



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR
D'ENGINYERIA AGRONÒMICA I DEL
MEDI NATURAL

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

**ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA
AGRONÒMICA I DEL MEDI NATURAL**



**OBTENCIÓN DE LAS ISOTERMAS DE SORCIÓN DE
POLLO A TEMPERATURAS DE CONGELACIÓN**

GRADO EN INGENIERÍA AGROALIMENTARIA Y DEL MEDIO RURAL

TRABAJO FIN DE GRADO

ALUMNO: Jesús Deusa Alonso

TUTOR/A: Dra. Marta Castro Giráldez

Dr. Pedro José Fito Suñer

DIR. EXPERIMENTAL: Juan Angel Tomás Egea

Curso Académico: 2018/2019

Valencia

Septiembre de 2019



Nombres y apellidos: Jesús Deusa Alonso

Título del TFG: OBTENCIÓN DE LAS ISOTERMAS DE SORCIÓN DE POLLO A TEMPERATURAS DE CONGELACIÓN

Lugar de realización: Instituto Universitario de Ingeniería de los Alimentos para el Desarrollo (IuIAD-UPV).

Titulación: Grado en Ingeniería Agroalimentaria y del Medio Rural.

Orientación del grado: Industrias Agrarias y Alimentarias.

Tutor/a: Dra. Marta Castro Giráldez y Dr. Pedro José Fito Suñer.

Director experimental: Juan Angel Tomás Egea.

Fecha lectura:



Resumen

Actualmente, la carne de pollo se ha convertido en un alimento muy consumido debido a que se relaciona con una dieta sana. El desarrollo de productos cárnicos a partir de pollo requiere de distintas operaciones de transformación entre las que se encuentran los procesos de secado. Las isotermas de sorción son una herramienta muy utilizada en el ámbito de la ingeniería de alimentos ya que relaciona la humedad en base seca con la actividad del agua. La manera de obtener las isotermas de sorción requiere de procesos muy largos de equilibrado del producto en distintas atmósferas de distinta humedad relativa (método gravimétrico estático), lo cual resulta tedioso. Otros métodos de obtención de isotermas en alimentos consisten en secar la muestra hasta distintos contenidos de humedad, posterior equilibrado de la muestra en cápsulas bien selladas para la posterior medida de actividad del agua y humedad. En el presente trabajo se ha obtenido la isoterma de sorción de pollo a baja temperatura mediante el desarrollo de un sistema de medida de humedad relativa en una cámara sellada.

Palabras clave: actividad del agua, isoterma de sorción, pollo, modelo de GAB.



Abstract

Currently, chicken meat has become a very consumed food because it is related to a healthy diet. The development of meat products from chicken requires different transformation operations among which are the drying processes. Sorption isotherms are a widely used tool in the field of food engineering since it relates moisture on a dry basis to water activity. The way to obtain the sorption isotherms requires very long processes of balancing the product in different atmospheres of different relative humidity (static gravimetric method), which is tedious. Other methods of obtaining isotherms in food consist of drying the sample to different moisture contents, then balancing the sample in well-sealed capsules for the subsequent measurement of water activity and humidity. In this work the chicken sorption isotherm at low temperature was obtained by developing a relative humidity measurement system in a sealed chamber.

Keywords: water activity, sorption isotherm, chicken, GAB model



Resum

Actualment, la carn de pollastre s'ha convertit en un aliment molt consumit pel fet que es relaciona amb una dieta sana. El desenvolupament de productes carnis a partir de pollastre requereix diferents operacions de transformació entre les quals es troben els processos d'assecat. Les isoterms de sorció són una eina molt utilitzada en l'àmbit de l'enginyeria d'aliments ja que relaciona la humitat en base seca amb l'activitat de l'aigua. La manera d'obtenir les isoterms de sorció requereix processos molt llargs d'equilibrat del producte en diferents atmosferes de diferent humitat relativa (mètode gravimètric estàtic), la qual cosa resulta tediosa. Altres mètodes d'obtenció d'isoterms en aliments consisteixen a assecar la mostra fins a diferents continguts d'humitat, posterior equilibrat de la mostra en càpsules ben segellades per a la posterior mesura d'activitat d'aigua i humitat. En el present treball s'ha obtingut la isoterma de sorció de pollastre a baixa temperatura mitjançant el desenvolupament d'un sistema de mesura d'humitat relativa en una cambra segellada.

Paraules clau: activitat d'aigua, isoterma de sorció, pollastre, model de GAB



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR
D'ENGINYERIA AGRONÒMICA I DEL
MEDI NATURAL

AGRADECIMIENTOS

Gracias a las personas que me han acompañado en este camino por hacer que la realidad supere las expectativas.

Como dijo Ortega y Gasset "Yo soy yo y mis circunstancias." Y estas han sido inmejorables.

«Si quieres que pasen cosas diferentes, deja de hacer siempre lo mismo»

Anónimo



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

**ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR
D'ENGINYERIA AGRONÒMICA I DEL
MEDI NATURAL**



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO.....	1
1.2 TEJIDO MUSCULAR.....	2
1.3 ISOTERMAS.....	3
1.3.1 OTROS MODELOS DE ISOTERMAS.....	5
1.3.1.1 MODELO DE PELEG	6
1.3.1.2 ECUACIÓN DE FERRO-FONTAN	6
1.3.1.3 ECUACIÓN DE LANGMUIR	7
1.3.1.4 ECUACIÓN DE HALSEY MODIFICADA	7
1.3.1.5 ECUACIÓN DE ZDANOVSKII, ROBINSON & STOKES.....	7
1.4 FUNDAMENTOS DE LA IMPRESIÓN 3D	7
1.4.1 MATERIALES DE IMPRESIÓN 3D	8
1.5 TEORÍA DE LA CONGELACIÓN	10
1.5.1 PRINCIPALES MODELOS DE CONGELACIÓN.....	10
1.5.1.1 ROBINSON & STOKES	10
1.5.1.2 FONTAN & CHIRIFE	11
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....	12
2.1 OBJETIVOS	12
2.2 PLAN DE TRABAJO.....	12
3. MATERIALES Y MÉTODOS	13
3.1 MATERIALES	13
3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	13
3.3 IMPRESIÓN 3D	17
4. RESULTADOS	17
4.1 DESARROLLO DEL SISTEMA DE MEDIDA DE a_w A BAJAS T	17
4.2 CALIBRADO	22
4.3 ISOTERMAS DE SORCIÓN DE POLLO	25
5. CONCLUSIONES	30
6. BIBLIOGRAFÍA.....	30



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

**ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR
D'ENGINYERIA AGRONÒMICA I DEL
MEDI NATURAL**



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Actividad del agua de las sales en saturación a distintas temperaturas (Lide,2003). Página 23.

Tabla 2. Actividad del agua de las sales en saturación a bajas temperaturas. Página 24.

Tabla 3. Diferencia de tensión (V) de las sales en saturación a distintas temperaturas obtenida con el equipo desarrollado en el presente trabajo. Página 24.

Tabla 4. Parámetros de GAB para las isotermas de pollo a 25, -3 y -4°C. Página 29.



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del músculo esquelético (Adaptado de Brandebourg, 2013). Página 2.

Figura 2. Organización estructural de las miofibrillas (Adaptado de Castro-Giráldez, 2010). Página 3.

Figura 3. Las tres regiones de una isoterma. Página 4.

Figura 4. Esquema impresora 3D por deposición de material fundido (Molina, 2016). Página 8.

Figura 5. Clasificación de los distintos tipos de biopolímeros. (Adaptado de Bordes et al., 2009). Página 9.

Figura 6: Montaje utilizado para la operación de secado. Página 15.

Figura 7: Diagrama de flujo del plan experimental. Página 16.

Figura 8. a) Proceso de impresión en impresora 3D de la camisa por la que se circula el fluido refrigerante. b) Diseño parte inferior. c) Diseño parte superior. Página 17.

Figura 9. A: Fuente de alimentación del sensor de humedad relativa, B: multímetro, C: Termopar, D: sensor de humedad relativa, E: Montaje electrónico, F: camisa de PLA en el interior de una nevera de poliestireno, G: mangueras por las que circula el fluido refrigerante que proviene del baño, H: baño refrigerante. Página 18.

Figura 10. a) Conexión de la camisa con el baño mediante la manguera en el interior de la nevera de poliestireno. b) Tapadera en detalle. Página 19.

Figura 11. Diseño de la pieza impresa en 3D. Página 20.

Figura 12. Resultado de las piezas impresas con PLA en impresora 3D. Página 21.

Figura 13. Esquema eléctrico del circuito. Página 22.

Figura 14. Actividad del agua del cloruro potásico en función de la temperatura. Página 23.

Figura 15. Relación a_w vs dV (V) para cada temperatura. 0 grados (◆), -4 grados (▲) 4 grados (■), -2 grados (●) y medias de ajuste (●). Página 25.

Figura 16. Función de Fontan y Chirife (1981) ■, y datos de pollo a -4°C (■), y a -3°C (◆). Página 26.

Figura 17. Isotermas de sorción de pollo a distintas temperaturas, donde: ■ (-4 °C), ◆ (-3), ■ (25°C). Página 27.

Figura 18. Isotermas de sorción de pollo a -4°C, donde: ■ datos experimentales, — ajuste de GAB. Página 27.



Figura 19. Isotermas de sorción de pollo a -3°C , donde: \blacklozenge datos experimentales, — ajuste de GAB. Página 28.

Figura 20. Isotermas de sorción de pollo a 25°C , donde: \blacksquare datos experimentales, — ajuste de GAB. Página 28.

Figura 21. Humedad de la capa monomolecular para muestras de pollo obtenida del ajuste de GAB con respecto a la temperatura, donde: \blacksquare datos experimentales del presente trabajo, \bullet datos obtenidos de bibliografía para muestras de pollo (Delgado y Sun, 2002). Página 29.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

**ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR
D'ENGINYERIA AGRONÒMICA I DEL
MEDI NATURAL**

1. INTRODUCCIÓN

1.1 JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO

Desde hace años, la industria alimentaria ha sido un sector fundamental de la economía mundial, cuyo peso aumenta cada año. Su importancia se evidencia en el volumen anual de ventas que asciende a 900 mil millones de euros (el 14% del total de la industria) dando cabida a más de 4 millones de trabajadores (FAO, 2012). En España, a pesar de que el consumo de carne durante 2018 retrocedió un 2,6%, alcanzando los 2.114,78 millones de kg (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 2019), las previsiones auguran que la producción mundial de pollo aumentará de manera notable debido a su bajo precio y su elevado valor nutricional comparado con las carnes de vacuno y porcino (Traffano-Schiffo et al., 2017).

En cuanto a su composición química, el componente mayoritario del músculo esquelético es el agua, tomando un valor mensurable entre 65-80% en músculo post-mortem (Pearce et al., 2011). Su función es de vital importancia ya que, in vivo, el agua es la encargada de la regulación térmica del organismo, actúa como medio de numerosos procesos celulares, además de transportar nutrientes dentro de las células, entre ellas y el músculo y el sistema vascular (Huff-Lonergan, 2010).

La reducción de la vida útil de los productos alimenticios se debe, principalmente, al crecimiento de microorganismos y a reacciones químicas, tanto enzimáticas como no enzimáticas. Está ampliamente aceptado que el crecimiento microbiano puede ser drásticamente reducido disminuyendo la actividad del agua (Salvadori, 1994).

Mediante la congelación se reduce la cantidad de agua no adsorbida disponible y, por tanto, no puede intervenir como vehículo de reacciones químicas y bioquímicas ni favorecer el crecimiento microbiológico (Barreiro y Sandoval, 2006).

Por este motivo, la congelación es uno de los métodos de conservación más importantes para la carne y los productos cárnicos, ya que, en comparación con otros métodos, produce una pérdida mínima de calidad durante el almacenamiento a largo plazo. (Sebranek, 1982). Los principales defectos de calidad de la carne descongelada se hacen visibles en forma de pérdida de agua durante el proceso, aceleración de la oxidación de lípidos y proteínas, decoloración y, ocasionalmente, la textura puede verse afectada como consecuencia de la pérdida excesiva de agua mencionada anteriormente (Leygonie et al., 2012).

Las isotermas describen la relación termodinámica entre la actividad del agua y el contenido en humedad de un producto alimenticio en el equilibrio a temperatura y presión constante. El conocimiento y comprensión de las isotermas es tremendamente importante en ingeniería de alimentos para el diseño y optimización de equipos de secado, diseño de envases, predicción de calidad, estabilidad y vida útil y para conocer las variaciones de humedad que puedan ocurrir durante el almacenamiento (Andrade et al., 2011). Por este motivo, las isotermas son herramientas que nos permiten conocer mejor el producto y optimizar sus procesos de conservación basados en la reducción de la actividad del agua.

1.2 TEJIDO MUSCULAR

Podemos encontrar tres tipos diferentes de músculo: el músculo estriado o cardíaco, el músculo estriado voluntario o músculo esquelético formado por fibras y el músculo que compone las vísceras y vasos sanguíneos denominado músculo liso. (Larrea et al., 2003).

Las fibras musculares son células largas, estrechas y multinucleadas que están rodeadas por una membrana plasmática eléctricamente excitable, llamada sarcolema, situada debajo de una capa de tejido conectivo denominado endomisio (Ponce-Alquicira, 2006), constituido fundamentalmente por colágeno. Las fibras, como se muestra en la Figura 1, se agrupan formando haces que se unen para formar el músculo. El perimisio es la capa de tejido conjuntivo que rodea cada haz de fibras y el epimisio es otra capa gruesa del mismo tejido que envuelve al conjunto de haces. En los extremos del músculo, el epimisio finaliza en tendones que se unen al esqueleto (Larrea et al., 2003).

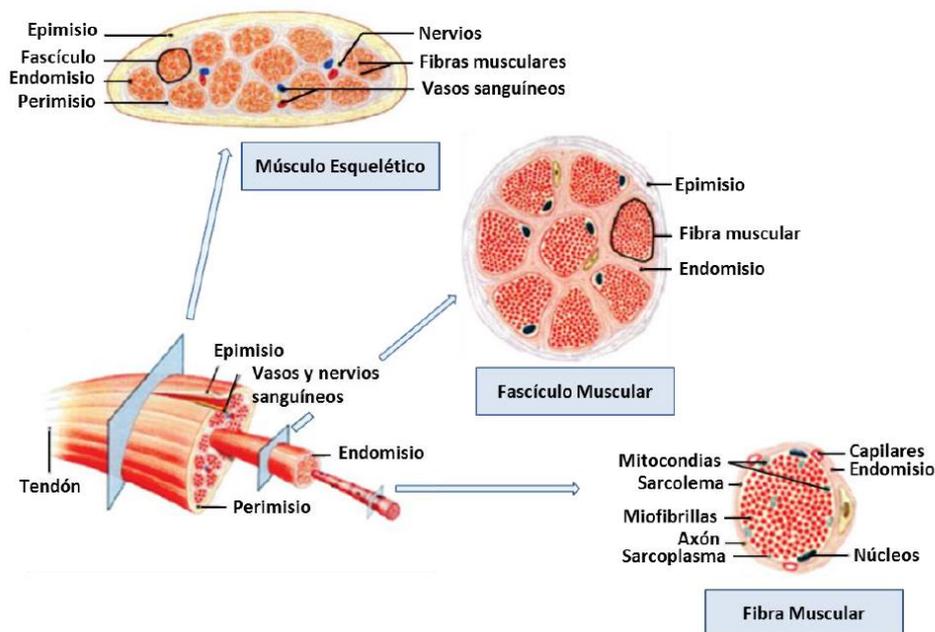


Figura 1. Estructura del músculo esquelético (Adaptado de Brandebourg, 2013)

Tal y como se muestra en la Figura 2, el interior de la fibra contiene las miofibrillas (1 y 2 μm de diámetro) cuya unidad básica es una estructura repetitiva denominada sarcómero (Brandebourg, 2013) que, ordenados longitudinalmente, conforman el aparato contráctil y son responsables del carácter estriado del músculo (Larrea et al., 2003). A su vez, cada uno de ellos está comprendido por haces adyacentes de actina y miosina y se encuentra delimitado en cada extremo por las llamadas líneas Z (Brandebourg, 2013).

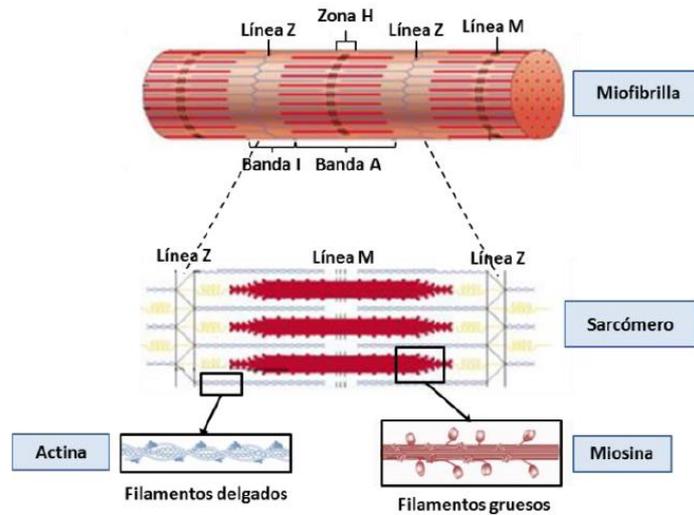


Figura 2. Organización estructural de las miofibrillas (Adaptado de Castro-Giráldez, 2010).

En la región central de la banda A, entre las terminaciones de los filamentos opuestos de actina (de cada mitad del sarcómero), existe un área denominada zona H, la cual es algo menos densa que el resto, ya que solo posee filamentos de miosina. Además, una banda densa y estrecha, denominada línea M, divide el centro de la banda A (Forrest et al., 1979).

1.3 ISOTERMAS

El agua es un componente muy importante en los productos alimenticios. Ésta contribuye a la estructura y la textura de dichos alimentos y sus interacciones con otros componentes determinan el tiempo máximo de almacenamiento en condiciones estables. El estado del agua en los alimentos y el grado según el cual interactúa con los componentes del mismo vienen definidos por el potencial químico descrito según la siguiente ecuación (Ec.1.1.) (Demirel, 2002):

$$dG = -SdT + VdP + Fdl + \psi de + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{Ec.1.1.})$$

Donde Sdt corresponde al término térmico y está directamente relacionado con los flujos de calor, VdP y Fdl son las energías mecánicas relacionadas con los cambios estructurales, concretamente VdP corresponde a la variación de presión y Fdl a la fuerza de elongación, finalmente ψde representa el efecto del campo eléctrico inducido por los iones disueltos. El término $\sum \mu_i dn_i$ es la adición de potenciales químicos de todos los componentes considerados en el sistema, considerando constantes P, T y la concentración molar del resto de componentes.

A pesar de esto, la determinación de agua presente en el alimento, independientemente de la precisión del método analítico, no aporta suficiente información como para conocer la estabilidad de los productos alimenticios. La actividad del agua aporta una información complementaria en referencia a la cantidad de agua susceptible de llevar a cabo reacciones de degradación (Mathlouthi, 2001).

La actividad del agua (a_w) es una variable termodinámica que relaciona la fugacidad del agua en un medio respecto a la fugacidad que tendría en estado puro (Talens, 2015).

La determinación de la actividad del agua lleva años siendo una práctica muy común en los laboratorios de alimentos (Rockland y Nishi, 1980). El interés creciente en el conocimiento de este parámetro reside en su relación con el aumento o descenso de la probabilidad de aparición de microorganismos patógenos (Centers for Disease Control and Prevention, 2016).

A raíz de esto se desarrollan las isotermas de sorción de los alimentos. Dichas isotermas muestran la relación de equilibrio entre el contenido en humedad de los alimentos y la actividad del agua a temperatura y presión constantes (Labuza, 1968; Loncin et al., 1968; Gál, 1975). En el equilibrio, la actividad del agua de un producto está relacionada con la humedad relativa de la atmósfera que lo envuelve según la siguiente ecuación (Ec.1.2.):

$$a_w = \frac{p}{p_0} = \frac{\text{humedad relativa (\%)}}{100} \quad (\text{Ec.1.2.})$$

Donde p es la presión de vapor de agua ejercida por el alimento, p_0 es la presión de vapor de agua pura a temperatura T_0 , que se corresponde con la temperatura de equilibrio del sistema.

Una vez se ha alcanzado el equilibrio, momento en el cual la masa del alimento se mantiene constante sometido a una atmósfera determinada, mediante sorción o desorción, el contenido en agua del alimento en el equilibrio viene determinado en función de la humedad relativa o de la actividad del agua ($a_w = HR/100$). La curva obtenida está compuesta por tres regiones como se muestra en la Figura 3. La región A corresponde a la hidratación de la monocapa donde el agua está unida al producto mediante fuertes enlaces o puentes de hidrógeno (Mathlouthi, 2001).

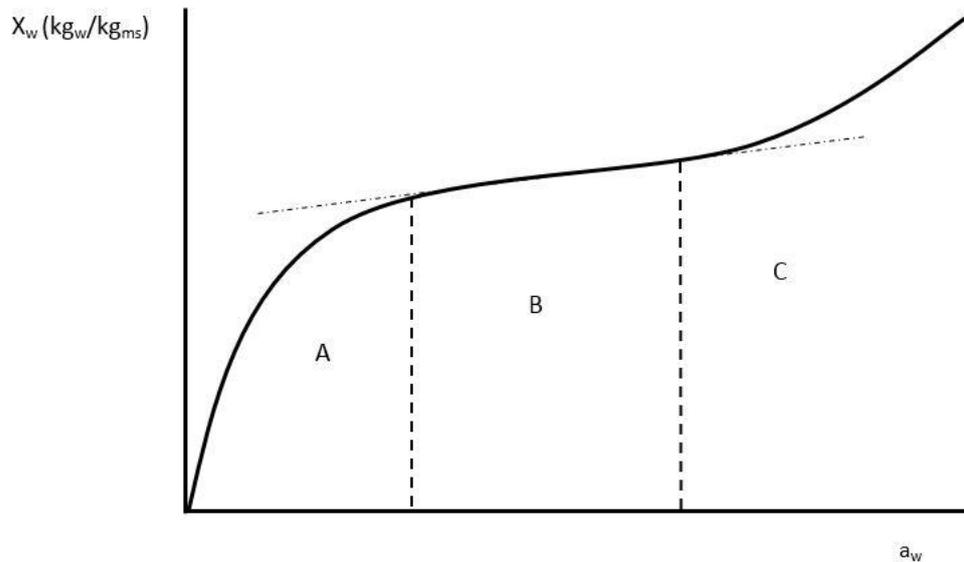


Figura 3. Las tres regiones de una isoterma

La cantidad de agua en la monocapa se determina con el método de BET (Brunauer, Emmet y Teller) (Brunauer et al., 1938). La isoterma de BET viene expresada mediante la ecuación (Ec.1.3):

$$\frac{a_w}{(1-a_w)m} = \frac{1}{m_0c} + \left[\frac{c-1}{m_0c} \right] a_w \quad (\text{Ec.1.3.})$$

Donde a_w es la actividad del agua, m es el contenido en agua en base seca, m_0 es el contenido en agua de la monocapa y c es una constante relacionada con el calor de adsorción. Esta relación es aplicable para $a_w < 0,55$.

A continuación, la región B corresponde a la parte lineal de la isoterma de sorción. El agua es adsorbida como sucesiones de capas (multicapas) de moléculas de hidrógeno enlazadas a la monovalente o atrapadas en el alimento por capilaridad, fuerzas de Van der Waals, etc.

Por último, en la región C las moléculas de agua están mucho menos enlazadas que en las dos anteriores. Esta fracción de agua está disponible para disolver solutos o permitir el crecimiento de moho (Mathlouthi, 2001).

El modelo de adsorción de multicapas desarrollado por Brunauer et al. (1938) tiene la capacidad de ajustarse a las isotermas de sorción hasta actividades de agua de 0,5. La mayoría de las modificaciones realizadas a la ecuación del modelo de BET con el objetivo de extender su aplicabilidad a actividades de agua más altas hacen la ecuación demasiado complicada. Una excepción a lo dicho anteriormente son las modificaciones propuestas por Pickett (1945) y Anderson (1946). Ambas modificaciones fortalecen el sentido físico y se ajustan al modelo. La ecuación de Anderson fue posteriormente derivada cinéticamente por De Boer (1953) y estadísticamente por Guggenheim (1966). La aplicación de la ecuación Guggenheim-Anderson-De Boer (el modelo GAB) se ajusta a las isotermas de alimentos hasta actividades de agua de 0,9 (Boquet et al., 1979; Bizot, 1983; Van den Berg, 1985; Maroulis et al., 1988)

La ecuación de GAB (Ec.1.4.) posee tres parámetros en su ecuación y se describe como (Lomauro et al., 1985):

$$x_w = \frac{x_{w_0} C K a_w}{(1-K a_w + C K a_w)} \quad (\text{Ec.1.4.})$$

Los términos que componen dicha ecuación son x_w que representa la humedad del alimento, x_{w_0} es la humedad de la capa monomolecular, C es la constante de Guggenheim y K es un factor de corrección.

Además de predecir la estabilidad microbiológica y fisicoquímica de los alimentos, el conocimiento de las isotermas tiene una enorme importancia para diseñar procesos relacionados con la concentración y la deshidratación. El punto final de cualquier deshidratación está generalmente determinado por una actividad del agua deseada para el producto final (Iglesias y Chirife, 1982).

1.3.1 OTROS MODELOS DE ISOTERMAS

Se ha intentado en numerosas ocasiones describir el comportamiento de las isotermas de sorción de manera matemática. Mientras algunos modelos han sido derivados de manera teórica basándose en conceptos termodinámicos, otros son una extensión o

modificación de dichos modelos. A continuación, se presentan algunos de los más importantes (Basu et al., 2006).

1.3.1.1 Modelo de Peleg

Peleg (1988) propuso una ecuación (Ec.1.5.) de sorción de dos parámetros y probó su fiabilidad durante adsorción de vapor de agua en leche en polvo, arroz entero y arroz entero a remojo. Esta ecuación es:

$$X_w = X_{w0} \pm \frac{t}{K_1 + K_2 t} \quad (\text{Ec.1.5.})$$

Donde X_w es el contenido en humedad expresado en base seca a tiempo t , X_{w0} es el contenido en humedad inicial expresado en base seca, K_1 es la constante de Peleg y K_2 es la constante capacitiva de Peleg. En la ecuación \pm se convierte en $+$ si el proceso es de absorción o adsorción y $-$ si el proceso es secado o desorción.

La constante de Peleg (K_1) se relaciona con el ratio de desorción cuando $t = t_0$ (Ec.1.6.).

$$\frac{dX_w}{dt} = \pm \frac{1}{K_1} \quad (\text{Ec.1.6.})$$

La constante capacitiva de Peleg (K_2) se relaciona con la máxima o mínima humedad alcanzable cuando $t \rightarrow \infty$. La siguiente ecuación relaciona la humedad en el equilibrio (X_{we}) y K_2 :

$$X_{we} = X_{w0} \pm \frac{1}{K_2} \quad (\text{Ec.1.7.})$$

La linealización de la ecuación 1.7. resulta:

$$\frac{t}{X_w - X_{w0}} = K_1 \pm K_2 t \quad (\text{Ec.1.8})$$

La mayor ventaja de utilizar el modelo de Peleg reside en el ahorro de tiempo que se realiza a la hora de predecir la cinética de sorción de agua de los alimentos incluyendo la humedad de equilibrio (Ec.1.8).

El modelo de Peleg se ha usado para describir procesos de sorción en varios alimentos. Maharaj and Sankat (2000) aplicaron el modelo al estudio de absorción de agua en hojas. Sopade and Kaimur (1999) lo usaron para describir la desorción de agua en almidón de sagú. El modelo de Peleg también se utiliza la absorción de agua de muchos granos almidonados y aceitosos (Abu-Ghannam y McKenna, 1997; Hung et al., 1993; Lopez et al., 1995; Sopade et al., 1994; Sopade y Obekpa, 1990). En estos informes se investigó principalmente el ajuste del modelo por debajo de la temperatura de gelatinización (etapa de acondicionamiento) en lugar de por encima de la temperatura de gelatinización (etapa de cocción) de los granos con almidón (Turhán et al., 2002)

1.3.1.2 Ecuación de Ferro-Fontan

Iglesias y Chirife (1995) recopilaron datos sobre 156 alimentos y documentaron que la ecuación de Ferro-Fontan es una útil herramienta para la descripción matemática de isotermas de alimentos. La ecuación de ferro-Fontán representa de manera precisa la isoterma de sorción en un rango de actividad del agua comprendido entre 0,1-0,9 con tan solo 2-4% de error en el contenido de humedad (Basu et al., 2006).

1.3.1.3 Ecuación de Langmuir

Partiendo de la base de la existencia de capas monomoleculares con lugares de sorción idénticos e independientes, Langmuir (1918) propuso el siguiente modelo de adsorción física:

$$a_w \left(\frac{1}{M} - \frac{1}{M_0} \right) = \frac{1}{CM_0} \quad (\text{Ec.1.9})$$

Donde M_0 es la constante de sorción de la monocapa y C es una constante.

1.3.1.4 Ecuación de Halsey modificada

Halsey (1948) desarrollo una ecuación para describir la condensación de las multicapas, asumiendo que el potencial energético de una molécula varía de manera inversamente proporcional a su distancia respecto a la superficie.

La nueva ecuación de Halsey modificada propuesta:

$$a_w = \exp\left[\frac{-\exp(S+BT)}{M^C}\right] \quad (\text{Ec.1.10.})$$

Iglesias y Chrife (1976) comprobaron que la ecuación de Halsey describe cerca de 220 isotermas de sorción de 69 alimentos diferentes en un rango de actividades de agua de 0,1 a 0,8.

1.3.1.5 Ecuación de Zdanovskii, Robinson & Stokes

La relación ZSR tiene dos cualidades importantes en cálculos prácticos; en primer lugar, solo es necesario conocer datos de las soluciones con un solo soluto para predecir las propiedades de la mezcla, en segundo lugar, las ecuaciones se pueden codificar de manera eficiente para los cálculos a una humedad relativa conocida (Clegg et al., 2003)

1.4 FUNDAMENTOS DE LA IMPRESIÓN 3D

La impresión en 3D es una de las técnicas más versátiles y revolucionarias para crear objetos en 3D con estructuras únicas y diversidad de propiedades (Stansbury y Idacavage, 2016)

La impresión 3D se fundamenta en la creación de objetos tridimensionales a partir de un modelo mediante la unión de materiales capa a capa denominada fabricación aditiva (AM) a través de un software de diseño asistido por ordenador (CAD). La fabricación de piezas ofrece ventajas únicas, como la falta de accesorios o plantillas, la configuración independiente del diseño de la pieza y la capacidad de producir múltiples diseños dentro de una sola compilación (Guo y Leu, 2013).

Actualmente los procesos de fabricación aditiva pueden clasificarse en siete categorías entre las que destacan: la fotopolimerización, fusión de lecho de polvo, laminación, deposición de energía dirigida y el modelado por deposición fundida mediante la extrusión del material (ASTM F2792, 2012).

Entre las diferentes categorías de fabricación aditiva, la impresión por deposición de material fundido ha ganado una tremenda popularidad por la infinidad de aplicaciones en las que se puede utilizar. Desde la educación en ciencia, tecnología, ingeniería y matemáticas, fabricación de prototipos y facilitar la autosuficiencia a la hora de llevar a cabo un proyecto (ASTM F2792, 2012; Bak, 2003; Conner et al 2014; Petrick y Simpson, 2013).

Este método de fabricación aditiva permite dispensar selectivamente la cantidad de material necesario a través de un orificio o extrusor (ASTM F2792,2012) que calienta el material termoplástico, que inicialmente se encuentra en estado sólido almacenado en rollos (Molina, 2016), fundiéndolo y depositándolo en forma de filamento en capas hasta finalizar la pieza mediante el esquema a continuación (Fig.4).

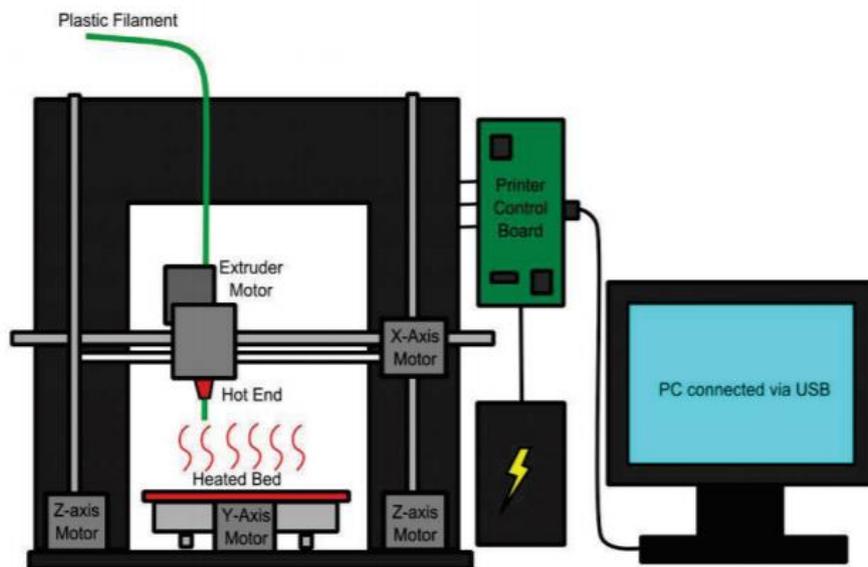


Figura 4. Esquema de una impresora 3D por deposición de material fundido (Molina, 2016).

1.4.1 MATERIALES DE IMPRESIÓN 3D

El uso de biopolímeros en impresión 3D es cada vez más habitual, en un amplio abanico de casos su utilización permite facilitar la creación de herramientas que mejoren los procedimientos que se llevan a cabo (Serra et al., 2013). El término biopolímero es generalmente entendido como polímeros biodegradables a pesar de que no tiene por qué ser así (European standard EN 13432). De este modo, los polímeros que provienen de recursos naturales también son considerados biopolímeros sin que este hecho requiera que sean biodegradables (Armentano et al., 2013). La clasificación de biopolímeros (Fig.5) que actualmente prevalece es la siguiente:

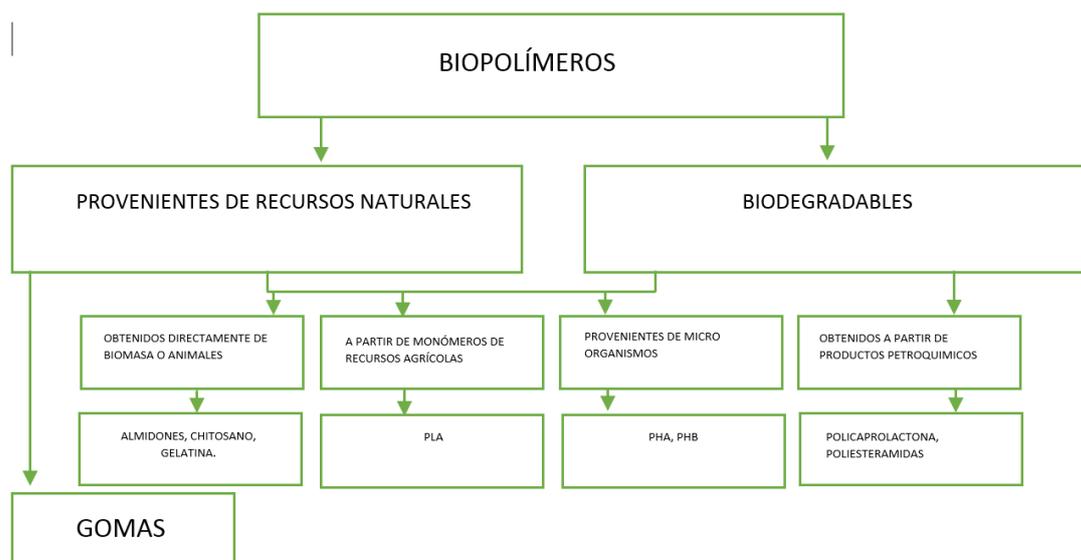


Figura 5. Clasificación de los distintos tipos de biopolímeros. (Adaptado de Bordes et al., 2009)

Uno de los biopolímeros más prometedores con la capacidad de reemplazar a los derivados del petróleo de aplicaciones industriales es el ácido poli láctico o PLA. El PLA es un poliéster termoplástico alifático derivado 100% de recursos renovables como azúcar, patatas, maíz u otros materiales ricos en almidón (Armentano et al., 2013). Cuenta con unas propiedades físicas únicas que lo hacen un material muy útil en múltiples circunstancias (Drumright et al., 2000). Por este y otros motivos es considerado un material de impresión sencillo de utilizar ya que no necesita altas temperaturas de extrusión ni un soporte caliente sobre el que depositarse puesto que no presenta contracción por capas. Por otra parte, presenta también inconvenientes como una baja resistencia mecánica debida a su rigidez y fragilidad, ser higroscópico y por convertirse en un material endeble a partir de 60-70°C.

El ABS o acrilonitrilo butadieno estireno es un termoplástico derivado del petróleo no biodegradable. El ABS cuenta con unas buenas propiedades para el ámbito de la ingeniería. Principalmente podemos destacar su resistencia mecánica a impactos y facilidad de procesado. Cada uno de los componentes que componen este material aporta en mayor o menor medida según la composición del mismo otras propiedades. El acrilonitrilo aporta rigidez, resistencia a químicos y facilidad para el procesado. El butadieno tenacidad a bajas temperaturas y el estireno resistencia mecánica, facilidad de procesado, brillo y dureza. Entre sus inconvenientes se encuentra el precio y la dificultad de impresión, necesitando soportes calefactores que compensen la contracción que se produce al imprimirse (Molina, 2016).

Por último, el nylon presenta buenas propiedades mecánicas lo que acaba derivando en piezas con gran flexibilidad. A esto se le añade una buena resistencia térmica y química. En cuanto a los inconvenientes, es un material difícil de imprimir ya que se contrae durante su deposición.

1.5 TEORIA DE LA CONGELACIÓN

Uno de los métodos más utilizados para alargar la vida útil de la carne y los productos cárnicos sin que se produzcan en ellos pérdidas de calidad al almacenarlos largos periodos de tiempo es la congelación (Soyer et al., 2010). Desde un punto de vista ingenieril, el proceso de congelación es un fenómeno de transferencia de calor en el cual el alimento pierde calor por convección a través de su superficie y por conducción desde su interior (Rahman et al., 2008). El factor más importante que afecta el proceso de congelación es su composición (Jie et al., 2003). El agua determina en gran medida el proceso de congelación ya que es el componente mayoritario y, además, el componente que congela al enfriar el alimento por debajo de 0°C (Singh y Heldman, 2001). Además del agua, las características de los otros componentes del alimento, los sólidos solubles e insolubles y otros factores como el calor específico o la entalpia son determinantes en el proceso (Jie et al., 2003). Además, la disminución de la temperatura ocasiona una reducción de la actividad enzimática y de las reacciones oxidativas, como consecuencia de la formación de cristales de hielo que modifican la disponibilidad del agua y evitan que se favorezcan las reacciones deteriorativas (Singh y Heldman, 2001)

El tiempo y la velocidad de congelación se consideran dos variables determinantes en la calidad final del producto. Una congelación rápida supondrá la formación de cristales pequeños en la estructura del producto y, de esta manera, minimizar el daño a la textura (Welti-Chanes, 2007).

El proceso de reducción de temperatura puede dividirse en tres fases distintas: una prerrefrigeración o fase de enfriamiento en la que el material es enfriado desde su temperatura inicial hasta la temperatura de congelación (T_m), un periodo de cambio de fase que representa la cristalización de la mayor parte del agua y una fase de atemperamiento en la que el producto alcanza la temperatura final del proceso (Castro-Giráldez et al., 2014)

1.5.1 PRINCIPALES MODELOS DE CONGELACIÓN

1.5.1.1 Robinson & Stokes

El método de Robinson & Stokes se basa en conocer la temperatura de congelación de la disolución. Es habitual que en su determinación se coloque la muestra en un recipiente que lleva una camisa por la que circula líquido proveniente de un baño a temperaturas inferiores a 0°C.

Este método nos permite relacionar la a_w y el descenso crioscópico constituyéndose así un método práctico de obtención de la a_w de las disoluciones.

El mayor inconveniente del método radica en sus limitaciones ya que su uso se halla restringido a productos líquidos con a_w superiores a 0,80. En estos casos la exactitud del método es de $\pm 0,002$.

Ecuación de Robinson & Stokes (Ec.1.11):

$$-\log a_w = 0,004207\Delta T_f + 2,1 \cdot 10^{-6}\Delta T_f^2 \quad (\text{Ec.1.11.})$$

Siendo ΔT_f la diferencia de temperatura entre 0°C y la temperatura de congelación del producto.

1.5.1.2 Fontan & Chirife

Se sabe que la medida directa de a_w a altas actividades de agua presenta serias dificultades al utilizar equipos de medida de a_w típicamente usados en el área de la alimentación (Prior et al., 1977) Por esta razón se ha decidido relacionar la actividad del agua de alimentos frescos a partir de valores conocidos de temperatura inicial de congelación a partir de documentos sobre la formación de cristales de hielo en frutas, verduras y carne. Miracco et al., (1981), Chirife et al. (1981) y Rey y Labuza (1981) han concluido que la medida del punto inicial de congelación constituye una medida precisa de altas actividades de agua en sistemas con solutos (Fontan y Chirife, 1982).

La relación entre actividad del agua y punto de congelación (T_m) puede ser expresada de manera certera mediante la siguiente ecuación (Fontan y Chirife, 1981):

$$-\ln a_w = 9,6934 \cdot 10^{-3} T_m + 4,761 \cdot 10^{-6} \cdot T_m^2 \quad (\text{Ec.1.12.})$$

Esta ecuación ha sido aplicada a diversidad de datos de literatura sobre puntos de congelación en frutas, vegetales, carne y otros productos frescos. Esta ecuación proporciona la actividad del agua a la temperatura de congelación y, pero no la temperatura del espacio en el que se encuentra la muestra. Sin embargo, para altas actividades de agua, tales como las consideradas aquí, a_w se asume que es independiente de la temperatura (Fontan y Chirife, 1981).

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2.1 Objetivos

El objetivo general del trabajo es la obtención de las isotermas de sorción de pollo a temperaturas de congelación.

Este objetivo general se subdivide en diferentes objetivos particulares:

- Primer objetivo particular: desarrollo de un equipo que permita realizar las mediciones de actividad del agua a una temperatura controlada e inferior a cero grados.
- Segundo objetivo particular: calibración del equipo con sales en disolución saturada.
- Tercer objetivo particular: empleo del equipo desarrollado para la realización de las medidas de actividad del agua de las muestras de pollo con distintos niveles de secado a temperaturas de congelación.
- Cuarto objetivo particular: obtener las isotermas de sorción de pollo a bajas T.
- Quinto objetivo particular: modelizar dichas isotermas de sorción.

2.2 Plan de trabajo

Para alcanzar los objetivos planteados, se sigue el siguiente plan de trabajo:

- Revisión bibliográfica de las características de la matriz biológica utilizada.
- Revisión bibliográfica de los conceptos termodinámicos relacionados con los cambios de energía que se producen en los procesos a los que se somete la muestra.
- Revisión bibliográfica de los materiales termoplásticos utilizados de manera asidua en impresión 3D. Análisis comparativo.
- Revisión bibliográfica de sales cuya actividad del agua en saturación aportara puntos interesantes de calibración para la obtención de la isoterma.
- Desarrollo de un sistema de medida de actividad del agua a bajas temperaturas mediante impresión 3D con PLA.
- Constatación de la estanqueidad de la camisa impresa en impresora 3D mediante un test de estanqueidad.
- Monitorización del proceso de secado de la muestra. Determinación de propiedades físicas antes y después del mismo.
- Montaje de un sistema electrónico para monitorizar la actividad del agua durante a bajas temperaturas.
- Realización de calibrado del sensor con sales en saturación.
- Realización de las medidas de actividad del agua con el sistema de medida desarrollado de las muestras de pollo con distintos niveles de secado a temperaturas de congelación.
- Tratamiento de datos, interpretación de resultados y modelización.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 MATERIALES

En el experimental se han utilizado pechugas de pollo enteras (*Pectoralis major*) compradas en Mercadona.

Asimismo, se han utilizado sales para calibrar el equipo de medida desarrollado en el presente trabajo. En concreto se ha utilizado carbonato potásico, cloruro de litio, cloruro de magnesio, cloruro de potasio y cloruro de sodio. Todas ellas de la marca Scharlab, perteneciente a la empresa Scharlab, S.L. (Barcelona, España).

3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental se realizó en cuatro etapas:

1. Desarrollo de un sistema de medida para la determinación de la a_w a bajas temperaturas

Se ha desarrollado un sistema de medida de a_w a bajas temperaturas cuya medida consiste en la diferencia de voltaje que se obtiene a partir de un sensor de humedad relativa (Apartado 4,1 de resultados). El sistema se compone de una cámara en la que se haya un sensor de humedad relativa y un sensor de temperatura, una camisa de refrigeración conectada a un baño, un circuito electrónico, una fuente de alimentación para el sensor de humedad relativa y un multímetro. El sensor de humedad utilizado en el experimental es de la marca Honeywell, modelo HIH-4000-003 desarrollado en Minnesota, EE. UU. Este sensor mide la humedad del aire que circula a su alrededor como una diferencia de tensión en Voltios (V).

La idea inicial consistía en medir temperatura y humedad de las muestras dentro de una incubadora. Este procedimiento traía consigo un escollo difícil de salvar, una variación de temperatura en el interior muy elevada del orden de $\pm 5^\circ\text{C}$. Por este motivo se decidió diseñar una camisa por la que circulara un fluido refrigerante y permitiera mantener la temperatura en el interior de la cámara constante y por debajo de 0°C . La camisa se ha diseñado con una técnica de impresión 3D denominada fabricación aditiva con ácido poliláctico o PLA. En el interior de la camisa se diseñó una cámara de medida que permite introducir tanto un sensor de temperatura como de humedad. Además, se ha diseñado una tapadera para la cámara de medida a la que se le instaló un ventilador que permitiese alcanzar rápidamente el equilibrio de humedad relativa en el interior de la cámara de medida. De esta manera se monitoriza con exactitud todo el comportamiento de la muestra en el rango de temperaturas del experimental.

Por una parte, todo el circuito electrónico se instaló sobre una placa de montaje electrónico Protoboard de la marca LAFVIN (Shenzhen, China) con 400 puntos. La diferencia de tensión devuelta por el sensor de humedad relativa, que corresponde con la medida, se visualizaba en un multímetro conectado a éste. El montaje también incluía un sensor de humedad relativa para conocer las condiciones en las que se realizaban las medidas modelo HM01 (Tacklife, USA). Por último, señalar que la corriente se suministraba mediante una fuente de alimentación que asegura un

voltaje de 5 V tal y como marcan las especificaciones del sensor de humedad relativa.

Por otra parte, la camisa se encontraba dentro de una nevera de poliestireno de 25L con medidas exteriores 30x30x54 cm y a su vez conectada mediante dos mangueras plásticas a un baño de fluido refrigerante.

2. Calibración del sistema de medida con sales en saturación.

En primer lugar, se pone en funcionamiento el equipo que permite recircular fluido refrigerante por la camisa. A continuación, se prepararon disoluciones de sales en saturación. El protocolo de saturación consiste en añadir una cantidad de sal e ir vertiendo agua en pequeñas cantidades hasta comprobar la presencia de cristales insolubles en la disolución.

Es imprescindible encontrar sales cuyas actividades de agua cubran todo el espectro de humedades de las muestras objeto de estudio. Estas muestras saturadas se midieron tanto en el Decagon de la marca Aqualab®, modelo serie 3 TE a 25°C (Decagon Devices, Inc., Washington, E.E.U.U) como en el sistema de medida desarrollado para comprobar que el voltaje devuelto por el higrómetro correspondiera con la actividad del agua medida por el Decagon y así corroborar que el sensor de humedad funciona correctamente. Las medidas en el Decagon se repitieron tantas veces fuera necesario hasta que la medida actual y la inmediatamente anterior distaran en un valor inferior a $\pm 0,003$ puesto que es esta la sensibilidad del mismo

El protocolo de medida en el sensor desarrollado consistía en regular la temperatura del baño hasta que se alcanzara en el interior de la camisa una temperatura determinada, tras esperar que el voltaje devuelto por el sensor de humedad se estabilizara, se anotaba el voltaje medido. Se realizaron medidas de voltaje a 25°C, 15°C, 10°C, 4°C, 0°C y -4°C de las diferentes sales.

3. Preparación de muestras de pollo

Se preparan 34 muestras con forma de cubo de 1 cm de arista a partir de una muestra de pechuga de pollo entera que se encontraba en refrigeración. De manera simultánea, se pesaron las muestras recién cortadas en una balanza de precisión (Mettler Toledo, modelo AB304-S)

A continuación, se han establecido 7 tiempos de secado, cada tiempo de secado se realiza por triplicado. El procedimiento de secado consiste en, una vez preparadas todas las muestras, se colocan en una malla de rejilla de material plástico y se identifican mediante adhesivos. Esta malla de rejilla se introduce en un secador (Fig.6). Las muestras se extraen progresivamente acorde a los distintos niveles de deshidratación que comparte cada trío de muestras con un mismo tiempo de secado. Inmediatamente después, se introduce la muestra, al finalizar el secado, en cápsulas de actividad del agua Aqualab®, se recubre con parafilm® y se coloca en el interior de un desecador. Además, se realizan 3 muestras en fresco que no son sometidas a ningún proceso de secado y otras 10 muestras se utilizaron con el

objetivo de caracterizar la materia prima. El diagrama de flujo de todas las operaciones se detalla en la Figura 7.

La operación de secado se realiza a velocidad de aire 1 m/s, controlado mediante un anemómetro TESTO 425 (precisión $\pm 0,03$ m/s), a una temperatura de 45°C, humedad relativa de secado de 30% y humedad relativa del ambiente del 65%. Los tiempos de secado fueron los siguientes: 30 minutos, 90 minutos, 300 minutos, 600 minutos, 1200 minutos, 1440 minutos y 1920 minutos



Figura 6: Montaje utilizado para la operación de secado

A continuación, la muestra se equilibra en un frigorífico a 4°C durante, al menos, 8 horas.

Tras tener todas las muestras estabilizadas, se realiza una medida de actividad del agua y se vuelven a pesar las muestras. La actividad del agua se mide en el Decagon tantas veces sea necesaria para que la media actual y la inmediatamente anterior distaran menos de $\pm 0,003$.

Ulteriormente, tras realizar las medidas de actividad del agua en el Decagon, las muestras se colocan en el interior del sistema de medida de a_w desarrollado y se realiza una medida de temperatura y de diferencia de voltaje tal y como se explica en el siguiente apartado.

El método utilizado para el cálculo de la humedad de las muestras frescas tras equilibrarse es el gravimétrico ISO 1442 (1997). Este método consiste en el secado de la muestra hasta peso constante en estufa a presión atmosférica a 110°C.

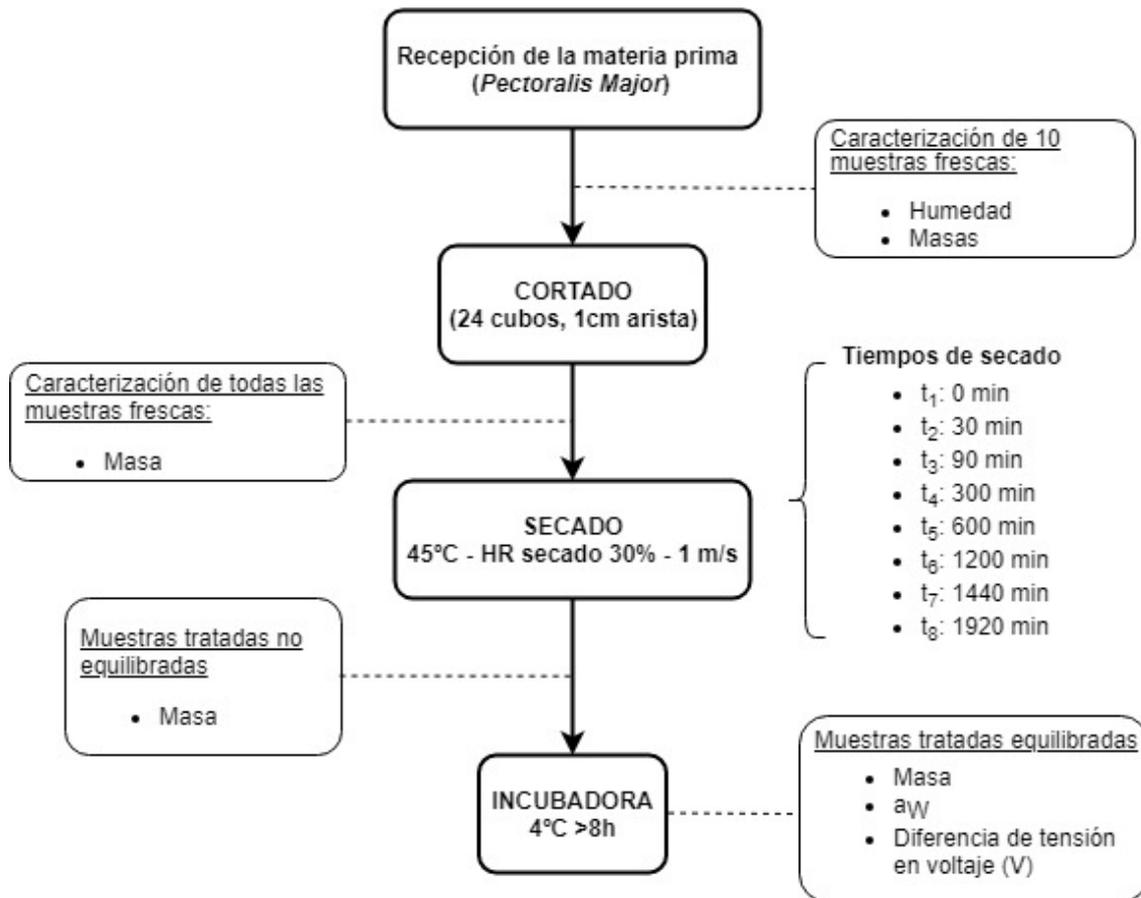


Figura 7: Diagrama de flujo del plan experimental

4. Medida de las muestras de pollo en el sistema de medida desarrollado.

En primer lugar, se conecta la camisa de PLA a un equipo que permite circular un baño refrigerante a través de ella. Las muestras deben mantenerse en refrigeración todo el tiempo que sea posible. Tras preparar el montaje, se extrae del frigorífico la cápsula de actividad del agua Aqualab® que contiene la muestra. A continuación, se pesa la cápsula con la muestra dentro. Tras esto, se introduce la muestra en el interior de la cámara, colocando la pieza en contacto con el sensor de temperatura y se pesa la cápsula de actividad del agua vacía. Debe saberse con certeza que la temperatura medida por el termopar corresponde con la temperatura de la pechuga y no del aire circundante. Tras cerrar la cámara con la tapa, se pone en funcionamiento el ventilador durante 30 segundos. A continuación, se realizan medidas cada medio grado hasta -4°C . El ventilador se pone en funcionamiento cuando el termopar establece que la muestra se encuentra a 0°C , -2°C y -4°C durante 30 segundos. El ventilador instalado en la tapadera no debía estar funcionando durante la toma de medidas puesto que alteraba las medidas de voltaje del sensor por interacciones electromagnéticas de carácter inductivo.

3.3 IMPRESIÓN 3D

Se ha desarrollado, como se aprecia en la Figura 8, una camisa por la que circulará un fluido refrigerante. La camisa se ha impreso mediante impresión 3D con PLA (Shenzhen Eryone Technology Co., China) cuya temperatura de extrusión es 210°C, la temperatura de la cama 70°C, 100% de relleno, velocidad de impresión 40 mm/s y altura de capa de 0,1 mm. El filamento, según las especificaciones del extrusor de la impresora tiene 1,75 mm de diámetro.

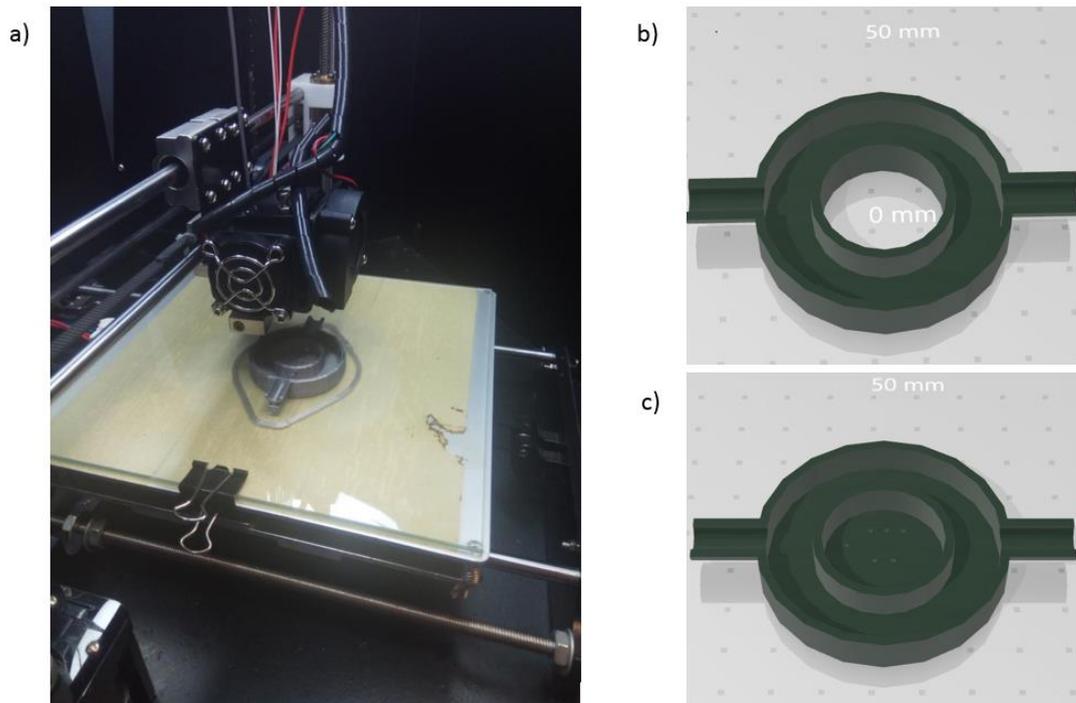


Figura 8. a) Proceso de impresión en impresora 3D de la camisa por la que se circula el fluido refrigerante. b) Diseño parte superior. c) Diseño parte inferior.

4. RESULTADOS

4.1 DESARROLLO DEL SISTEMA DE MEDIDA DE a_w A BAJAS T

Se ha desarrollado por el laboratorio de FoodPhotonics del IULAD un sistema de medida de a_w a bajas temperaturas. El montaje se detalla en la figura 9. El sistema de medida se compone de un sensor de humedad relativa instalado en el interior de la cámara de medida rodeada por la camisa de refrigeración, dicho sensor va conectado a una placa de montaje electrónico protoboard conectada a su vez a una fuente de alimentación del sensor de humedad relativa y a un multímetro. El multímetro registra la diferencia de tensión proveniente del sensor de humedad relativa. Junto a él, en el interior de la cámara de medida, se encuentra un termopar para poder registrar la temperatura de la muestra. La camisa de refrigeración se conecta a un baño de fluido refrigerante para mantener y regular la temperatura. Además, la camisa de refrigeración y la cámara de medida con los sensores de humedad relativa y de temperatura se encuentran dentro

de una nevera de poliestireno. Por último, se registró la humedad relativa ambiente mediante un sensor de humedad relativa.

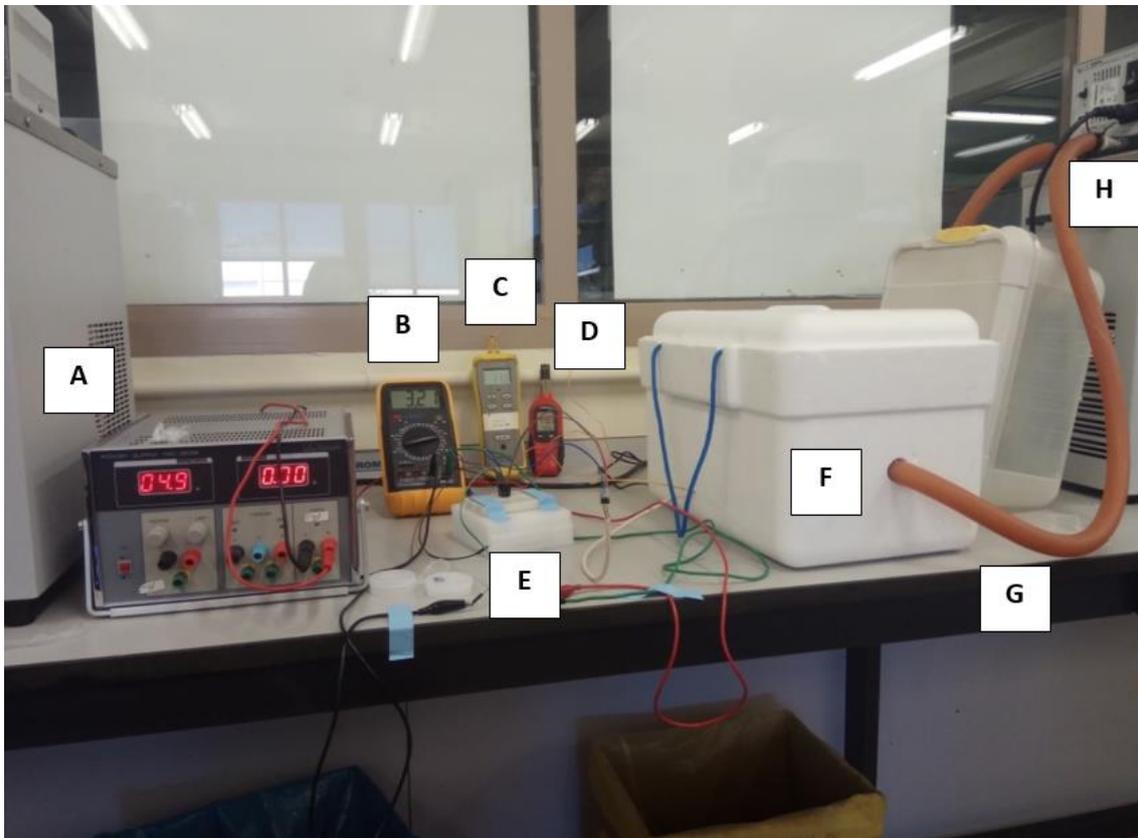


Figura 9. A: Fuente de alimentación del sensor de humedad relativa, B: multímetro, C: Termopar, D: sensor de humedad relativa ambiente, E: Montaje electrónico, F: camisa y cámara de medida de actividad del agua a bajas temperaturas, realizadas en PLA y situadas en el interior de una nevera de poliestireno, G: mangueras por las que circula el fluido refrigerante que proviene del baño, H: baño refrigerante.

En la Figura 10 se muestra el interior de la nevera de poliestireno donde se conecta la camisa de PLA con las mangueras por las que circula el fluido refrigerante

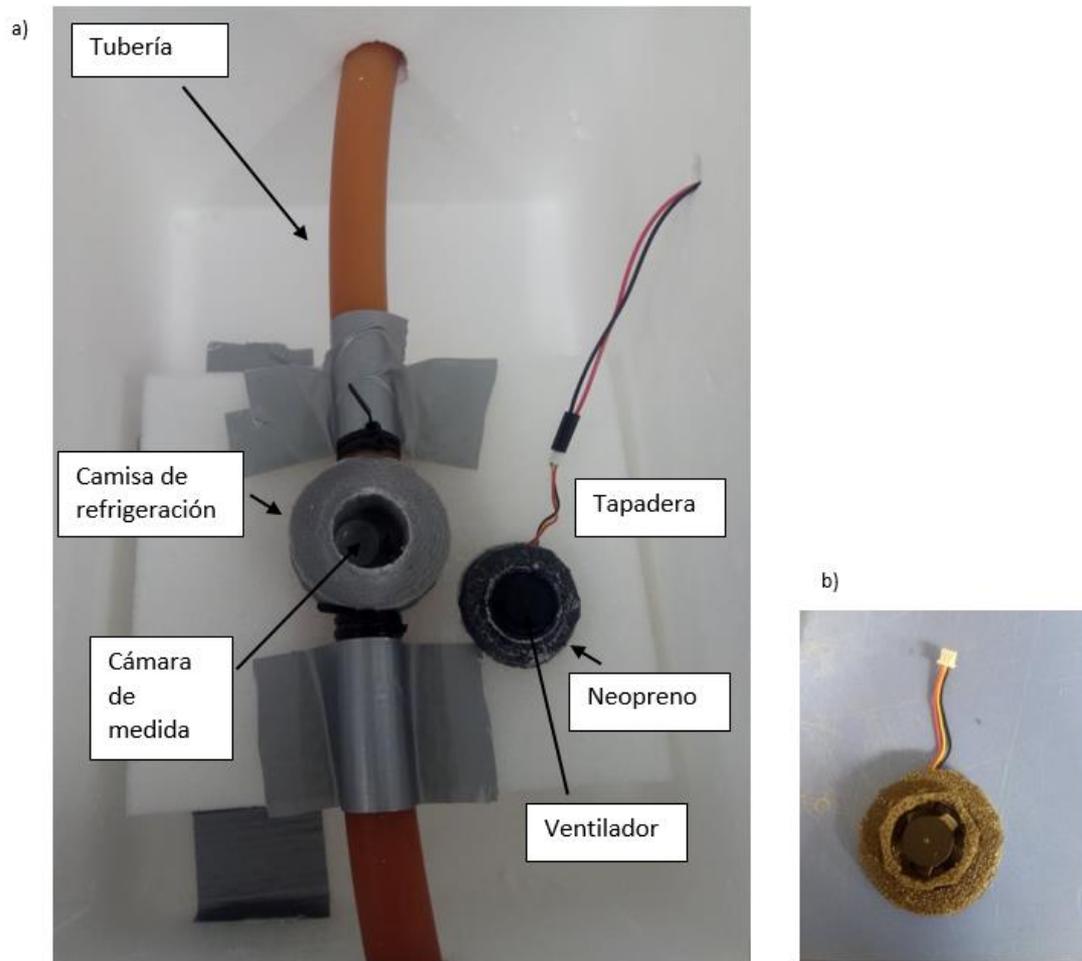


Figura 10. a) Conexión de la camisa con el baño mediante la manguera en el interior de la nevera de poliestireno. b) Tapadera en detalle

En cuanto a la parte no electrónica, cabe destacar, por la dificultad que conlleva, el diseño de la pieza a través de la cual se circula el baño de fluido refrigerante. Las piezas que conforman la cámara donde se va a introducir la muestra y la camisa se han generado por impresión 3D con PLA. También se ha diseñado una tapadera para la cámara con el objetivo de evitar, en la medida de lo posible, que la humedad ambiental afectara a las medidas. A fin de mejorar el cierre, se ha colocado neopreno alrededor del ventilador y una junta tórica. En la Figura 11 se especifican las dimensiones y parámetros con las que se ha diseñado la camisa.

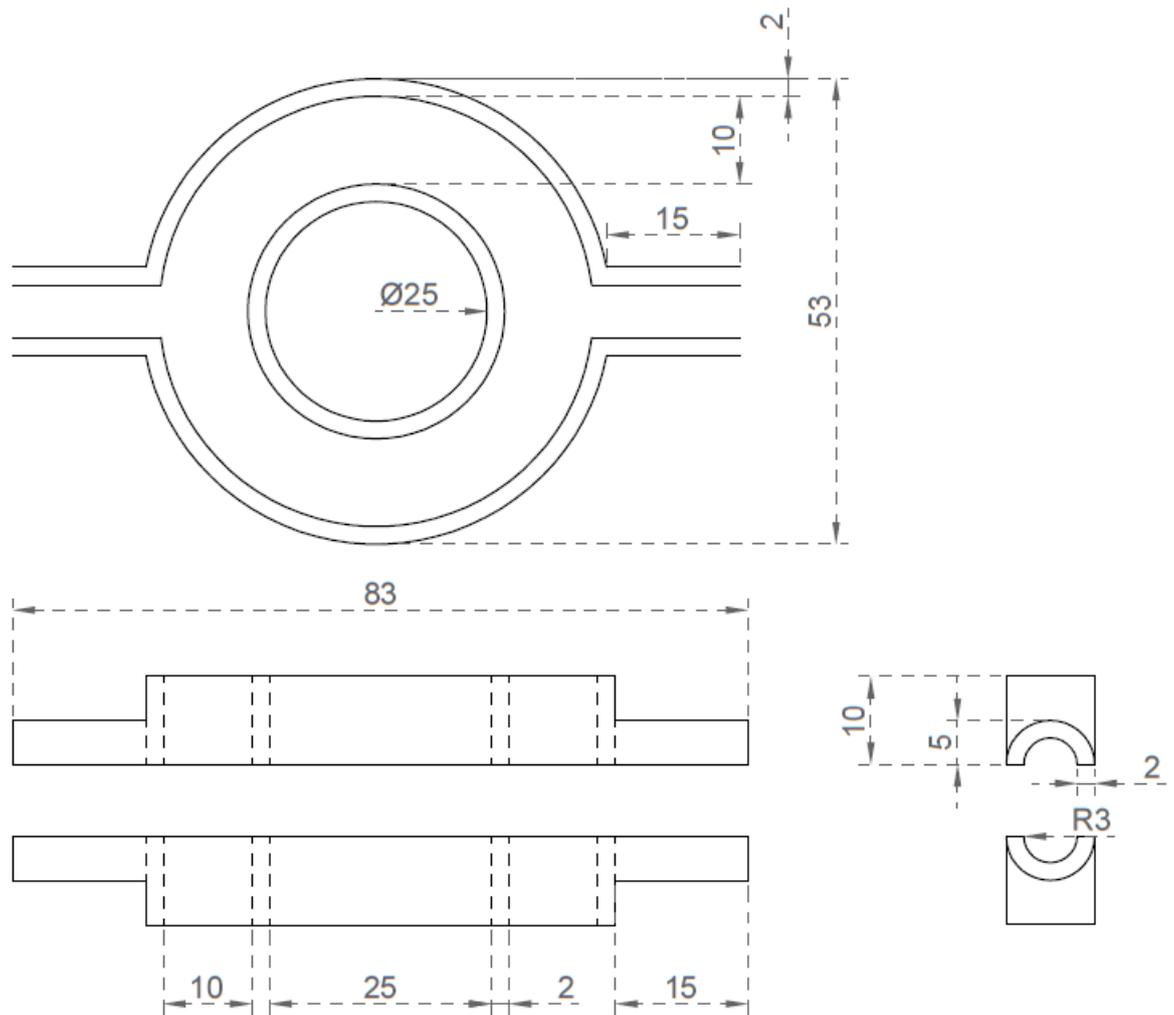


Figura 11. Diseño de la pieza impresa en 3D

El protocolo de diseño de ambas piezas consiste en, en primer lugar, diseñar ambas piezas con un software de diseño 3D en el cual se deben introducir todas las medidas y dimensiones de ambas piezas. Tras determinar el prototipo definitivo el diseño se envía a la impresora 3D (Anet A8). Para fijar todos los parámetros se utilizó el software Repetier-Host cuya función es controlar, calibrar y transmitir los datos de un archivo GCode para que sean replicados por la impresora 3D.

El último paso consiste en cortar el modelo en capas, mediante la herramienta Slic3c, y de esta manera generar las trayectorias que debe seguir la impresora además de calcular la cantidad de material que debe ser extrusionado para la correcta realización de la pieza. El resultado de la impresión de las piezas se puede observar en la Figura 12.



Figura 12. Resultado de las piezas impresas con PLA en impresora 3D

En la parte inferior de la cámara se han diseñado unos orificios por los que se introduce un termopar HIBOK14 con precisión de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ y un sensor de humedad Honeywell HIH-4000-003 series. También, con una amoladora se lijaron las piezas para mejorar los acabados y posibles imperfecciones o rugosidades.

La unión de las piezas que conforman la camisa se realizó con resina epoxi de la marca KITCARBONO composites. También se barnizó la pieza con PVC-75 de la marca Collak.

A la pieza, una vez bien pegada y barnizada, se le realizó una prueba de estanqueidad para asegurar que durante el paso del baño no hubiera fugas en la camisa. Este procedimiento consiste en conectar la camisa a un equipo que permite recircular agua a distintas velocidades simulando el paso del fluido refrigerante. Por último, para que la llegada al equilibrio de la muestra y el aire que circula dentro de la cámara fuera más rápido, se instaló en la tapa un ventilador al que se le colocó una junta tórica y neopreno para mejorar el cierre de la cámara.

Una vez que se constató con seguridad que la camisa estaba preparada para ser sometida al proceso experimental se conectó, por una parte, al baño que permite variar la temperatura de la muestra mediante el paso de un fluido refrigerante a distintas temperaturas que circula por el interior de unas tuberías plásticas en el interior de la nevera de poliestireno como, por otra parte, al circuito electrónico por los sensores instalados en su interior.

En primer lugar, el voltaje suministrado al circuito proviene de una fuente de alimentación regulable que asegura que la tensión que circula por el circuito no varía de 5V. Cualquier sobretensión puede alterar las medidas del sensor de humedad instalado dentro de la cámara o incluso quemar el circuito interno. La fuente de alimentación se conecta a la placa de puntos mediante cables puente conectados entre sí gracias a pinzas cocodrilo. La placa de montaje electrónico protoboard se encarga de conectar eléctricamente los diferentes componentes electrónicos conectados a ella. De la placa de puntos salen tres cables puente, que se conectan directamente al sensor de

humedad instalado dentro de la camisa. El sistema electrónico se detalla en la Figura 13.

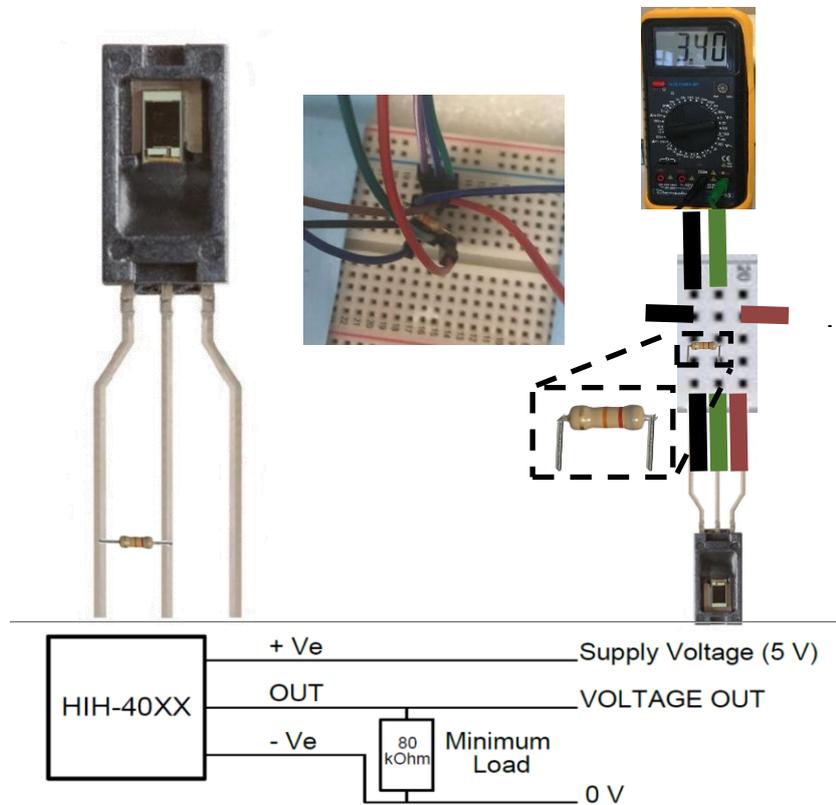


Figura 13. Esquema eléctrico del circuito

4.2. CALIBRADO

Es habitual que en experimentales en los que se requiere calibrar equipos se utilicen sales en saturación. Las sales se definen como un compuesto químico formado por cationes enlazados a aniones mediante un enlace iónico. Estos compuestos en disolución acuosa saturada siempre poseen la misma a_w a la misma temperatura, por lo tanto, atendiendo a la definición de calibración, como proceso que consiste en comparar los valores obtenidos por un instrumento de medición con la medida correspondiente de un patrón de referencia, una muestra saturada de una sal siempre se comportará de la misma manera bajo las mismas condiciones, lo que las convierte en un método eficaz de calibración.

Para realizar la calibración del equipo se han seleccionado sales que en disolución saturada cubrieran todo el espectro de a_w necesarias para realizar la isoterma de sorción de pollo. Para cumplir este objetivo se ha utilizado carbonato potásico, cloruro de litio, cloruro de magnesio, cloruro de potasio y cloruro de sodio. Las actividades de agua de las sales mencionadas anteriormente fueron encontradas en bibliografía (Lide,2003).

Tabla 1. Actividad del agua de las sales en saturación a distintas temperaturas (Lide,2003)

SALES	TEMPERATURA (°C)							
	40	35	30	25	20	15	10	4
BaCl ₂	0,87	0,895	0,89	0,903	0,91	0,91	0,93	0,93
KCl	0,823	0,83	0,836	0,843	0,8511	0,859	0,868	0,877
LiCl	0,112	0,113	0,113	0,113	0,113	0,113	0,113	0,113
NaCl	0,747	0,749	0,7509	0,753	0,7547	0,756	0,757	0,757
K ₂ CO ₃			0,432	0,432	0,431		0,431	0,431
MgCl ₂			0,3244		0,3307			0,336

A partir de los datos de actividad del agua obtenidos de bibliografía (Tabla 1), se realizaron ajustes de la a_w en función de la temperatura, tal y como se muestra en la figura 14 para el cloruro potásico a modo de ejemplo. A partir de esos ajustes realizados para cada una de las sales, se pudo obtener, para cualquier temperatura, el valor de actividad del agua de la sal. De este modo, se construyó la tabla 2, en la que se muestran los valores de a_w para las sales a temperaturas de 4, 0, -2 y -4 °C.

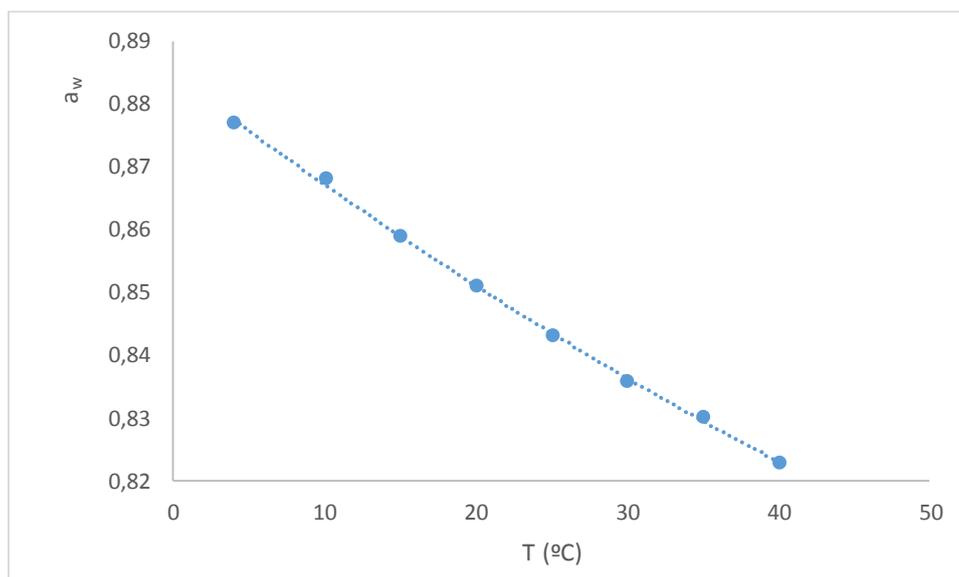


Figura 14. Actividad del agua del cloruro potásico en función de la temperatura.

Tabla 2. Actividad del agua de las sales en saturación a bajas temperaturas.

	TEMPERATURA			
	4	0	-2	-4
KCl	0,876	0,882	0,885	0,888
NaCl	0,757	0,757	0,758	0,757
K ₂ CO ₃	0,431	0,431	0,431	0,43
MgCl ₂	0,336	0,336	0,336	0,336
LiCl	0,113	0,112	0,112	0,112

Las mismas sales fueron medidas con el sistema de medida desarrollado en el presente trabajo, obteniéndose los valores de diferencia de tensión que se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Diferencia de tensión (V) de las sales en saturación a distintas temperaturas obtenida con el equipo desarrollado en el presente trabajo.

	TEMPERATURA			
	4	0	-2	-4
KCl	3,01	3	2,95	2,92
NaCl	2,89	2,89	2,88	2,88
K ₂ CO ₃	2,68	2,69	2,69	2,68
MgCl ₂	2,65	2,65	2,64	2,63
LiCl	2,49	2,54	2,54	2,54

Si se relaciona la diferencia de tensión (Tabla 3) con la actividad del agua (Tabla 2), es posible obtener una curva de calibración (Figura 15). En dicha figura se puede observar que la relación actividad del agua con la diferencia de tensión es independiente de la temperatura de medida. Por lo tanto, gracias a esta calibración con sales previa a la medida de las muestras ya podemos deducir con seguridad, a partir de la diferencia de tensión medida por el sistema de medida desarrollado, la actividad del agua del pollo a bajas temperaturas.

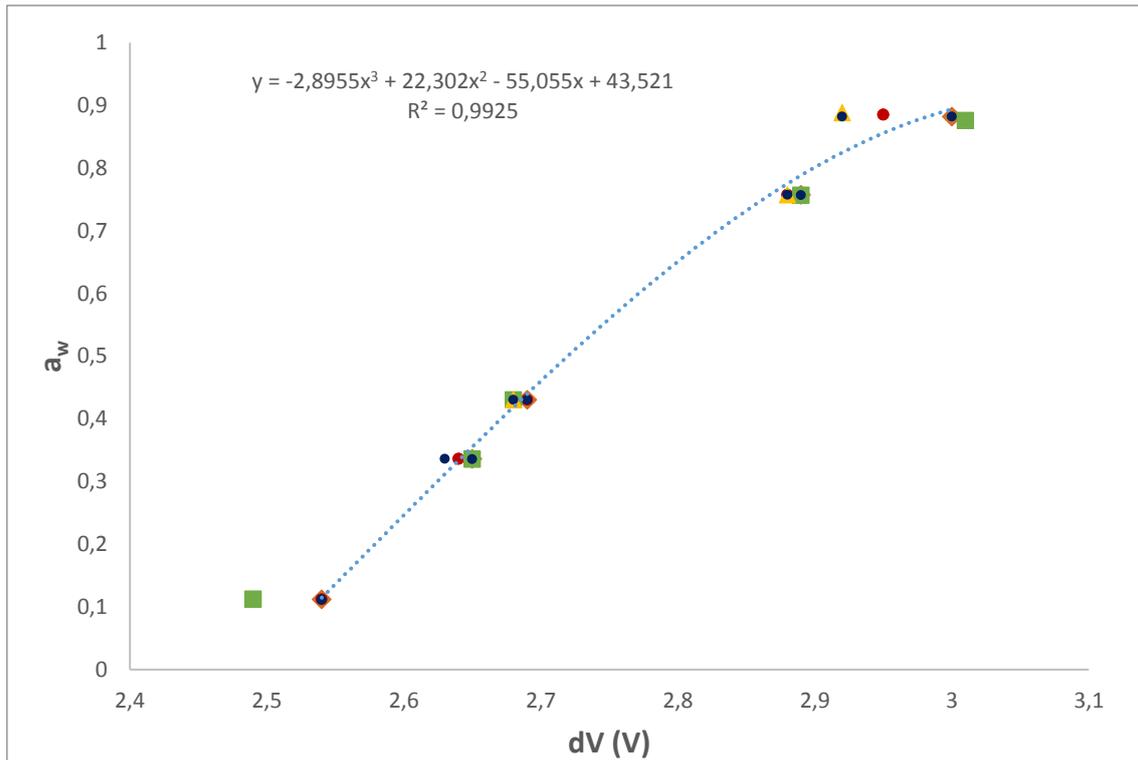


Figura 15. Relación a_w vs dV (V) para cada temperatura. 0 grados (▲), -4 grados (▲) 4 grados (■), -2 grados (●) y medias de ajuste (●).

4.3 ISOTERMAS DE SORCIÓN DE POLLO

Al trabajar en el entorno del inicio de la temperatura de congelación es necesario identificar que muestras de las estudiadas han comenzado el proceso de congelación. En la figura 16, se muestra la relación entre la temperatura de las muestras y su actividad del agua y la función de Fontan y Chirife (1981) donde se muestran las temperaturas de congelación para cada a_w . Como es posible observar en la figura, y debido a que las a_w de las muestras no son muy altas, todas las muestras se mantienen por encima de la temperatura de congelación. Por esta razón, durante el análisis de los datos medidos no se ha tenido en cuenta la formación de cristales de hielo.

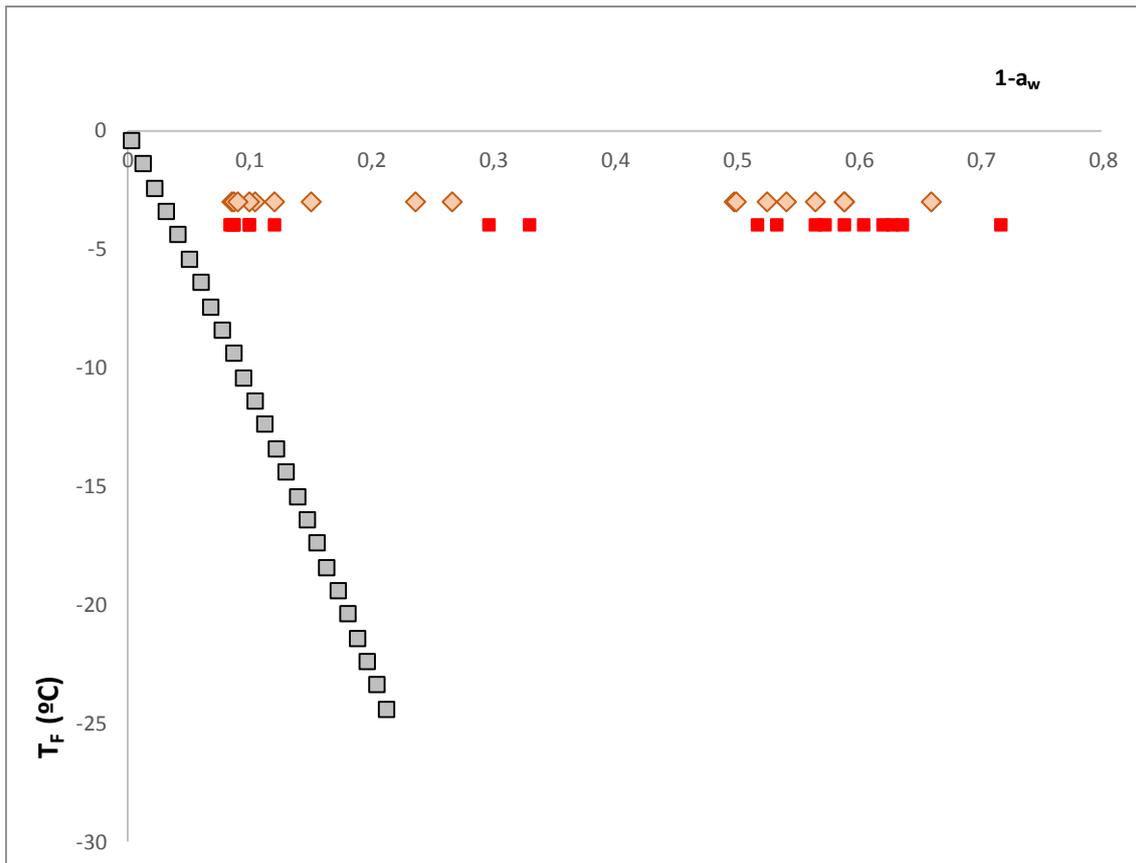


Figura 16. Función de Fontan y Chirife (1981) ■, y datos de pollo a -4°C (■), y a -3°C (◆).

La figura 17 muestra las isotermas de sorción de pollo obtenidas a distintas temperaturas. Se puede observar en la figura que las isotermas de desorción de pollo tienen una forma sigmoide que es la típica de la mayoría de productos biológicos, y corresponden al tipo II de la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (1940). Se puede observar que el efecto de la temperatura no es significativo a niveles de actividad del agua inferiores a 0,5, por encima de estos valores, para el mismo contenido de humedad de las muestras, la actividad del agua es menor cuanto menor es la temperatura. Es decir que, para el mismo contenido de humedad, al bajar la temperatura, disminuye la disponibilidad de agua en las muestras. Esto puede ser debido a que, a bajas temperaturas se reduce la movilidad del agua y se aumenta la viscosidad de la fase líquida.

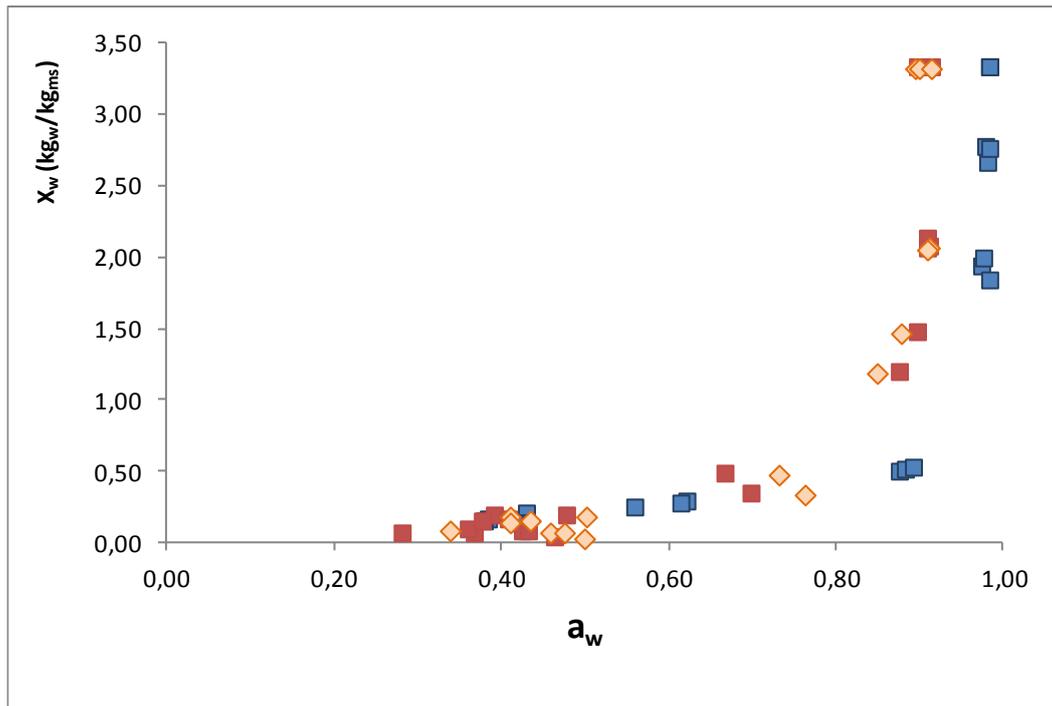


Figura 17. Isothermas de sorción de pollo a distintas temperaturas, donde: ■ (-4 °C), ♦ (-3), ■ (25°C).

Se aplicó el modelo de Guggenheim-Anderson-De Boer, modelo de GAB, a los datos experimentales de humedad y actividad de agua obtenidos en el presente trabajo (Figuras 18, 19 y 20). En todos los casos se obtuvo una buena bondad del ajuste.

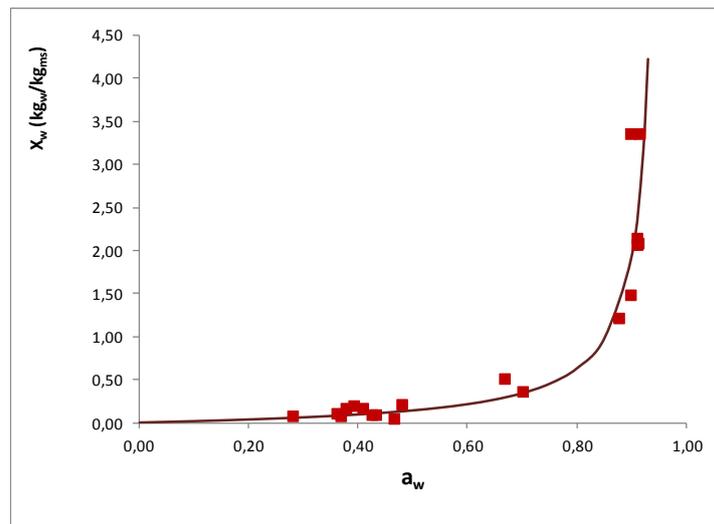


Figura 18. Isothermas de sorción de pollo a -4°C, donde: ■ datos experimentales, — ajuste de GAB

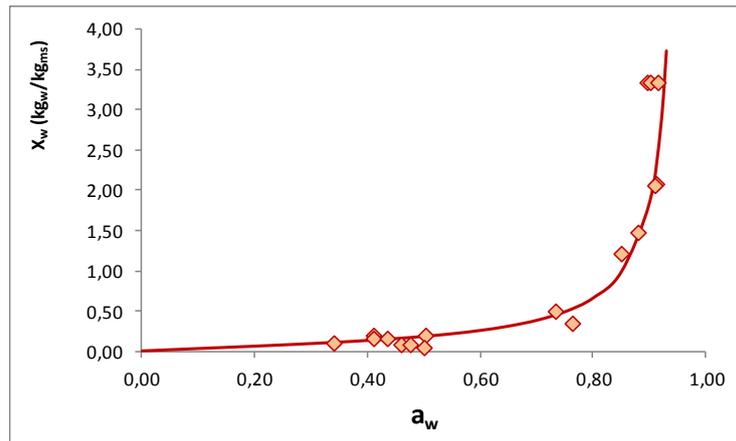


Figura 19. Isotermas de sorción de pollo a -3°C , donde: \blacklozenge datos experimentales, — ajuste de GAB

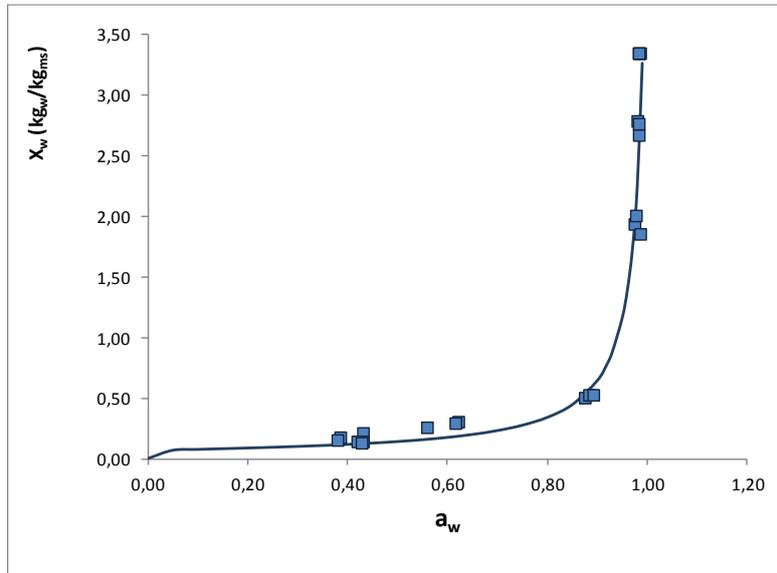


Figura 20. Isotermas de sorción de pollo a 25°C , donde: \blacksquare datos experimentales, — ajuste de GAB

En la Tabla 4 se muestran los parámetros de GAB obtenidos.

Tabla 4. Parámetros de GAB para las isotermas de pollo a 25, -3 y -4°C.

Parámetros de GAB	T (°C)		
	-4	-3	25
K	1,044	1,042	0,988
C	0,936	2,513	200
X_{w0}	0,137	0,119	0,072

Se puede observar que a medida que disminuye la temperatura se aumenta el contenido de la humedad de la capa monomolecular, este comportamiento fue publicado también por otros autores (Figura 21) (Delgado y Sun, 2002; Iglesias y Chirife, 1976). Este fenómeno puede ser debido a que al disminuir la temperatura se aumenta la viscosidad de la fase líquida, y, por ende, la tensión superficial. A mayor tensión superficial, mayor adsorción de agua a la matriz sólida.

Se puede observar también que el valor del parámetro K que está relacionado con el calor de sorción de la multicapa, aumenta al disminuir la temperatura. El valor de C o constante de Guggenheim, que está relacionada con el calor de sorción de la monocapa, disminuye al disminuir la temperatura. Es decir, que la matriz proteica del tejido requiere cada vez menos energía para adsorber moléculas de agua, lo cual viene corroborado por el aumento de la humedad de la capa monomolecular, que con la misma energía adsorbe más moléculas, sin embargo, las interacciones de las moléculas de agua entre ellas o energía de adsorción de la multicapa requiere mayor energía, posiblemente reduciendo el contenido total de agua adsorbida por el sistema.

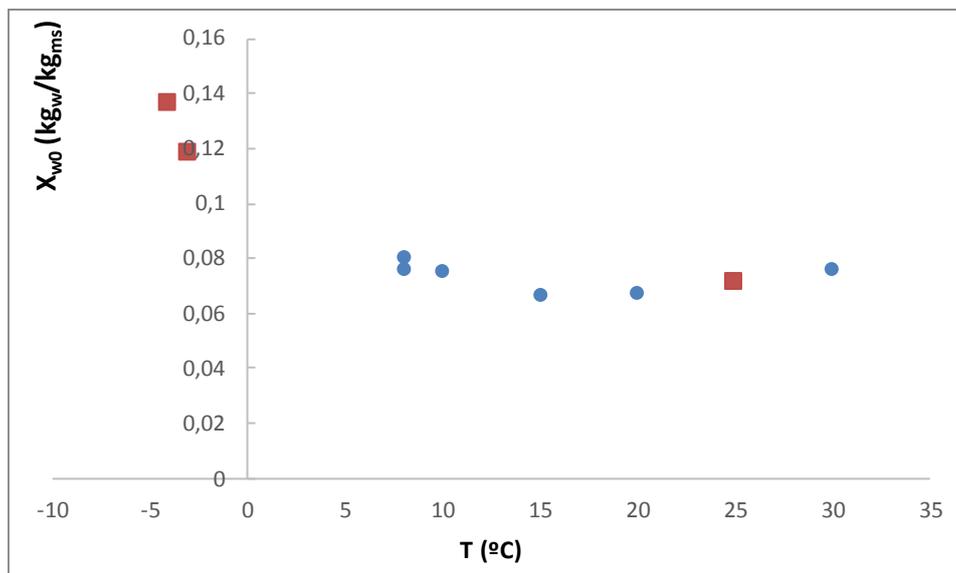


Figura 21. Humedad de la capa monomolecular para muestras de pollo obtenida del ajuste de GAB con respecto a la temperatura, donde: ■ datos experimentales del presente trabajo, ● datos obtenidos de bibliografía para muestras de pollo (Delgado y Sun, 2002).

Este sistema de medida pretende solucionar un vacío en la modelización de procesos de congelación, ya que los modelos de congelación, como el modelo de Robinson y Stokes, relacionan la temperatura de congelación con la variación de actividad del agua. Tradicionalmente se ha transformado dicha a_w con isotermas a temperaturas por encima de cero grados centígrados. Este trabajo se plantea como primer paso de aproximación de isotermas a temperaturas inmediatamente anteriores a la de congelación, abriendo una oportunidad en el futuro a la utilización de este dispositivo para realizar modelos más complejos que permitan diferenciar proporciones másicas de agua en estados líquidos y sólidos.

5. CONCLUSIONES

Se ha conseguido desarrollar un sistema de medida de actividad de agua a temperaturas por debajo de cero grados. Se ha obtenido un sistema de calibración válido para dicho equipo, permitiendo obtener la isoterma de pollo a temperaturas de congelación. Se han modelizado las isotermas obtenidas por el método de GAB.

6. BIBLIOGRAFIA

ABU-GHANNAM, N.; & MCKENNA, B. (1997). The application of Peleg's equation to model water absorption during the soaking of red kidney beans (*Phaseolus vulgaris* L.). *Journal of Food Engineering*, 32:391–401

ANDERSON, R.B. (1946). Modification of the Brunauer Emmet and Teller equation. *Journal of the American Chemical Society*, 68:686-691

ANDRADE, R.D.; LEMUS, R. & PÉREZ, C.E. (2011) Models of sorption isotherms for food: uses and limitations. *VITAE*, pp 325-334

ARMENTANO, I.; BITINIS, N.; FORTUNATI, E.; MATTIOLI, S.; RESCIGNANO, N.; VERDEJO, R. & KENNY, J. M. (2013). Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. *Progress in Polymer Science*, 38(10-11):1720–1747.

ASTM F2792 (2012) ASTM F2792 - 12a: Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, ASTM International, West Conshohocken, PA.

BAK, D. (2003) Rapid prototyping or rapid production? 3D Printing processes move industry towards the latter. *Assembly Automation*, 23:340–345

BARREIRO MÉNDEZ, J.A.; SANDOVAL BRICEÑO A.J. (2006). *Operaciones de conservación de alimentos por bajas temperaturas*.

BASU, S.; SHIVHARE, U. S. & MUJUMDAR A. S. (2006). Models for Sorption Isotherms for Foods: A Review. *Drying Technology*, 24: 917–930

BIZOT, H. (1983). Using the GAB model to construct sorption isotherms. In: *Physical Properties of Foods* :43-54. London: Applied Science Publishers

- BOQUET, R.; CHIRIFE J.M. & IGLESIAS, H.A. (1979). *Equations for fitting water sorption isotherms of foods. III. Evaluation of various three-parameter models*
- BORDES, P.; POLLET, E. & AVEROUS, L. (2009). Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science* 2009, 34:125–55.
- BRANDEBOURG, T. (2013). *Growth of Muscle from Myoblast to whole Muscle*. In C.R.Kerth (Ed.). *The science of Meat Quality*: 1-28. John Wiley & Sons, Inc., Iowa.
- BRUNAUER, S.; EMMET, P.H. & TELLER, E. (1938). Adsorption of gases on multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60: 309-319.
- CASTRO-GIRÁLDEZ, M.; BALAGUER, N.; HINAREJOS, E., & FITO, P. J. (2014). Thermodynamic approach of meat freezing process. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 23:138–145.
- CASTRO-GIRÁLDEZ, M.; BOTELLA, P.; TOLDRÁ, F., & FITO, P. (2010). Low-frequency dielectric spectrum to determine pork meat quality. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11(2): 376-386
- CASTRO-GIRÁLDEZ, M.; FITO, P.J.; TRAFFANO-SCHIFFO, M.V. & COLOM, R.J. (2018). Innovative photonic system in radiofrequency and microwave range to determine chicken meat quality. *Journal of Food Engineering*, 239
- CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION (2016). *Multistate outbreak of Salmonella Montevideo and Salmonella Senftenberg infections linked to wonderful pistachios*.
- CHIRIFE, J. & FERRO FONTAN. C. (1982). *Water activity of fresh foods*
- CHIRIFE, J.; FERRO FONTAN. C. & VIGO, S. (1981). A study of water activity prediction in molasses solutions. *J. Agrlc. Food Chem.*, 29: 1085-1085.
- CLEGG, S.L.; SEINFELD, J.H.; & EDNEY, E.O. (2003). Thermodynamic modelling of aqueous aerosols containing electrolytes and dissolved organic compounds. II. An extended Zdanovskii–Stokes–Robinson approach. *Journal of Aerosol Science*, 34 (6), 667–690.
- CONNER, B. P.; MANOGHARAN, G. P.; MARTOF, A. N.; RODOMSKY, L. M.; RODOMSKY, C. M.; JORDAN, D. C. & LIMPEROS, J. W. (2014). Making sense of 3-D printing: Creating a map of additive manufacturing products and services. *Additive Manufacturing*, 1(4): 64–76.
- DE BOER, J.H. (1953). The Dynamic Character of Adsorption. *Oxford:Clarendon Press* :61-81
- DELGADO, A.E. & SUN, D.W. (2002). Desorption isotherms and glass transition temperature for chicken meat. *Journal of Food Engineering*, 55:1-8
- DEMIREL, Y. (2002). *Chapter 1: Fundamentals of Equilibrium Thermodynamics, and Chapter 11: Thermodynamics and Biological Systems*. In Y. Demirel (Ed.), *Nonequilibrium Thermodynamics. Transport and Rate Processes in Physical, Chemical and Biological Systems*: 1-52 & 541-598. Elsevier Science & Technology Books, USA.

- DRUMRIGHT, R.E.; GRUBER, P.R. & HENTON, D.E. (2000). Tecnología del ácido poliláctico. *Materiales avanzados*, 12 (23):1841–1846.
- FAO (2012), “Carne”, en OCDE-FAO Perspectivas Agrícolas, OECD Publishing, París.
- FORREST, J.C.; ABERLE, E.D.; HEDRICK, H.B.; JUDGE, M.D. & MERKEL, R.A. (1979). *Fundamentos de ciencia de la carne*. Editorial Acribia, S.A., Zaragoza, España.
- FOSTER, K. R. & SCHWAN, H. P. (1989). Dielectric properties of tissues and biological materials: a critical review. *Crit. Rev. Biomed. Eng.*, 17:25-104.
- FRANKS, F. (1982). *The properties of aqueous solutions at sub-zero temperatures*. En Franks, F. (Ed.). *Water: A comprehensive treatise*. Vol.7. Plenum Press, New York: 215-338. Citado en Sahagian M. E. y Goff, H. D. 1996.
- GÁL,S.(1975) *Recent advances in techniques for determination of sorption isotherms*. In “water Relations of Foods” (R.B.Duckworth,ed.) Academic Press,New York:139
- GUGGENHEIM, E.A. (1966). *Application of Statistical Mechanics*. Oxford: Clarendon Press:186-206
- GUO, N. & LEU, M.C. (2013) ‘Additive manufacturing: technology, applications and research needs’, *Frontiers of Mechanical Engineering*, 8: 215–243.
- HALSEY, G. (1948). Physical adsorption on non-uniform surfaces. *Journal of Chemical Physics* 1948, 16:931–937.
- HOBBS, P.V. (1974). Ice physics. Clarendon Press. Oxford p. 461. do en Sahagian M. E. y Goff, H. D. 1996. *Fundamental aspects of the freezing process*. En L. E. Jeremiah (Ed.) *Freezing effects on food quality*. Marcel Dekker, Inc. Nueva York, EE. UU.
- HUFF LONERGAN, E.; ZHANG, W. & LONERGAN, S.M. (2010). Biochemistry of postmortem muscle-Lessons on mechanisms of meat tenderization. *Meat Science*, 86(1):184-195
- HUNG, T. V.; LIU, L. H.; BLACK, R. G. & TREWHELLA, M. A. (1993). Water absorption in chickpea (*C. arietinum*) and field pea (*P. sativum*) cultivars using Peleg model. *Journal of Food Science*, 58: 848–852.
- IGLESIAS, H.A & CHIRIFE, J. (1982). *Handbook of food isotherms: water sorption parameters for food and food components*. Editorial Academic Press. Buenos Aires, Argentina
- IGLESIAS, H.A. & CHIRIFE, J. (1976). Prediction of effect of temperature on water sorption of food materials. *Journal of Food Technology*, 11: 109–116.
- IGLESIAS, H.A. & CHIRIFE, J. (1995). An alternative to the Guggenheim, Anderson and De Boer for the mathematical description of moisture sorption isotherms of foods. *Food Research International* 1995, 28 (3):317 – 321.
- KUANG, W. & NELSON, S. O. (1997). Dielectric relaxation characteristics of fresh fruits and vegetables from 3 to 20 GHz. *Journal of microwave power and electromagnetic energy*, 2(32): 114-122.
- LABUZA,T.P.(1968) Sorption phenomena in foods. *Food Technol.*,22:263

- LANGMUIR, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 1918, 40: 1361–1402.
- LARREA, V.; PÉREZ, I. & LLUCH, M.A (2003) *Caracterización Química y microestructural del jamón curado denominación de origen Teruel*. Tesis Doctoral. Departamento de tecnología de alimentos. Universidad Politécnica de Valencia.
- LEWICKI, P.P. (1997). The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. Department of Food Engineering, Warsaw Agricultural University, Poland. *International Journal of Food Science and Technology*, 32: 553-557
- LEYGONIE, C.; BRITZ, T.J. & HOFFMAN, L.C. (2012) Impact of freezing and thawing on the quality of meat: Review. *Sci. Direct*. Department of Animal Sciences, University of Stellenbosch, Stellenbosch 7600, South Africa
- LOMAURO, C.J.; BAKSI, A.S. & LABUZA, T.P. (1985). Evaluation of food moisture sorption isotherms equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. *LWT-Food Science and Technology*, 18 (2): 111-117
- LONCIN, M.; BIMBENET, J.J. & LENGES, L. (1968). Influence of the activity of water on the spoilage of foodstuffs. *J. Food Technol.*, 3:131.
- LOPEZ, A.; PIQUE, M. T.; CLOP, M.; TASIAS, J.; ROMERO, A.; BOATELLA, J. & GARCIA, J. (1995). The hygroscopic behaviour of the hazelnut. *Journal of Food Engineering*, 25:197–208.
- MAHARAJ, V. & SANKAT, C. K. (2000). Rehydration characteristics and quality of dehydrated dasheen leaves. *Canadian Agricultural Engineering*, 42: 81–85
- MAROULIS, Z.B.; TSAMI, E. & MARINOS-KOURIS, D. (1988). Application of the GAB model to moisture sorption isotherms for dried fruits. *Journal of Food Engineering*, 7:63-78.
- MARTÍNEZ, N., ANDRÉS, A.M., CHIRALT, A., FITO, P. (1999). *Térmodinámica y cinética de sistemas alimento entorno*. Editorial Universidad Politécnica de Valencia (España).
- MATHLOUTHI, M. (2001). Water content, water activity, water structure and stability of foodstuffs. *Food Control*, 12 (7): 409–417. doi: 10.1016 / s0956-7135 (01) 00032-9
- MINISTERIO DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACIÓN (2019). *El sector de la avicultura de carne en cifras: principales indicadores económicos*, Subdirección General de Productos Ganaderos, Dirección General de Producciones y Mercados Agrarios
- MIRACCO, J.L.; ALZAMORA, S.M.; CHIRIFE, J. & FERRO-FONTÁN, C. (1981). On the water activity of lactose solutions. *Journal of food science*, 46: 1612.
- MOLINA, J., V. (2016) *Caracterización de materiales termoplásticos de ABS y PLA semi-rigido impresos en 3D con cinco mallados internos diferentes*. Tesis Doctoral. Universidad de Quito
- NELSON, S. O. (1991). Dielectric properties of agricultural products—Measurements and applications. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 26: 845-869.

PEARCE, K.L.; ROSENVOLD, K.; ANDERSEN, H.J. & HOPKINS, D.L. (2011). Water distribution and mobility in meat during the conversion of muscle to meat and ageing and the impacts on fresh meat quality attributes, a review. *Meat Sci.*, 89:111–124.

PELEG, M. (1988). An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science*, 53: 1216-1217

PETRICK, I. J. & SIMPSON, T. W. (2013). 3D Printing Disrupts Manufacturing: How Economies of One Create New Rules of Competition. *Research-Technology Management*, 56(6):12–16. Doi: 10.5437/08956308x5606193

PICKETT, G.(1945). Modification of Brunauer-Emmet-Teller Theory of multimolecular adsorption . *Journal of the American Chemical Society*,67:1958-1962.

PONCE-ALQUICIRA, E. (2006). *Cambios bioquímicos pre y postmortem*. In Hui, Y.H., Guerrero, I., Rosmini, M.R. (Eds.), *Ciencia y tecnología de carnes*: 111-135. Limusina, México D.F

PRIOR, B.A.; CASALEGGIO, C. & VAN VUUREN, H.J.J. (1977). Psychrometric determination of water activity in the high a_w range. *J. Food Protection*, 40: 537.

RAHMAN, M.S.; MACHADO-VELASCO, K.M.; SOSA-MORALES, M.E., & VELEZ-RUIZ, J.F. (2008). *Freezing point: Measurement, data and prediction*. In M.S.Rahman (Ed.) *Food Properties Handbook* (pp.153-192). Boca ratón: Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press.

REID, D. S. (1993). *Basic physical phenomena in the freezing and thawing of plant and animal tissues*. En Mallet, C.C (ed). *Frozen Food Technology*. Blackie Academic and Professional. Londres. Citado en Sahagian M. E. y Goff, H. D. 1996. Fundamental aspects of the freezing process. En L. E. Jeremiah (Ed.) *Freezing effects on food quality*. Marcel Dekker, Inc. Nueva York, EE. UU.

REY, D.K. & LABUZA, T.P. (1981). Characterization of the effect of solutes on the water-binding and gel strength properties of car rageenan. *J. Food Sci.*, 46: 786.

ROCKLAND, L.B., & NISHI, S.K. (1980). Influence of wáter activity on food product stability. *Food Technol.*, 34:42

SALVADORI, V.O. (1994). *Transferencia de calor durante la congelación, el almacenamiento y la descongelación de alimentos*. Tesis Doctoral.

SCATCHARD, G. (1921). Speed of reaction in concentrated solutions and the mechanism of the inversion of sucrose. *Journal of the American Chemical Society*, 43: 2387–2404.

SCHWAN, H.P. (1988) Biological effects of nonionizing radiations: Cellular propierties and interactions. *Annals of Biomedical Engineering*, 16: 245-263

SEBRANEK, J. G. (1982). Use of cryogenics for muscle foods. *Food Technology*, 36(4): 121–127.

SERRA, T.; PLANELL, J. A. & NAVARRO, M. (2013). High-resolution PLA-based composite scaffolds via 3-D printing technology. *Acta Biomaterialia*, 9(3): 5521–5530.

- SINGH, R. P. & HELDMAN, D. R. (2001). Introduction to Food Engineering. Chapter 7: Food freezing. *Academic Press*. California, EE. UU.
- SKIERUCHA, W.; WILCZEK, A. & SZYPLÓWSKA, A. (2012). Dielectric spectroscopy in agrophysics. *International Agrophysics*, 26(2):187-197.
- SOPADE, P. A. & KAIMUR, K. (1999). Application of Peleg's equation in desorption studies of food systems: a case study with sago (Metroxylon Saguottb.) *Drying Technology*, 17: 975–989
- SOPADE, P. A. & OBEKPA, J. A. (1990). Modeling water absorption in soybean, cowpea and peanuts at three temperatures using Peleg's equation. *Journal of Food Science*, 55: 1084–1087.
- SOPADE, P. A., AJISEGIRI, E. S. & OKONMAH, G. N. (1994). Modelling water absorption characteristics of some Nigerian varieties of cowpea during soaking. *Tropical Science*, 34: 297–305.
- SOPADE, P. A.; AJISEGIRI, E. S. & BADAU, M. H. (1992). The use of Peleg's equation to model water absorption in some cereal grains during soaking. *Journal of Food Engineering*, 15: 269– 283.
- STANSBURY, J.W & IDACAVAGE, M.J. (2016). 3D printing with polymers: challenges among expanding options and opportunities. *Dent. Mater. Off. Publ. Acad. Dent. Mater.*, 32: 54-64
- STOKES, R. H. & ROBINSON, R. A. (1966). Interactions in aqueous nonelectrolyte solutions: I. Solute-solvent equilibria. *Journal of Physical Chemistry*, 70: 2126–2130.
- TALENS, C. (2015). *Desarrollo de técnicas combinadas de secado con aire caliente y microondas en la producción de fibra alimentaria a partir de subproductos cítricos*. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- TRAFFANO-SCHIFO, M.V (2017) *Espectrofotometría de baja frecuencia aplicada a sistemas alimentarios*. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia
- TURHAN, M.; SAYAR, S. & GUNASEKARAN, S.(2002). Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during soaking. *Journal of Food Engineering*, 53: 153-159
- USDA, (2007). *Contenido en agua de carnes y aves*. Servicio de Inocuidad e Inspección de los Alimentos, Departamento de Agricultura de los Estados Unidos
- VAN DEN BERG, C. (1985). Development of BET-like models for sorption of water on foods. Theory and relevance. In: *Properties of water in Foods in Relation to Quality and Stability*:119-131. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers
- WELTI-CHANES, J. (2007). *Apuntes de Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*. Inéditos.