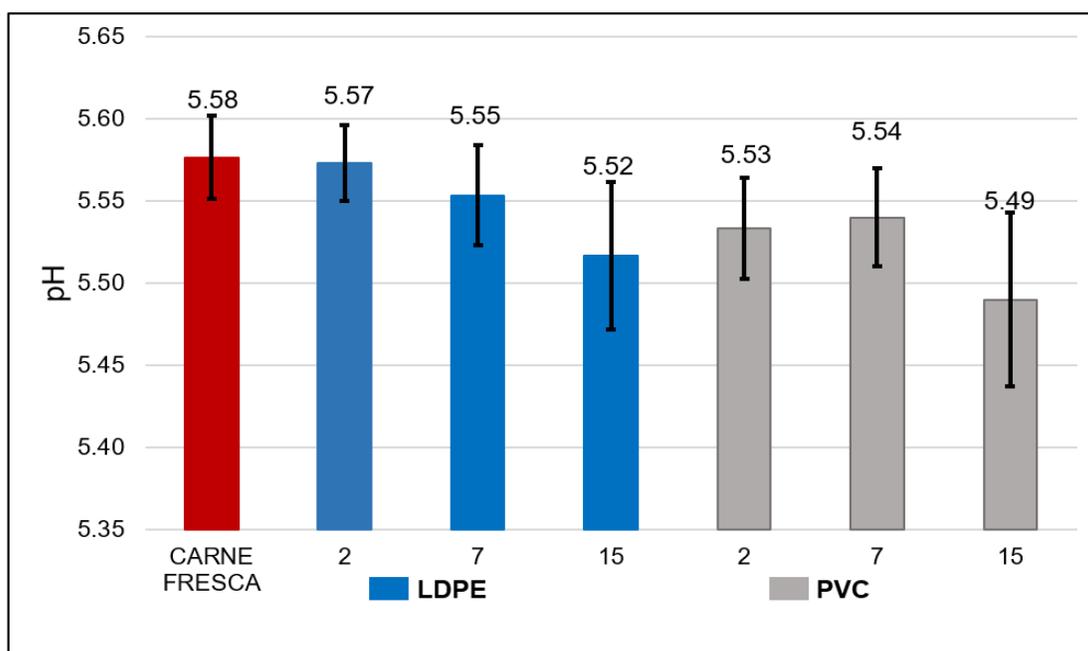


Figura 22. Cambio de pH con respecto al tiempo de almacenamiento.

En éste caso la disminución se vio un poco más en el caso de la carne envasada en PVC para los 15 días, puesto a que ésta película tiene mayor permeabilidad y

resistencia que la de LDPE además de que al tener la carne envasada un porcentaje mínimo de glucosa disponible se puede descomponer aún más durante la glucólisis anaeróbica formando ácido láctico, factor que provoca una disminución en el pH (Fernández *et al.*, 2008). Para carne envasada en PVC por siete días, se dio un ligero aumento en el pH ésta variación pudo venir como consecuencia de la liberación de aminoácidos y exudado, como lo reportado por Medic *et al.*, (2018).

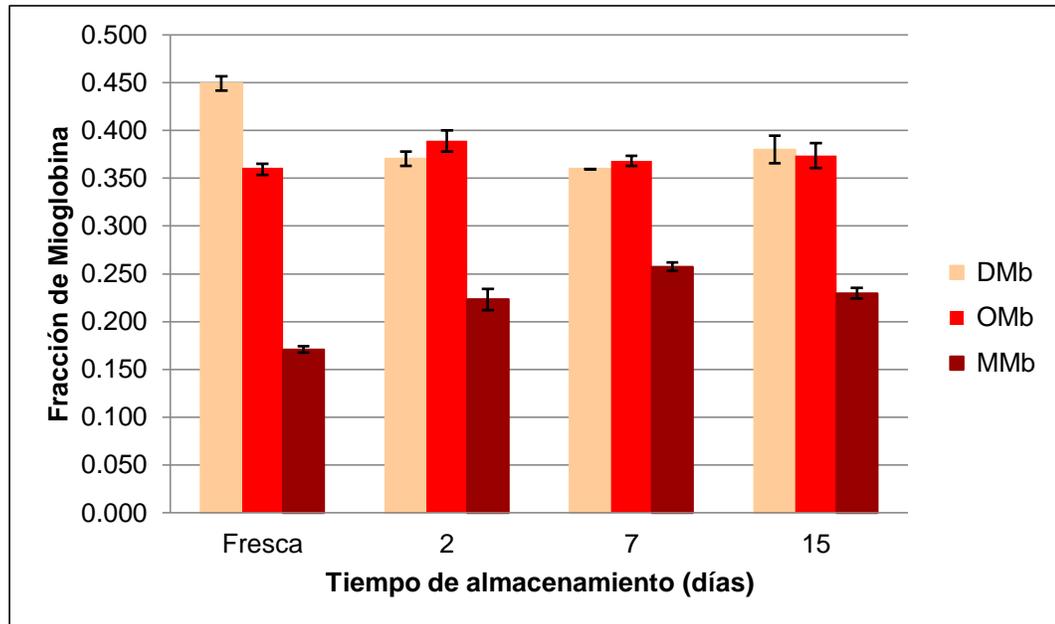
En el momento de la compra, el consumidor suele tener decidido el gasto que puede hacer y el precio que está dispuesto a pagar por el producto. Sin embargo, en el momento de la elección, el consumidor valora sobretodo el color de la carne y su apariencia de fresca, que evalúa en función de la humedad superficial, cantidad de grasa y selecciona o rechaza un producto u otro.

De acuerdo a las pruebas de escala de color CIELAB y espectro de color realizadas la carne fresca y descongelada expuesta al ambiente se obtuvieron diferencias por encima de 5, en que según la AMSA (2012) se consideran como cambios perceptibles, lo cual se relaciona con la modificación respecto a las fracciones de mioglobina de la carne, pese a ello no son cambios que generen pérdida en la calidad para éste atributo por lo que las condiciones de operación se consideraron aceptables.

En las Figuras 23 a y 23 b se señala que con respecto al tiempo, la fracción de desoximioglobina DMb (tono pardo) fue en aumento a la par que de oximioglobina OMb (rojo vivo) ligeramente mayor en 1.4% para la carne envasada en la película de PVC que en LDPE originando en la carne un tono rosado; la fracción de metamioglobina fue variable en los diferentes tratamientos, en mayor proporción para el envase de LDPE lo cual podría deberse a que en las muestras los altos niveles de OMb inhiben la formación de MMb, es decir, ésta última tiende a iniciarse debajo de la superficie de carne entre la OMb superficial y la DMb interior, donde la presión parcial de oxígeno no es lo suficientemente alta como para oxigenar toda la DMb disponible.

Los resultados se pueden comparar con Nompumelelo *et al.*, (2018) quienes establecen que la disminución del enrojecimiento podría ser una consecuencia de la desnaturalización de la mioglobina que ocurre en el almacenamiento congelado.

a)



b)

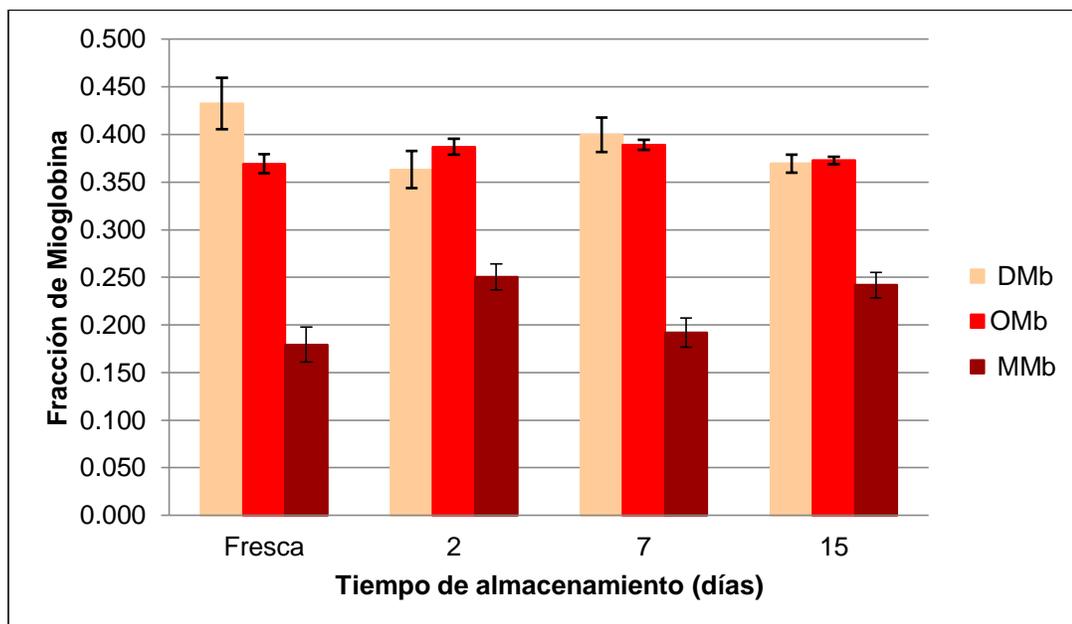


Figura 23. Gráfico fracciones de mioglobina a) Carne envasada en LDPE b) Carne envasada en adherible PVC.

Lo anterior también fue demostrado por Anon & Calvelo, (1981) quienes encontraron que el tiempo de almacenamiento causa modificaciones en el color, siendo la temperatura el factor clave que influye en estas reacciones, ya que regula el contenido de agua no congelada disponible para llevar a cabo dichas reacciones, las cuales se originan por la interacción que tiene el átomo de hierro (Fe^{+3}) de la mioglobina con un enlace libre para ligarse a otras sustancias que comúnmente son agua u oxígeno.

Cabe mencionar que los factores intrínsecos como el pH, el tipo de músculo, la composición de las fibras musculares, la concentración de mioglobina en su estado fresco, la alteración de varios componentes subcelulares relacionados con la química del color de la carne, la microbiota nativa y el historial de temperatura afectan enormemente a dos factores críticos, el uso de oxígeno por parte de la carne y la capacidad de la carne para reducir MMb (AMSA, 2012); el alcance y velocidad de estos acontecimientos pueden depender de la estructura física y química del envase que los contiene al darse el intercambio de vapor de agua y sustancias del medio hacia el envase.

3.2. Permeabilidad al vapor de agua

La permeabilidad al vapor de agua hace referencia a la cantidad de una sustancia (en masa o en volumen) que atraviesa una película de área A por unidad de tiempo. El fenómeno de permeabilidad es un parámetro cinético, que involucra fenómenos para el transporte líquidos o gases.

El primero es la adsorción de moléculas solventes en la superficie, en la Figura 24 se puede notar que las moléculas de agua permearon hacia el interior de ambas películas a partir de la segunda semana; seguido de la difusión de moléculas solventes a través de la matriz, que va a dar una estimación de cuanta resistencia tiene la matriz del polímero para permear al generarse una diferencia de presiones parciales en la estructura de la misma, para la película de PVC el aumento de la interacción por su característica polar (CI) tendió a llevar un comportamiento de difusión exponencial más lento que la de LDPE a las 3 semanas de prueba donde

ésta última incrementó su peso en mayor proporción para adsorber más moléculas de agua a causa de tener una menor resistencia superficial y por último la sorción en la que las moléculas se encuentran ya dentro de las cápsulas y sobre pasan la barrera de la película.

A medida de los días de prueba el comportamiento de peso se invirtió, es decir, al empezar a permear el vapor ocasiona que la humedad relativa sea mayor ahora en el interior y pueda ir en contra difusión, de ahí que el comportamiento del gráfico (Figura 25) sea variable con el tiempo por encima de la quinta semana (760 h). La sílica gel (desecante) permitió observar la absorción de vapor de agua mediante el cambio de color, de un naranja cristalino a un azul opaco y grisáceo.

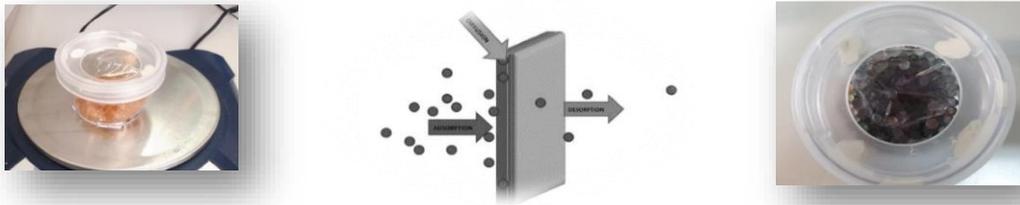


Figura 24. Cápsulas de película de PVC al inicio y después del tiempo de prueba.

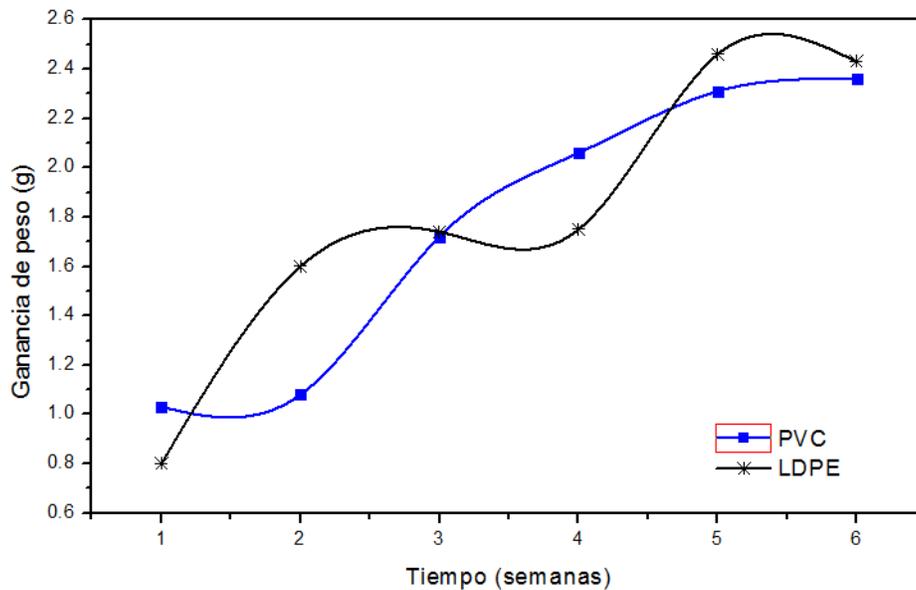


Figura 25. Gráfico de ganancia de peso de las películas de LDPE y la adherible de PVC.

Los datos del índice de velocidad de transmisión al vapor de agua WVT y permeancia P, de las películas de LDPE y PVC se muestran en la Tabla 4, mismos que se encuentran dentro del intervalo con los reportados por Bertuzzi *et al.*, (2002) y Thomas *et al.*, (2017).

Al parecer ambos polímeros sugieren una WVT semejante por lo que se mantuvieron a las mismas condiciones (humedad, área de exposición y tiempo). La permeancia tiene un orden de magnitud menor en el caso de la película de PVC, es decir, ésta película al contener una mayor cantidad de aditivos polimerofóbicos en su estructura (Araki *et al.*, 2018) le contribuyeron a un aumento en la densidad de las moléculas al promover un menor volumen libre y reducir a su vez la capacidad de la molécula permeante para trasladarse; caso contrario de la película de LDPE que posee regiones menor fracción cristalina y mayor amorfa, con energía suficiente capaz de cambiar de una conformación a otra al formar y destruir volumen libre, de manera que facilita la permeancia de un mayor número de moléculas de agua (Quintana, 2007).

La permeancia implica la relación del espesor de las películas, debido a que la incorporación de plastificante modifica la organización molecular; el espesor de los envases fue de un 0.02 mm del PVC a un 0.6 mm en la película de LDPE, donde en ésta última a pesar de tener un espesor más significativo, la relación de alguna parte hidrofílica de aditivo con las moléculas de vapor de agua producen se incrementa la posibilidad de formación de enlaces que eleve su permeabilidad.

Tabla 4. Resultados de la velocidad de transmisión al vapor WTV y permeancia WVT y P.

	WVT (g/cm²s)	Permeancia P (g/Pa*cm²*s)
LDPE	1.433 x 10 ⁻⁴	6.402 x 10 ⁻¹⁰
PVC	1.433 x 10 ⁻⁴	4.739 x 10 ⁻¹¹

Los resultados obtenidos concuerdan con los estudios reportados en los que la composición de una película, la orientación de las moléculas y el acomodo estructural que se dé en la formación de la misma, son determinantes para su interacción con el vapor de agua.

3.3. Formación de escarcha en la carne

3.3.1. Espesor de escarcha en la carne envasada

Inmediato a la congelación con nitrógeno (-40°C) y sacar las muestras de carne sin envasar comenzó la formación de la escarcha al exponer las muestras a un cambio de humedad relativa por el incremento de temperatura ($17-20^{\circ}\text{C}$) que llevó a una transformación de fase del agua en hielo tal como se visualiza en la Figura 26, que posteriormente se depositó en cristales aumentando la densidad y a su vez produciendo un aumento en el espesor de la escarcha (Kandula, 2011).

Sin embargo, con el paso de los días del almacenamiento en la cámara a una temperatura de -20°C , las fluctuaciones por la apertura y cierre de la puerta de la cámara de congelación para sacar muestras e introducir nuevas incrementaron el intercambio de temperatura y humedad relativa, ocasionando la reducción del espesor de escarcha, efecto que concuerda con los estudios de Leoni *et al.*, (2017); Qu, Kimori & Jiang (2006), en que el espesor se reduce a una mayor temperatura del aire, en donde las moléculas de vapor que llegan a la superficie de la escarcha no tienen tiempo suficiente para formar las estructuras cristalinas adecuadas, afectando así el crecimiento de la escarcha y al cambiar la conformación de los cristales de una estructura ramificada por la congelación con N_2 líquido, a cristales duros y amorfos por la congelación en la cámara.



Figura 26. Espesor de escarcha en la superficie de la carne.

Diferentes experimentos previos (Hermes *et al.*, 2008; Kandula, 2008, entre otros) indican que en una placa de metal la escarcha depositada con 80% de humedad es más densa que la escarcha formada con 50% de humedad; por lo cual también se consideró el efecto de la humedad relativa a lo largo de la formación, consolidación y deposición de la escarcha sobre la carne, lapsos en los que el menor registro fue de 33.2% y el máximo de 49.6% como resultado de las condiciones de baja humedad en la locación de donde se trabajó y por lo cual probablemente el espesor de la capa de escarcha es mínimo en comparación con lo reportado en artículos por Lürer & Beer, (2000); Lee *et al.*, (2018); Kandula, (2011); donde mantienen las condiciones de humedad y temperatura en un tiempo más prolongado y hay la densificación del espesor como producto de variar o bien mantener la humedad del medio.

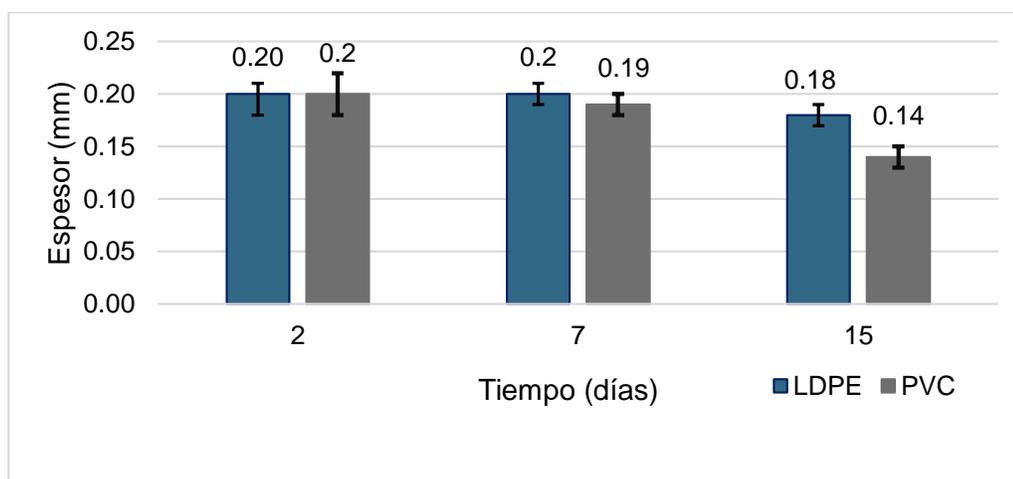


Figura 27. Espesor de escarcha en la superficie de la carne con respecto al tiempo de almacenamiento.

En cuanto al espesor de los envases, no se logró cuantificar debido a que el hielo se derretía; sin embargo, se observó que en las películas de LDPE se asentó una mayor cantidad de cristales de hielo en la superficie e incluso dentro del envase en comparación con la de PVC en el que no se detectó escarcha en la superficie, pero si en el interior del envase como se presenta en la gráfica de la Figura 27 siendo en menor cantidad que en la de LDPE. Aunque no se consideró para éste estudio, una manera de tener un control cuantitativo sobre la cantidad de escarcha formada al interior de los envases, podría ser registrando el peso inicial del producto y el final (después de transcurridos los días en almacén).

3.4. Identificación de grupos funcionales y compuestos por análisis de espectrofotometría con transformada de Fourier (FTIR).

Existen precedentes que confirman la aplicación de esta técnica en el estudio de materiales simples y compuestos, donde se han observado posibles cambios estructurales en los polímeros sometidos a pruebas con aplicación de altas temperaturas (Colom *et al.*, 2003; Inca, Quiroz & Aldás, 2016; Dogana *et al.*, 2018).

En la Figura 28 puede observarse que para el LDPE, se presentan bandas características a 2914 cm^{-1} , 2848 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , 1463 cm^{-1} y 1379 cm^{-1} que se atribuyen a $-\text{CH}_2$ asimétrico, $-\text{CH}_2$ simétrico, frecuencia de estiramiento de $\text{C}=\text{C}$ del monómero de etileno, y $-\text{CH}_3$ vibraciones por deformación simétrica, respectivamente de acuerdo a los estudios previos de Abdel, Aly & Elshaer (2012).

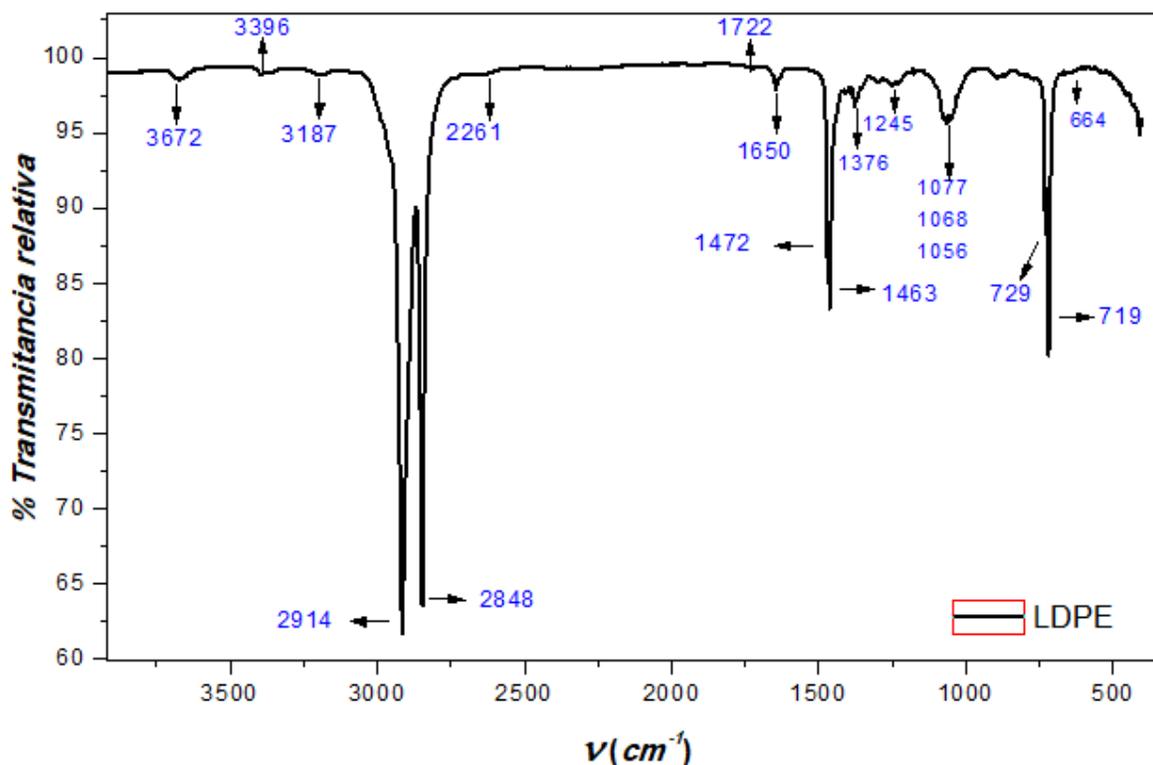


Figura 28. Espectro infrarrojo de la película comercial de polietileno de baja densidad (LDPE).

También las frecuencias observadas a 729 y 719 cm^{-1} se relacionaron con las vibraciones de deformación e incluso se registraron bandas de posibles grupos $-\text{OH}$ en los 3672, 3396 y 3360 cm^{-1} a causa de las vibraciones ≈ 1060 asociadas a grupos de aditivos como el óxido de grafeno, ftalatos e incluso combinación con copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH), un copolímero aleatorio semicristalino de etileno y alcohol vinílico, que se usa amplia y más comúnmente en estructuras de envases para alimentos perecederos debido a su barrera superior al oxígeno.

Además, se resaltar que el pico de vibración de la deformación simétrica de CH_3 a 1376 cm^{-1} también fue uno de los indicadores más importantes utilizados para distinguir la poliolefina que es un grupo de plásticos de gran importancia comercial y económica en el que se encuentra el LDPE, corroborando lo reportado por Dogana *et al.*, 2018 donde verifican mediante bandas similares la banda de poliolefina que corresponde a LDPE. De ésta manera las demás vibraciones con menor intensidad se interpretan como modificaciones de la estructura en las partes cristalinas del polímero.

En cuanto al espectro de la película de cloruro de polivinilo PVC que se presenta en Figura 29, se encontraron bandas de diferente intensidad entre las que sobresalen enlaces $-\text{CH}_2$ asimétricos en 2961 y 2921 cm^{-1} , $-\text{CH}_2$ simétricos 2871 y 2858 cm^{-1} , el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ se confirma en 1647 cm^{-1} así como el vinilo terminal $\text{C}=\text{C}-\text{Cl}$ en 1574 cm^{-1} que son las características de la molécula principal del PVC.

Los demás registros en el espectro no son exclusivos del PVC sino que pertenecen algunos aditivos del PVC como lubricantes, en que se deducen algunas bandas intensas en 1729 y 1254 cm^{-1} así como débiles alrededor de los 810-950 cm^{-1} sean características de grupos éster como por ejemplo el estearato de calcio que es usado para proveer mayor conformidad en la matriz del polímero al momento de procesarlo además de dar una alta claridad al PVC.

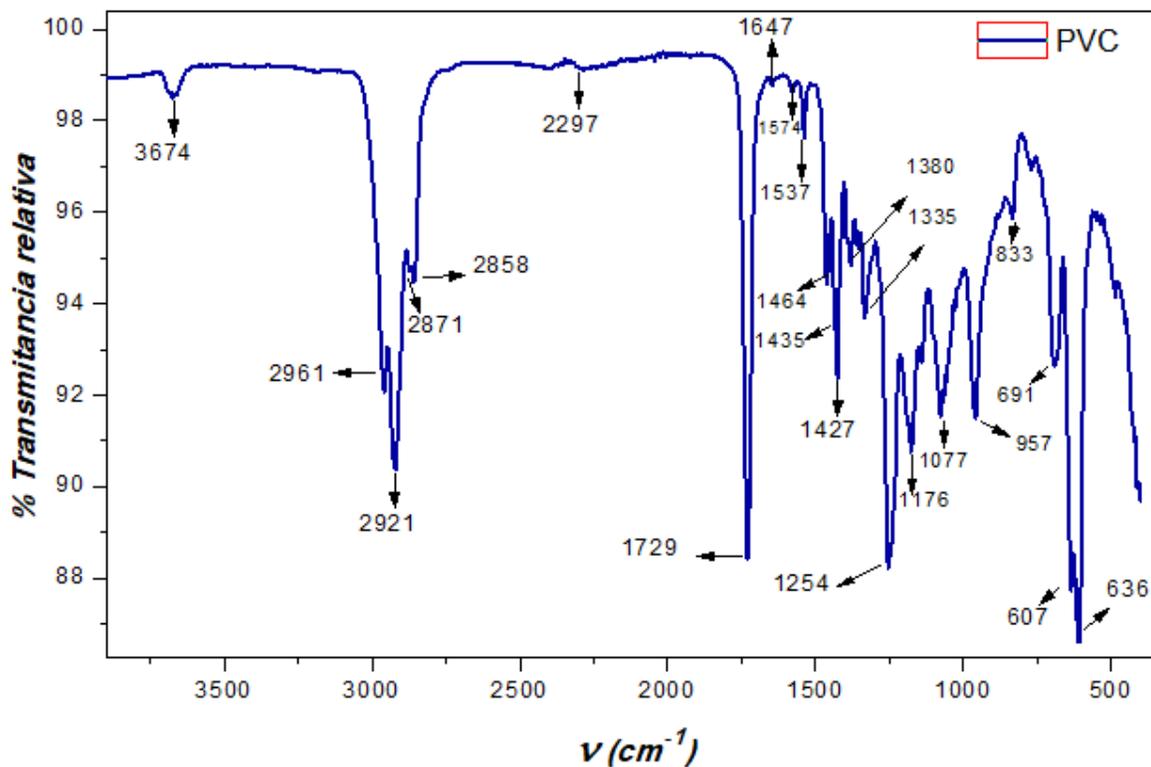


Figura 29. Espectro infrarrojo de la película comercial del cloruro de polivinilo (PVC).

También plastificantes como la mezcla de varios ftalatos que son sustancias que confieren al PVC una mayor estabilidad térmica y flexibilidad a altas y bajas temperaturas, en ésta parte de acuerdo con las reportadas por Inca, Quiroz y Aldás en 2016 y la coincidencia en las obtenidas en el presente se infiere tener una mezcla ftalato de dioctilo (DOP) y el dietilhexil ftalato (DEHP); y estabilizantes a la radiación UV en que el aceite epoxidado de soya es uno de los más populares de uso por proveer al PVC estabilidad al calor y a la luz además, de tener volatilidad nula.

En el caso del agua de la escarcha como se puede ver en la Figura 30, se comparó con agua ultra pura comúnmente utilizada para estudios HPLC con la finalidad de tener un comportamiento patrón sin impurezas.

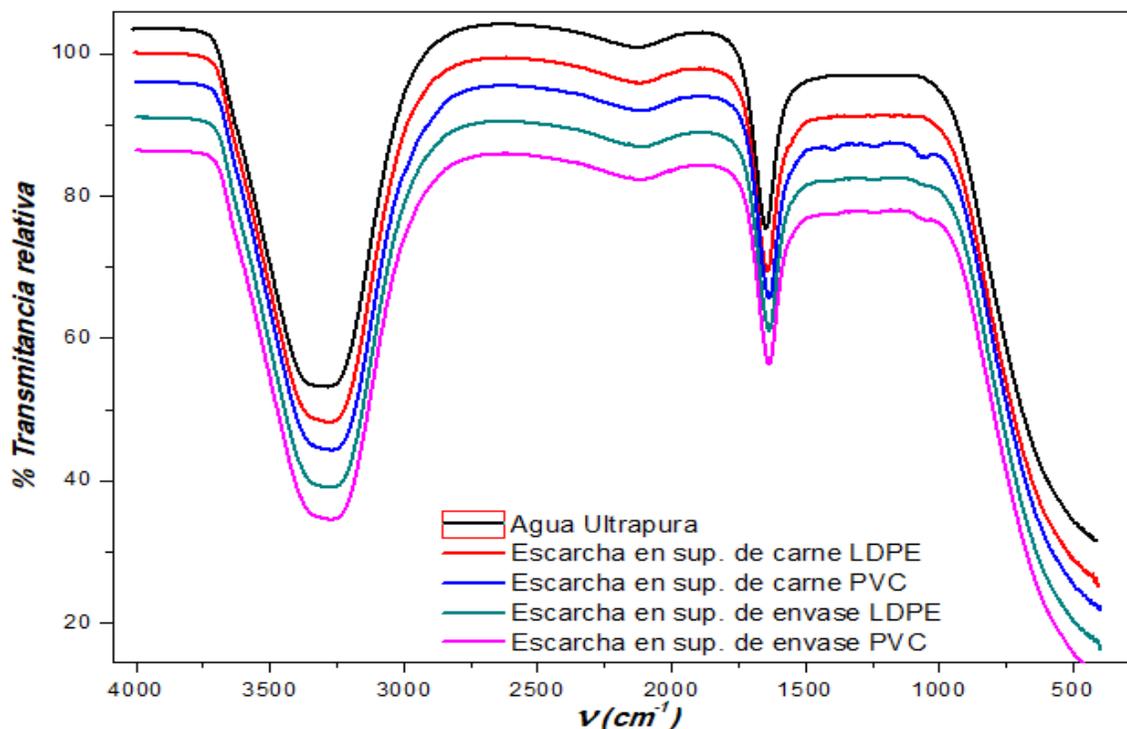


Figura 30. Espectro infrarrojo del agua de escarcha en los envases.

Se encontraron las huellas características de agua, la primera de mayor energía por el enlace O-H que genera una banda muy amplia e intensa entre 3500 y 3200 cm^{-1} para todas las muestras y la segunda a 1630-1637 cm^{-1} , asignada al enlace H-O-H (Mondragón, 2017). Al analizar la Figura 31 en que se muestra el gráfico del agua de escarcha en la superficie de los envases en la zona de huella digital se tuvieron bandas aproximadas a las del agua ultra pura que pudieron ser a causa de la contaminación por el equipo y por el aire al momento de la experimentación (SO_2 , CO_2 , O_3); se detectaron rastros similares desde aproximadamente 1460 a los 1024 cm^{-1} tanto en el envase de PVC como el de LDPE, lo que sugiere el uso de aditivos que tienen en su estructura grupos funcionales éter y epoxi para ambos polímeros e incluso la probabilidad de un aditivo en común.

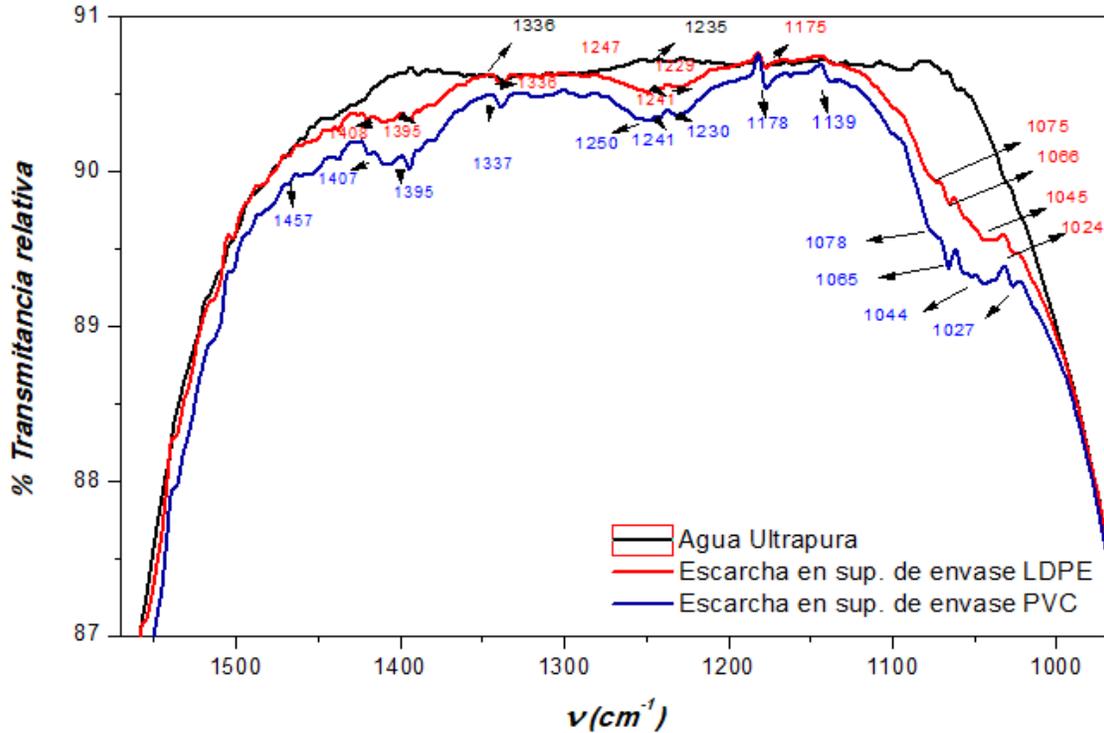


Figura 31. Espectro infrarrojo del agua de escarcha en la superficie de los envases de LDPE y PVC, en contraste con el agua ultra pura.

El ftalato más usado en materiales para fabricar envases o contenedores de alimentos es el DEHP; resultados reportados por Dogana *et al.*, (2018) indican que el DEHP en envases migró a carnes, mantequilla, margarina y alimentos listos para ser ingeridos y alcanzó hasta 310µg/g en el queso, además los niveles de DEHP se incrementaron cuando los alimentos fueron calentados (incremento de la velocidad de migración).

Otros ftalatos detectados tanto en empaques como en alimentos fueron el ftalato de Di-n-butilo, de butilbencilo y de dietilo. Es por ello que el agua en la superficie de los envases tiene mayor registro de moléculas en el estudio, al estar sometidos en almacenamiento y propensos a la permeación de moléculas la escarcha se asentó en la superficie de los envases teniendo como consecuencia que componentes de las películas migraran al momento de la recristalización.

Por otro lado, en la Figura 32 se presenta el efecto que tuvo el envase en la escarcha formada sobre la carne donde al igual que en la figura anterior se

registraron algunas moléculas de aditivos; ésta parte es fundamental debido a que se corrobora la migración no solo de moléculas permeantes de vapor, sino también de contaminación del ambiente y desprendimiento de compuestos constituyentes de los envases; si bien un factor limitante de aditivos comúnmente utilizados para polímeros comerciales es su inevitable pérdida física por la migración de la matriz polimérica que pueden ocurrir durante los procesos de composición, así como durante el almacenamiento y uso final del consumidor.

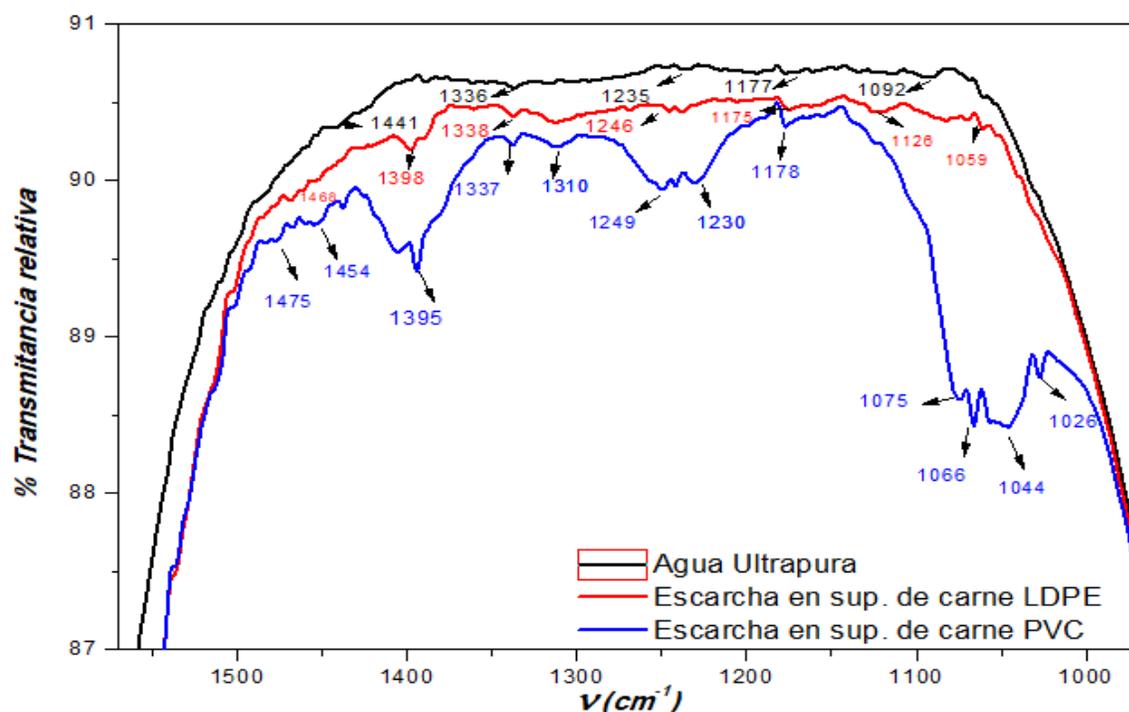


Figura 32. Espectro infrarrojo del agua de escarcha en la superficie de la carne envasada en LDPE y PVC, en contraste con el agua ultra pura.

Lo que aquí converge es una propuesta regulatoria de plastificantes que tengan un grado de toxicidad permisible para elaborar películas, bolsas y laminaciones que tendrán contacto con alimentos, la magnitud de los residuos de plastificante de acuerdo a su concentración de empleo, además de evaluar como tal si son aptos a las condiciones de los procesos en éste caso sean resistentes y tengan mínimos cambios estructurales para evitar que la migración de las moléculas desde el ambiente exterior o desde el propio envase a en éste caso la carne dé como resultado una mala calidad de la misma (Robertson, 2013).

Además, cuando los plásticos se utilizan como materiales de envasado en contacto con productos alimenticios o productos biomédicos, tal migración plantea serios problemas, ya que representa un riesgo de contaminación y puede tener efectos alergénicos impredecibles en los consumidores (Losio *et al.*, 2017).

Por lo mismo la búsqueda de soluciones efectivas para estos problemas ha dirigido la investigación hacia el desarrollo de estabilizadores poliméricos (unidos a polímeros) con movilidad y volatilidad reducidas para evitar cualquier migración a la materia de contacto mientras se mantiene la estabilidad a largo plazo de los materiales poliméricos. Sin embargo, la baja solubilidad en disolventes orgánicos comunes y, por lo tanto, la difícil purificación dificultan la capacidad de explotación de estos aditivos copoliméricos innovadores y prometedores (Losio *et al.*, 2017; Pandiyaraja *et al.*, 2018).

3.5. Comportamiento cinético y estructural de las películas de PVC Y LDPE

Las propiedades térmicas de los polímeros desempeñan un papel importante en la determinación del entorno donde se pueden aplicar, el perfil térmico de los polímeros, así como el del agua de escarcha se determinó mediante calorimetría MDSC. La señal del flujo de calor de los envases (Figura 33) muestra que las transiciones más notorias y con mayor gasto energético aparecen cuando ocurre el cambio de estado en los polímeros, es decir, cuando se llega a la temperatura de fusión (T_f), propiedad característica de la parte cristalina de los polímeros en que se pierde su orden estructural, colapsan e incluso se transforman en líquido.

Al avanzar en el ciclo de calentamiento la tendencia de comportamiento de la película de LDPE tiene una mayor desfase que corresponde a su fusión (Gáscue & Figueroa, 2003) al llegar a los 114.93°C con una entalpía de 101.9 J/g promoviendo un reacomodo estructural en su molécula y otra transición de menos requerimiento energético a los 228.46 °C, asimismo para el PVC se observan dos

transiciones en caso menos visible a los 96.93 y 253.75°C con una entalpía de fusión de tan solo 12.21 y 17.16 J/g respectivamente.

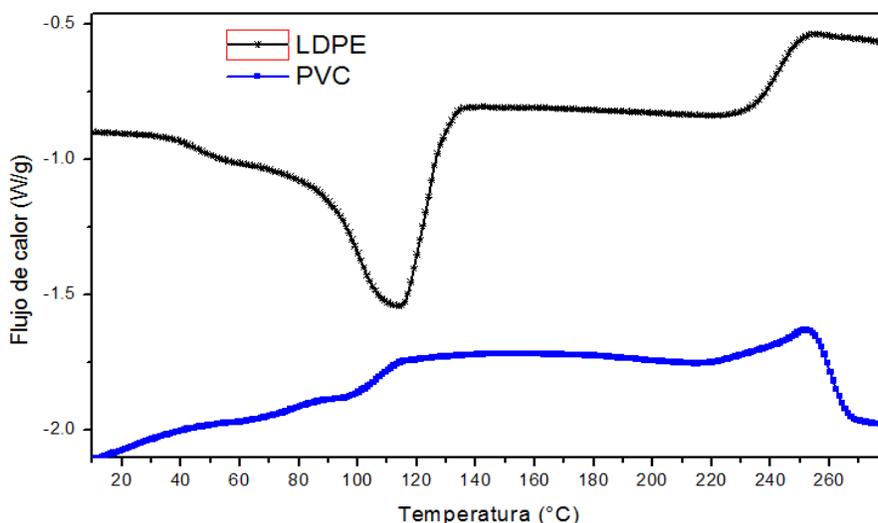


Figura 33. Termograma de Flujo de calor (W/g) de las películas.

La cristalinidad de las películas conlleva una relación importante con respecto a la permeabilidad al vapor, debido a que el transporte de agua está limitado en las regiones cristalinas, al tener una baja conductividad como resultado del orden y los fuertes enlaces intermoleculares (Ozturk & Pawan, 2018); por lo que, si el LDPE tiene una fusión a una menor temperatura, indica que posee una baja cristalinidad y que en que su fracción amorfa permite un mayor paso de moléculas que reducen su capacidad de permeabilidad.

Bajo la condición de intervalo establecida la Figura 34 refleja que no existe un efecto para las películas en la zona de baja temperatura (simulando el proceso de congelación y almacenamiento), la tendencia de comportamiento del C_p es similar en ambos casos, por lo que durante la cristalización los cambios intermoleculares en las cadenas no llegan a afectar el comportamiento como envase en el almacenamiento.

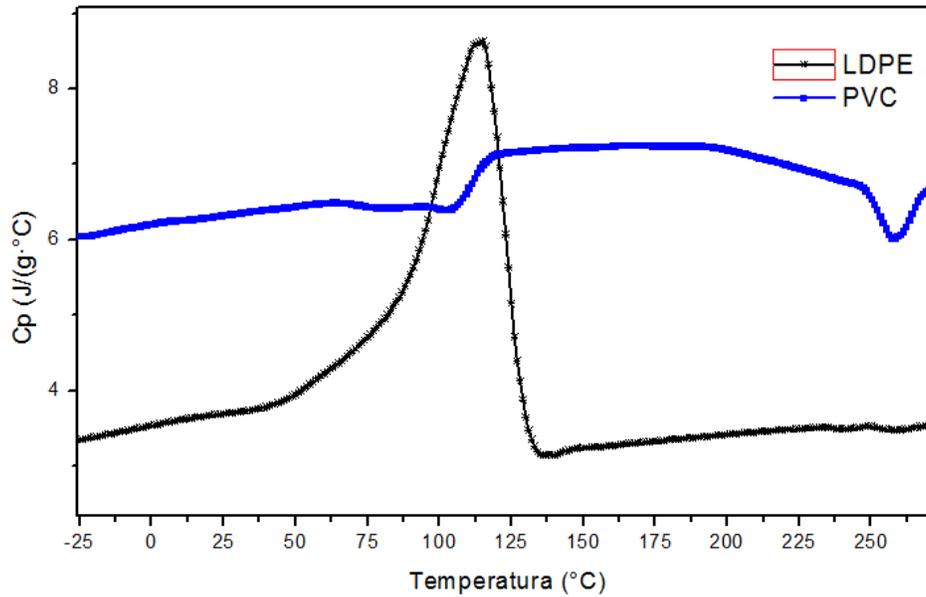


Figura 34. Calor específico (J/g°C) de las películas.

Se presentan algunas de las transiciones durante éste intervalo de análisis (Tabla 5), en el que como puede observarse el requerimiento energético es mínimo para los dos envases. Por lo que los materiales sometidos a bajas temperaturas no se encuentran expuestos a una condición tal que puedan generar transiciones o reordenamientos moleculares influyentes sobre los puntos de fusión.

Tabla 5. Transiciones de las películas de -45 hasta 20°C.

	Inicio Transición °C	Punto máximo °C	Fin Transición °C	ΔC_p J/(g °C)
LDPE	-44.9	-44.41	-44.2	0.035
	-37.2	-34	-32.63	0.127
	-11.47	-9.77	-9.47	0.012
PVC	-43.53	-43.07	-42.63	0.028
	-14.59	-8.78	8.61	0.193
	2.93	1.34	10.57	0.061

De acuerdo con la Tabla 6, se observa que las temperaturas experimentales de segundo orden que corresponden los efectos por transición vítrea (T_g) de los polímeros son similares a los de referencia, al encontrarse dentro del intervalo

marcado a excepción de que se obtuvo una mayor T_g del PVC (Punto máximo) debido a que se involucran aspectos de composición, efectos de polimerización y agregación de aditivos que modifican éstos parámetros de temperatura al aportar volumen libre al polímero separando las cadenas e incluso bloqueando las interacciones intermoleculares con el fin de brindar al PVC una mayor estabilidad térmica; en contraste con la que puede tener el LDPE, al provenir de la familia de poliolefinas que son caracterizadas por tener propiedades térmicas deficientes, y por lo mismo una escasa capacidad de calor específica en cuanto a la energía (Agwuncha, Ibrahim & Sadiku, 2017). De ahí que, a través de determinar la entalpía en el flujo de calor, la energía requerida para cambiar de estado sea menor para el PVC que para el LDPE.

Tabla 6. Temperatura experimental vítrea (T_g) de las películas.

T_g	Referencia	Inicio	Punto máx.	Energía
	°C	°C	°C	J/g
LDPE	-90 a -25	-32.06	-30.18	0.01204
PVC	87	87.31	98.05	3.12

(Eskin, 2001)

3.5.1. Comportamiento térmico del agua de escarcha en la superficie de los envases y la carne

En la Figura 35 se presenta el termograma de flujo de calor total de las muestras de agua obtenida de la escarcha en la superficie de los envases y de la carne de cerdo envasada en las películas (LDPE y PVC), así como del agua ultra pura como referencia para el análisis.

Dado que el agua no siempre es pura sino que está conformada por una solución de sales, azúcares y proteínas solubles que forman complejo de moléculas que están en suspensión coloidal, se produce una disminución en su punto de congelación (Cenguel, 2007).

Por tanto, en la mayoría de los casos lo primero que se congela es el agua libre y después la que interacciona con solutos; de otro modo cuando el proceso es

contrario y funde, los solutos son los primeros en descongelar y para que eso suceda se requiere de un mayor flujo de calor. Se puede distinguir el desplazamiento de temperaturas iniciales para la fusión de las muestras debido al cambio en la composición de la escarcha en comparación con la del agua ultra pura.

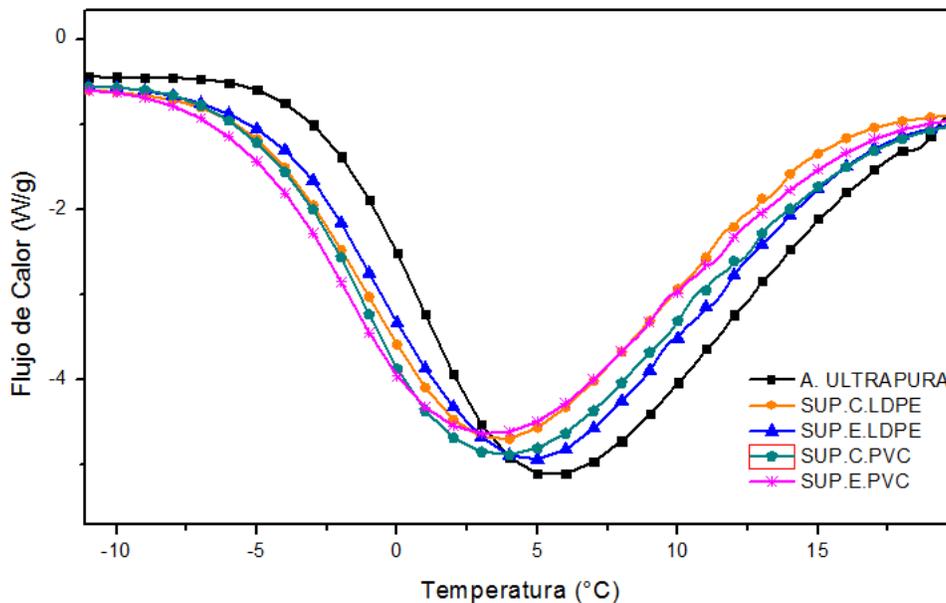


Figura 35. Flujo de calor (W/g) del agua de escarcha de la superficie de los envases y carne.

Por naturaleza el agua tiene la capacidad de formar interacciones que al momento de experimentación propician que exista un mayor intercambio de calor con el sistema haciendo que se amplíe el área de fusión.

Los datos de la Tabla 7 señalan que el agua de escarcha de la superficie del envase de PVC es la primera en comenzar a fundir a una temperatura de -5.6°C seguida por el agua de escarcha de la superficie de la carne envasada en LDPE a -5.25°C ; sin embargo, requiere de una menor entalpía para fundir que ésta última, lo cual indica que entre la escarcha formada en la superficie y la película se tiene una menor interacción y que en relación con el espectro IR del agua de escarcha en la superficie de los envases sugiere que no existe una contaminación importante al estar cercana al comportamiento del agua ultra pura.

Por otro lado, como se esperaba el agua con menores impurezas que tuvo la temperatura más alta al fundir y la que asimismo requirió mayor energía fue el agua ultra pura, esto debido a que como no hay más moléculas unidas a ella tarda más tiempo en fundir lo que produce mayor un gasto de energía lo cual también se puede apreciar en la Figura 35 donde ésta agua es la que tiene el mayor Cp.

Tabla 7. Temperaturas de inicio-punto máximo de fusión y entalpías del agua de escarcha.

	Inicio °C	Punto máximo °C	Entalpía J/g
Agua Ultra pura	-2.69	5.42	345.4
E. Sup. Env.LDPE	-4.51	4.69	327.8
E. Sup. Env.PVC	-5.6	3.16	312.2
E. Sup. Carne.LDPE	-5.25	3.58	304.7
E. Sup. Carne.PVC	-4.72	3.57	308.2

Para que ocurra la fusión es necesario que se rompan las fuerzas intermoleculares que mantienen cohesionados la estructura de un compuesto; es por ello que la presencia de impurezas, incluso en pequeñas cantidades, produce una disminución del punto de fusión, acompañado generalmente de un incremento del intervalo en que funde, al observar la amplitud de las curvas en la Figura 34 los puntos de fusión que demandan menor energía para fundir corresponden a la escarcha en carne lo que indica una baja interacción o contaminación por parte de los componentes del envase.

El calor específico puede entenderse como la capacidad térmica que involucra absorber, ceder o bien almacenar calor; en la Figura 35, se distinguen que no hay un almacenamiento energético considerable en el agua de escarcha del PVC, como lo es para el agua de LDPE puesto que existen cambios estructurales importantes en el delta Cp para llegar a los puntos máximos de fusión.

Al tomar como referencia el agua ultra pura de (14.83 J/g°C) con respecto al delta de escarcha en la superficie del envase de 30.37J/g°C en LDPE a un mínimo de 2.14 J/g°C PVC mientras que en la superficie de la carne 19.65 J/g°C a 3.348 J/g°C respectivamente, se relaciona con transiciones, aunque no exactamente de

fusión para la superficie del PVC; sin embargo, son descartadas al no mostrar cambios perceptibles en el flujo de calor total. Respecto a componentes inmersos en el agua de escarcha hay en su mayoría en la escarcha de superficie de carne y envase de LDPE, lo que produce que también se eleven los valores de C_p .

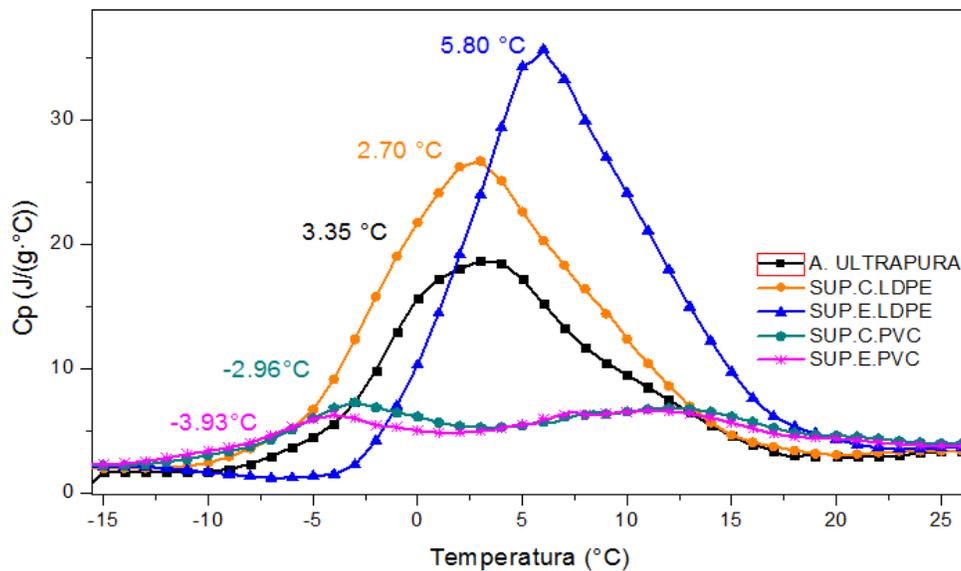


Figura 36. Calor específico ($J/g^\circ C$) del agua de escarcha de los envases.

CONCLUSIONES

- A partir de la caracterización de las películas de LDPE y PVC, se encontró que el índice de permeabilidad al vapor en la película de LDPE fue mayor que la película adherible de PVC debido a que ésta última mostró presencia de grupos polares en su cadena polimérica, lo cual aumenta su capacidad de barrera; además mediante el análisis de espectros de FTIR se pudo comprobar la presencia de plastificantes en las películas, que para el mismo caso de la película de PVC le generan un menor volumen libre reduciendo la migración de moléculas de vapor agua al interior del envase y mejorando sus propiedades mecánicas; las vibraciones que fueron detectadas en el agua de escarcha tanto de la superficie del envase como en la carne coincidían con los registros de las películas originales por motivo de migración de éstos componentes.
- A través de la técnica de MDSC se determinó la estabilidad que tienen las películas a bajas temperaturas (considerando su uso para almacenamiento en congelación) en la que fue favorecida la película de PVC al no experimentar transiciones importantes en su comportamiento estructural en comparación con la de LDPE y haciéndola apta para ser utilizada como envase no solo en carne sino para una amplia variedad de productos perecederos.
- Un aspecto de vital importancia es el de elegir el envase adecuado para conservar la calidad del producto revisando si éstos son aptos, y sobre todo si tienen la propiedad de barrera ante las condiciones de conservación para descartar la posibilidad de emisión de compuestos químicos o bien tóxicos que puedan poner en riesgo la integridad del alimento y del consumidor.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel M, A., Aly S, S., Elshaer, Y.H. (2012). Effect of gamma radiation on low density polyethylene (LDPE) films: Optical, dielectric and FTIR. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 93. 203–207.
- Agoulon, A. (2012). Impacto de los parámetros de congelación en las características de los alimentos. *Agro-Hall. Carburos metálicos*. España.
- Agwuncha, S., Ibrahim, I. & Sadiku, E. (2017). Fibras de poliolefina. Mejora de las propiedades térmicas y de resistencia al fuego de las poliolefinas, 34 (16), 421-448.
- Ahmad, S., Yaghmaee, P. & Durance, T. (2010). Optimization of dehydration of lactobacillus salivarius using radiant energy vacuum. *Food and Bioprocess Technology*. 5 (3), 1019-1027.
- American Meat Science Association (AMSA). (2012). Meat color measurement guidelines. Illinois, USA.
- Andújar, G., Pérez, D. & Venegas, O. (2009). Química y bioquímica de la carne y los productos cárnicos. Instituto de Investigaciones para la Industria Alimentaria. Recuperado de: <http://ebookcentral.proquest.com/lib/bibliodgbsp/detail.action?docID=3182019>.
- Anon, M.C. & Calvelo, A. (1980). Freezing rate effect on the drip loss on frozen beef. *Meat Science*, 1-14.
- Araki, Y., Kobayashi, Y., Kawaguchib, T., Kanekob, T & Arai, N. (2018). Water permeation in polymeric membranes: Mechanism and synthetic strategy for water-inhibiting functional polymers. *Journal of Membrane Science*, 564, 184-192.
- Arrieta, M.P., Samper, M.D., Jiménez-López, M., Aldas, M. & López, J. (2017). Combined effect of linseed oil and gum rosin as natural additives for PVC. *Industrial Crops and Products*, 99, 196–204.
- ASTM. (1995). Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. Standard Designations: E96-95. En: Annual Book of American Society for Testing Materials, West Conshocken, PA, USA.
- Badui, S.D. (2006). Química de los alimentos. 4ta ed. Pearson Educación, México.
- Bertuzzi, M.A., Armada, M., Gottifredi, J.C., Aparicio, A.R. & Jiménez, P. (2002). Estudio de la permeabilidad al vapor de agua de films comestibles para recubrir alimentos. Congreso Regional de ciencia y tecnología. Universidad de Catamarca. Buenos Aires.
- Braña, D., Ramírez, E., Rubio, Ma.S. & Sánchez, A. (2011). “Manual de Análisis de Calidad en la carne”. Centro Nacional de Investigación Disciplinaria en Fisiología y Mejoramiento Animal. Querétaro.

- Cenguel, Y. (2007). Transferencia de calor y masa. McGrawHill. 3ed. México.
- Colom, X., Arias, M., Valdeperas, J. & Carrillo, F. (2003). Caracterización mediante espectrofotometría FT-IR del PVC sometido a degradación térmica en medio ácido oxidante. Boletín Intexter.
- Coria H, J. (2012). Evaluación del Efecto de la Liofilización en la Estabilidad de las propiedades físicas, químicas y termodinámicas de las proteínas de carne de cerdo México: Tesis de Maestría. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Dave, A.E. (2011). Meat spoilage mechanisms and preservation techniques: A critical review. *American Journal of Agricultural and Biological Sciences*, 486-510.
- Dogana, F., Sirinb, K., Kolcua, F. & Kayaa, I. (2018). Conducting polymer composites based on LDPE doped with poly (aminonaphthol sulfonic acid). *Journal of Electrostatics*, 94, 85-93.
- Eskin, M. (2001). Food shelf life stability. CRC Press, Washington DC.
- FAO. (2019). Composición de la carne. Producción y Sanidad Animal. Consultado en sitio web oficial: http://www.fao.org/ag/againfo/themes/es/meat/backgr_composition.html
- Fellows, P.J. (2000). Tecnología del procesado de alimentos. Editorial Acribia, Zaragoza. S.A, España.
- Fennema, O.R. (2000). Química de los alimentos. 2ª edición, Ed. Acribia, Zaragoza. S.A, España.
- Fernández, J., Sayas, E., Muñoz, E., Sendra, C.& Navarro, J. (2008). Effect of packaging conditions on shelf-life of ostrich steaks. *Meat Science*, 78, 143-152.
- Forrest, J. C., Aberle, E. D., Hedrick , H.B., Judge , M. D. & Merkel , R. A. (1975) Principles of Meat Science. W. H. Freeman and Company.
- Gatica, J.A.; Pita, V.A. & Lobo N. de C. (2009) Simulación del depósito de escarcha en superficies frías. *Información Tecnológica*, 20 (2),113-126.
- Gáscue, B & Figueroa, A. (2003). Caracterización de polietilenos obtenidos a partir de diferentes sistemas catalíticos de coordinación. *Revista Lationamericana de Metalurgia y materiales*. ISSN, 23.
- Genot, C. (2016). Congelación y calidad de la carne. Editorial Acribia, Zaragoza. Food Packaging: Principios y práctica. CRC press.
- Goswami, T.K. (2010). Role of cryogenics in food processing and preservation. *International Journal of Food Engineering*, 6, 1-29.
- Grigorieva, G., Lagutina, A.S., Nabieva, S., Vasilieva, A.A., Orlovb, O.I., Mukhamedievab, L.N., Pakhomovab, A.A.& Rodinc, A.V. (2019). Atmosphere composition control during long-duration space missions. *Acta Astronautica*. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2019.03.043>.
- Gutierrez, J. (2003). Carnes y derivados. En: Astiasaran, I.; Martínez, J., Alimentos. Composición y Propiedades. Madrid: Mc Graw Hill-Interamericana.

- Hamm, R. 1960. Biochemistry of meat hidrattation. *Adv. Food Res*, 10, 355-365.
- Hartel, R. (2001). *Cristalización en alimentos*. Aspen Publishers , Gaithersburg, Maryland.
- Hermes, C. J. L., Piucco, R.O., Barbosa, J. & Melo, C. (2008). A study of frost growth and densification on flat surfaces. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 33, 371-379.
- Inca, F., Quiroz, I. & Aldás, M. (2016). Recuperación de Policloruro de Vinilo (PVC) a Partir de Tarjetas de Identificación para la Obtención de Materiales Plásticos. Escuela Politécnica Nacional. Vol-37.
- Kandula, M. (2011). Frost growth and densification in laminar flow over flat surfaces. *International Journal of Heat Mass Transf*, 54, 3719-3731.
- Kiani, H. & Sun, D-W. (2011). Water crystallization and its importance to freezing of foodes: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 22, 407-426.
- Kim K.H., Ko, H., Kim K., Kim Y. & Cho, K.J. (2009). Analysis of heat transfer and frost layer formation on a cryogenic tank wall exposed to the humid atmospheric air. *Applied Thermal Engineering*, 2072-2079.
- Laguerre, O., & Flick, D. (2007). Frost formation on frozen products preserved in domestic freezers. *Journal of Food Engineering*, 79, 124-136.
- Lawrie, R.A. & Ledward D.A. (2006) *The storage and preservation of meat: I temperature control (7th ed.)*, Woodhead Publishing, 189-234
- Lee, J., Kim, J., Rip, D. & Kim, K. (2018). Modeling of frost layer growth considering frost porosity. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 126, 980–988.
- Leoni, A., Mondot, M., Durier, F., Revellin, R. & Haberschill, P. (2017). Frost formation and development on flat plate: Experimental investigation and comparison to predictive methods. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 88, 220-233.
- Leygonie, C., Britz, T & Hoffman, L.C. (2012). Impact of freezing and thawing on the quality of meat: Review. *Meat Science*, 91, 93-98.
- Losio,S., Tritto, I., Boggioni, L., Mancini, G., Luciano, G., Tofani, L., Viglianisi, C., Menichetti, S., Sacchi, M.C. & Stagnaro, P. (2017). Fully consistent terpolymeric non-releasing antioxidant additives for long lasting polyolefin packaging materials. *Polymer Degradation and Stability*, 144, 167-175.
- Lüer, A. & Beer, H. (2000). Frost deposition in a parallel plate channel under laminar flow conditions. *International Journal Thermal Science*, 39, 85–95.
- Mannapperuma, J.D., y Singh, R.P. (1987). Thawing of frozen foods in humid air. *International Journal of Refrigeration*, 173-186.
- Medic, H., Djurkin, I., Pleadinc, J., Kozacinskid, L. & Njarid,B. (2018). The impact of frozen storage duration on physical, chemical and microbiological properties of pork. *Meat Science*, 140, 119–127.

- Meléndez P.R., Arjona R.J.L., Velazquez C.R., Méndez, A.A., Vázquez, D.A. (2011). On the Thermal Properties of Frozen, Refrozen and Freeze Drying Porcine Longissimus dorsi. *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 10, 2956-2960.
- Meléndez, P.R., Rosas, M.E., Mercado, M.C., Velázquez, C.R. & Arjona, R. J.L. (2011). Comparison of melting frost layers after 2 frozen methods in pork cuts (longissimus dorsi). *Procedia Food Science*, 1, 363-369.
- Mondragón C. P. (2017). Espectroscopia de Infrarrojo para todos...y 51 espectros de alimentos consumidos en México. Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, A.C. Unidad de Tecnología Alimentaria, Zapopan, Jalisco.
- Navid, P., Niroomand, S. & Simonson, C. (2018). An analytical model for predicting frosting limit in membranes. *International Journal of Refrigeration*, 99, 316-326.
- Nompumelelo S, N., Thandeka N. M., Gouwsa, P. & Hoffman, L.C. (2018). The influence of normal and high ultimate muscle pH on the microbiology and colour stability of previously frozen black wildebeest (*Connochaetes gnou*). *Meat Science*, 135, 14-19.
- Norma Oficial Mexicana NOM-194-SSA1-2004, Productos y servicios. Especificaciones sanitarias en los establecimientos dedicados al sacrificio y faenado de animales para abasto, almacenamiento, transporte y expendio. Especificaciones sanitarias de productos.
- Orrego, C. (2003). Procesamiento térmico de alimentos. Congelación. Centro de publicaciones. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.
- Ozturk, K.O. & Singh, P.T. (2018). Water transport in starchy foods: Experimental and mathematical aspects. *Trends in Food Science & Technology*, 78, 11-24.
- Pandiyaraja, K.N., Ramkumara, M.C., Arun, A., Padmanabhana, P.V.A. & Pichumanib, M. (2018). Evaluation of surface properties of low density polyethylene (LDPE) films tailored by atmospheric pressure non-thermal plasma (APNTP) assisted copolymerization and immobilization of chitosan for improvement of antifouling properties. *Materials Science & Engineering*, 94, 150–160.
- Paulino S, E. (2005). Manual de Espectroscopia, Fundamentos y resolución de Espectros de Ultravioleta-Visible e Infrarrojo. México: Tesis de Licenciatura. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Pauwels, F. (2004). New aspects of the suspension polymerization of vinyl chloride in relation to the low thermal stability of poly(vinyl chloride). *Applied and interdisciplinary sciences*. University of Groningen. No 73.
- Pérez, D. & Andujar, G. (2000). Cambios de coloración en productos cárnicos. Instituto de Investigación para la Industria Alimenticia.
- Price, C. J. (1997). Take some solid steps to improve crystallization. *Chemical Engineering Progress*.

- Quintana P. J. (2007). Análisis y diseño de empaques flexibles, laminados para envasar alimentos. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la producción. Ecuador.
- Qu K, Komori S & Jiang Y. (2006). Local variation of frost layer thickness and morphology. *International Journal of Thermal Sciences*, 45, 116-123.
- Rafati.N.M., Fauchoux, F., Besant, R. & Simonson, R. (2014). A review of frosting in air-to-air energy exchangers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 538–554.
- Robertson, GL. (2013). Deteriorative reactions in food. In: Food packaging. Principles and practice. 3rd ed. Boca Raton (FL): CRC Press, 293-328.
- Schultz, J. (2001). "Polymer cristalization". The development of crystalline order in thermoplastic polymers, American Chemical Society, EUA, 21-30.
- Song M. & Dang, C. (2018). Review on the measurement and calculation of frost characteristics. *International Journal of Heat and Mass Transfer* .124, 586–614.
- Tang J., Faustman C. & Hoagland T.A. (2004). Krzywicki revisited: Equations for spectrophotometric determination of myoglobin redox forms in aqueous meat extracts. *Journal of Food Science*, 69 (9), 717-720.
- Thomas, S., Wilson, W., Kumar, A.S. & Soney, C. (2017). Transport Properties of Polymeric Membranes. Elsevier. Bookaid International. 671 pp.
- Trejo, V., Aragón, N. & Miranda, P. (2001). Estimación de la permeabilidad al vapor de agua en películas a base de quitosán. *Revista de la Sociedad Química de México*, Vol. 45, 1-5.
- Urquiola, A.; Alvarez, G & Flick, D. (2017). Frost formation modeling during the storage of frozen vegetables exposed to temperature fluctuations. *Journal of Food Engineering*, 214, 16-28.
- Wasowicz, A., Gramza, M., Hes, H.H., Jeleń, J., Korczak, M., Malecka, R. & Zawirska Wojtasiak. (2004). Oxidation of lipids in food. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 13, 87-100.