

# UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

## *OBTENCIÓN DE LAS ISOTERMAS DE SORCIÓN DE POLLO A TEMPERATURAS PRÓXIMAS A LA DE CONGELACIÓN*

TRABAJO FIN DE MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA E  
INGENIERÍA DE LOS ALIMENTOS

ALUMNO/A: Sara Vega Diez

TUTOR/A ACADEMICO: Pedro J. Fito Suñer

COTUTOR/A: Marta Castro Giráldez

DIRECTO EXPERIMENTAL: Juan Ángel Tomás Egea

*Curso Académico: 2018/2019*



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



INSTITUTO DE INGENIERÍA DE  
ALIMENTOS PARA EL DESARROLLO

**VALENCIA, Septiembre de 2019**

# OBTENCIÓN DE LAS ISOTERMAS DE SORCIÓN DE POLLO A TEMPERATURAS PRÓXIMAS A LA DE CONGELACIÓN

S. Vega Diez<sup>1</sup>, J.A. Tomás-Egea, P.J. Fito<sup>1</sup>, M.Castro-Giraldez<sup>1</sup>

## RESUMEN

Hoy en día, uno de los productos cárnicos que más se consume es la carne de pollo, debido a su bajo perfil lipídico y por ser una carne con un bajo precio. Muchos de estos productos a base de carne de pollo son sometidos a procesos de deshidratación, y/o congelación. Estos dos procesos de transformación afectan a las propiedades de la carne. Una de las herramientas más utilizadas en la investigación de procesos alimentarios es el desarrollo de isotermas de sorción, ya que permite relacionar el contenido en humedad en base seca con la actividad de agua del producto. La obtención de estas isotermas suele ser un proceso bastante largo y complejo y siempre se ha llevado a cabo a temperaturas por encima de cero grados centígrados.

Es por ello que en este trabajo se plantea el desarrollo de un sistema de medida que permita obtener los valores de la actividad de agua del producto a temperaturas por debajo de los cero grados centígrados. Para el desarrollo del sistema de medida, se partió del diseño del equipo y su posterior impresión utilizando una impresora 3D. Se utilizaron dos sondas, una de temperatura y otra de humedad relativa, esta última medía la diferencia de tensión expresada en voltios. Para poder interpretar los resultados de la diferencia de tensión de las muestras, en primer lugar se realizó una calibración con sales en saturación y con una actividad de agua conocida. Los datos obtenidos con el sistema de medida se sometieron a una calibración con el modelo de Guggenheim-Anderson-De Boer, modelo de GAB, permitiendo conocer el comportamiento del agua en las diferentes regiones de una isoterma. Además, el sistema desarrollado para obtener isotermas a bajas temperaturas, pudiéndose usar en un futuro para realizar modelos más complejos, permitiendo encontrar diferencias en las porciones másicas de agua en los estados de líquidos y sólidos.

Palabras clave: isoterma, modelo de GAB, bajas temperaturas, congelación, pollo, sales en saturación, sistema de medida, actividad de agua.

## ABSTRACT

Nowadays, one of the most consumed meat is chicken, due to the low lipid content and low price of poultry products. Many of chicken meat products are subjected to dehydration, and/or freezing processes. These processes affect to the safety and quality meat properties. One of the most useful tool in research and design of foods is the sorption isotherms, because its relates the water content in dry basis with the water activity of any meat product. The

---

<sup>1</sup> Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España.

methodology to obtain isotherms is hard and takes long experimental times, mainly at low temperatures.

The aim of this work is to develop an equipment to determine the  $a_w$  at low temperatures (below zero celsius degrees). In this sense, a 3D printer has been used to develop an equipment to measure the  $a_w$  at temperature controlled. Two probes were used, a thermometer and psicometer (measured by voltage difference). In order to translate the conductivity measurements to  $a_w$ , a calibration method, made by saturation salts, were made. The data obtained with the new equipment were fitted by Guggenheim-Anderson-De Boer model, GAB model, in order to determine the accuracy of method and of the new equipment. Moreover, the new equipment developed can be used, in the future, to develop freezing complex models.

Keywords: isotherm, GAB model, low temperatures, freezing, chicken, saturation salts, measurement system, water activity.

## RESUM

Hui dia, un dels productes carnis que més es consumeix és la carn de pollastre, a causa del seu baix perfil lipídic i per ser una carn amb un baix preu. Molts d'aquests productes a base de carn de pollastre són sotmesos a processos de deshidratació, i/o congelació. Aquests dos processos de transformació afecten les propietats de la carn. Una de les eines més utilitzades en la investigació de processos alimentaris és el desenvolupament d'isotermes de sorció, ja que permet relacionar el contingut en humitat en base seca amb l'activitat d'aigua del producte. L'obtenció d'aquestes isotermes sol ser un procés bastant llarg i complex i sempre s'ha dut a terme a temperatures per damunt de zero graus centígrads.

És per això que en aquest treball es planteja el desenvolupament d'un sistema de mesura que permeta obtindre els valors de l'activitat d'aigua del producte a temperatures per davall dels zero graus centígrads. Per al desenvolupament del sistema de mesura, es va partir del disseny de l'equip i la seua posterior impressió utilitzant una impressora 3D. Es van utilitzar dos sondes, una de temperatura i una altra d'humitat, aquesta última mesurava la diferència de tensió expressada en volts. Per a poder interpretar els resultats de la diferència de tensió de les mostres, en primer lloc es va realitzar un calibratge amb sals en saturació i amb una activitat d'aigua coneguda. Les dades obtingudes amb el sistema de mesura es van sotmetre a un calibratge amb el model de Guggenheim-Anderson-De Boer, model de GAB, permetent conèixer el comportament de l'aigua en les diferents regions d'una isoterma. A més, el sistema desenvolupat per a obtindre isotermes a baixes temperatures, podent-se usar en un futur per a realitzar models més complexos, permetent trobar diferències en les porcions màssiques d'aigua en els estats de líquids i sòlids.

Paraules clau: isoterma, model de GAB, baixes temperatures, congelació, pollastre, ixes en saturació, sistema de mesura, activitat d'aigua.

## INTRODUCCIÓN

### Carne de pollo

Según la Organización para la Alimentación y la Agricultura (en inglés Food and Agriculture Organization, FAO) uno de los productos con mayor relevancia económica de los últimos años es la carne de ave, ya que su consumo se ha visto incrementado desde el 2004, esto se ha debido a su bajo precio y a su elevado valor nutricional comparado con carnes como la de vacuno o porcino (Traffano-Schiffo *et al.*, 2017).

Respecto a la composición química de la carne de pollo (*Pectoralis Major*), el componente mayoritario del músculo es el agua, siendo en el tejido vivo un 75% del peso (USDA, 2007), y durante el post-mortem puede llegar a ser el 65-85% del peso (Traffano-Schiffo *et al.*, 2014). La mayor parte del agua se encuentra formando parte del líquido extracelular, también es el componente mayoritario del fluido citoplasmático. En vivo el agua es la encargada de la regulación térmica del organismo, actúa como medio en numerosos procesos celulares, transporta nutrientes dentro de las células, entre ellas y entre el músculo y el sistema vascular (Huff-Lonergan, 2010). Además debido al alto contenido en agua que tiene la carne esto supone un entorno ideal para el crecimiento de microorganismos, por esta razón este producto está clasificado como altamente perecedero y es necesario realizar operaciones de conservación como puede ser la deshidratación para prolongar su vida útil. (Traffano-Shiffo *et al.*, 2013).

La carne de pollo está compuesta por tejido conjuntivo y músculo esquelético. El principal constituyente del tejido conjuntivo es el colágeno. El músculo esquelético está integrado por fibras musculares, las cuales son células filamentosas largas y sin ramificar, rodeadas por una membrana plasmática llamada sarcolema, situada debajo de una caja de tejido conectivo denominada endomisio (Ponce-Alquicira, 2006). Los fascículos musculares están unidos por tejido conectivo denominado perimisio. En la parte más externa se encuentra el epimisio, se encarga de recubrir el conjunto de fascículos (Warris, 2003).

Hoy en día una de las mayores preocupaciones de la de la industria agroalimentaria es la de poder conservar los alimentos el máximo tiempo posible manteniendo sus propiedades organolépticas y asegurando su inocuidad para el consumidor. Uno de los grupos de alimentos con mayor importancia sobre el que se centran las industrias agroalimentarias son los productos cárnicos, en especial la industria aviar, para ello una de las tecnologías más utilizadas es la congelación. Esta tecnología permite almacenar alimentos cárnicos durante un largo periodo de tiempo a bajas temperaturas sin que se produzcan cambios significativos sobre la calidad del producto (Leygonie *et al.*, 2012).

### Congelación

El proceso de congelación es un fenómeno de transferencia de calor en estado no estacionario en el que el alimento pierde calor por convección a

través de su superficie y por conducción en su interior (Rahman *et al.*, 2008). Los factores más importantes que afectan al proceso de congelación es la composición del alimento, como el contenido en agua, los sólidos solubles e insolubles, y otros factores como el calor específico, la entalpía y los fenómenos de transporte relacionados con la masa y la energía (Jie *et al.*, 2003). Existen otros aspectos que también influyen en el proceso como la microestructura del alimento, tamaño de partícula, la porosidad y algunos aspectos biológicos como la especie, edad y sexo (Devine *et al.*, 1996; Hamdami *et al.*, 2004).

La congelación implica bajar la temperatura del producto por debajo de 0°C (Fennema *et al.*, 1973), que provoca la reducción de la velocidad de crecimiento de microorganismos, de la actividad enzimática y de las reacciones oxidativas, debido a la formación de cristales de hielo que modifica la disponibilidad del agua y evita que se favorezcan reacciones deteriorativas (Singh y Heldman, 2001). El proceso de congelación se divide en tres etapas: un pre-enfriamiento en el que se enfría el producto desde su temperatura inicial a la temperatura de inicio de congelación, un período de cambio de fase que representa la cristalización del agua congelable, y una segunda fase de enfriamiento, donde el producto sigue bajando su temperatura hasta el rango que se haya establecido. De manera general las curvas de congelación muestran fenómenos de subenfriamiento, se debe de superar una barrera energética antes de que ocurra el proceso de cristalización como punto inicial de la congelación (Franks, 1985), la temperatura desciende por debajo del punto de congelación sin que se formen los cristales de hielo. Seguidamente se produce un ligero aumento de la temperatura, asociado a la generación del correspondiente calor de formación de los primeros cristales de hielo. A partir de este momento comienza la cristalización del agua congelable.

A la hora de planificar un proceso de congelación, se deberán de tener en cuenta las características de alimento, el equipo que se va a utilizar, determinando las condiciones del mismo, lo más importante es saber el tiempo de residencia del producto en el equipo congelación. Por ello es necesario contar con métodos de predicción del tiempo de congelación, para poder ajustar lo máximo posible el proceso. Existen una gran variedad de ecuaciones de predicción del proceso de congelación, las más destacadas son:

- a) Ecuación de Robinson y Stokes (1965), es utilizada cuando se producen grandes descensos crioscópicos (ecuación 1). Permite conocer la actividad de agua a través de la congelación de la disolución. El inconveniente de este método es que no puede ser usado para productos con una  $a_w > 0.80$ .

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

Siendo  $\Delta T_f$  la diferencia de la temperatura de congelación del agua pura y  $a_w$  la actividad del agua

- b) La ecuación de Fontan y Chirife (1981) es una adaptación de la ecuación de Robinson y Stokes (1965) (ecuación 2).

$$-\ln(a_W) = 9,6934 \cdot 10^{-3} \Delta T_f + 4,761 \cdot 10^{-6} \Delta T_f^2 \quad (2)$$

Donde  $\Delta T_f$  es el gradiente entre la temperatura de congelación inicial y la temperatura de congelación del producto.

- c) Modelo de Peleg (1988) en un modelo empírico (ecuación 3)

$$W = W_0 - \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad (3)$$

Donde  $W$  es la razón másica de agua ( $\text{kg}_{\text{agua}} / \text{kg}_{\text{materia seca}}$ ) a tiempo  $t$ ,  $W_0$  es la humedad inicial de la muestra ( $\text{kg}_{\text{agua}} / \text{kg}_{\text{materia seca}}$ ),  $t$  es el tiempo (s),  $k_1$  es una constante cinética y  $k_2$  es la constante capacitiva de Peleg.

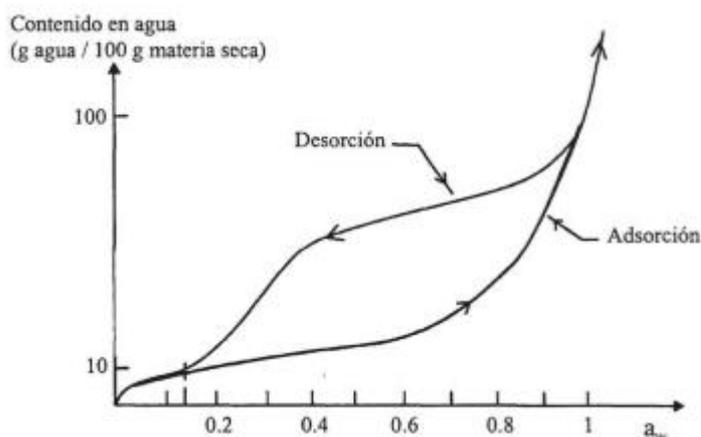
### Isotermas de sorción de agua en alimentos

La isoterma de sorción de agua o de otro componente relaciona, a una temperatura y presión constante, la razón másica de agua (humedad) de equilibrio ( $\text{kg}_{\text{agua}} / \text{kg}_{\text{materia seca}}$ ) con la actividad del agua del producto, en un intervalo dado de humedad o actividad. Cuando se alcanza el equilibrio en el sistema la actividad de agua es igual a la humedad relativa del aire que rodea al producto a una determinada temperatura y a presión constante (Castro-Giraldez, 2010) (ecuación 5).

$$a_W = \frac{p}{p_0} = \frac{\text{humedad relativa}(\%)}{100} \quad (5)$$

Donde  $a_W$  es la actividad de agua del alimento,  $p$  es la presión del vapor de agua ejercida sobre el alimento,  $p_0$  es la presión de vapor de agua a la temperatura de equilibrio.

Las isotermas de sorción en alimentos poseen una forma sigmoidea, pero dependiendo de la composición química y el estado fisicoquímico de los componentes de los alimentos pueden variar mucho (Barbosa-Cánovas *et al.*, 2008). La forma más común de las isotermas se muestra en la Figura 1, donde se distinguen tres intervalos en función de la actividad de agua: el primer intervalo se corresponde con una  $a_w$  de 0,2-0,3 o inferior el agua se encuentra fuertemente ligada, con una  $a_w$  de 0,3-0,7 se relaciona con el segundo intervalo donde el agua esta moderadamente ligada, un pequeño campo en el contenido acuoso produce una gran variación en la actividad de agua, y el último intervalo con una  $a_w$  de 0,7-0,8 y superior, el agua se encuentra poco ligada, se puede eliminar con facilidad del alimento (Martínez Navarrete *et al.*, 1998).



**FIGURA 1.** Isoterma de sorción del agua

Uno de los modelos que más frecuentemente se utiliza para construir las isotermas es el modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) (ecuación 6), permite determinar la cantidad de agua en la monocapa, y se aplica aproximadamente a  $a_w$  menores de 0,55, aunque esto depende de la aparición de fase líquida ya que se basa exclusivamente en mecanismos de adsorción (Brunauer *et al.*, 1938). La isoterma de BET se consigue cuando las velocidades de condensación y evaporación en las diversas capas son iguales.

$$\frac{a_w}{(1-a_w)m} = \frac{1}{m_0 C} + \left[ \frac{C-1}{m_0 C} \right] a_w \quad (6)$$

Donde C es la constante característica del producto relacionada con el calor neto de sorción (calor isostérico), y m es el contenido de agua en base seca,  $m_0$  es el contenido en agua de la monocapa y  $a_w$  es la actividad de agua.

El otro modelo que también se aplica recurrentemente es el modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), que es una extensión del modelo de BET, además de ser un método muy versátil por su simplicidad y significado físico (Lewicki, 1997). Este modelo permite describir el comportamiento de sorción en un rango de  $a_w$  de 0-0,9, es decir en un amplio rango (Lomauro *et al.*, 1985) (ecuación 7).

$$X_w^0 = \frac{X_w^0 K C a_w}{[1 - K a_w][1 - K a_w + C K a_w]} \quad (7)$$

Donde  $X_w^0$  es la humedad de la capa monomolecular, el valor C o constante de Guggenheim que varía entre 0 y 200, y el valor de la constante K varía de 0,7 a 1.

Las isotermas proporcionan información muy útil sobre el estado del agua en el alimento, además permite establecer relaciones entre la humedad de un alimento, de otros componentes o del tipo de estructura (Rahman, 2009). Además, si se conocen las condiciones en las que va a ser almacenado el producto se va a poder predecir su comportamiento (Pezzulatti y Crapiste, 1997).

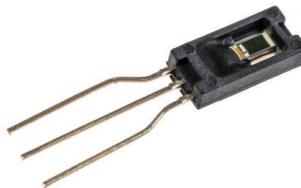
En la monitorización de los procesos de congelación se emplean los modelos explicados anteriormente, que permiten con una medida de temperatura, en rango de congelación, determinar la  $a_w$  del producto. Dado que la  $a_w$  hace referencia al medio líquido, mediante el empleo de una isoterma de sorción es posible segregarse el agua no congelada de la congelada, y de esta manera determinar la estabilidad del producto. Sin embargo, las isotermas empleadas en muchas ocasiones se realizan a temperaturas muy lejanas a las de congelación, arrastrando un notable error en la transformación de  $a_w$  a humedad relativa, por esta razón el objetivo de este trabajo es desarrollar un equipo que permita obtener isotermas de sorción a temperaturas próximas a la congelación y demostrar su viabilidad mediante la obtención de una isoterma de pollo en un rango de temperaturas próximo a la congelación.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Desarrollo del sistema de medida de $a_w$ a bajas temperaturas.

Para poder llevar a cabo las medidas de humedad relativa y temperatura de las muestras, con el fin de obtener datos para poder elaborar las isotermas, en primer lugar se tuvo que desarrollar un equipo de medida para la determinación de la  $a_w$  a bajas temperaturas. Se diseñó una camisa de material PLA (Shenzhen Eryone Technology Co., China) para ser el receptáculo de las muestras, y una tapa del mismo material, para ello se requirió del uso de una impresora 3D (Anet A8).

Para medir la humedad de las muestras se seleccionó el sensor de humedad relativa HIH-4000 Series Humidity Sensors (Honeywell, Estados Unidos), (Figura 2) este sensor proporciona el valor de la humedad relativa (HR) en diferencia de tensión expresada en voltios (V). El higrómetro presenta un rango de medida desde el 0% al 100% de HR, siendo el valor en voltios de 0.826 V-3.986V respectivamente. El sensor de temperatura utilizado fue un termopar HIBOK14 con precisión de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .



**FIGURA 2.** Sensor de humedad relativa HIH-4000 Series Humidity Sensors

La camisa iba conectada a un baño de refrigeración, circulando por su interior un fluido refrigerante. En el interior de la camisa donde se colocaban las muestras además se encontraban los sensores de temperatura y de humedad relativa.

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

El primer paso, antes de comenzar a trabajar con la materia prima (pechugas de pollo) fue asegurar el funcionamiento correcto del equipo, utilizando diferentes sales en saturación, y con ello diferentes actividades de agua, que abarcasen todo el rango de humedades de las muestras del estudio. Las sales que se utilizaron fueron: cloruro potásico, cloruro de sodio, carbonato potásico, cloruro magnésico y cloruro de litio (Scharlab S.L., Barcelona, España).

El protocolo de saturación de las sales se basa en la adición de una cantidad de sal e ir añadiendo paulatinamente pequeñas cantidades de agua, hasta que se observen cristales de sal sin disolver en la disolución.

Las muestras saturadas en primer lugar se medían en un higrómetro de punto de rocío de la marca Aqualab® serie 3 TE a 25°C (Decagon Devices, Inc., Washington, Estados Unidos) para obtener su valor de  $a_w$ . Las medidas en el higrómetro de punto de rocío se repitieron hasta que la variación de las dos últimas medidas no variasen más de  $\pm 0,003$ .

Una vez obtenidas las medidas con el higrómetro de punto de rocío, las muestras se medían en el equipo desarrollado con el fin de verificar que las medidas obtenidas se correspondían con las medidas del higrómetro de punto de rocío, y así se confirmaba el correcto funcionamiento del equipo.

En el momento de realizar las medidas en el sistema desarrollado, se seleccionaron diferentes temperaturas a las que realizar las medidas de voltaje de las diferentes sales: 25, 15, 10, 4, 0 y -4°C. El primer paso a seguir en el protocolo de medida del voltaje residía en regular la temperatura del baño hasta que la temperatura del interior de la camisa alcanzase una de las temperaturas seleccionadas. Una vez alcanzada la temperatura determinada, se esperaba a que los valores de voltaje se estabilizasen, es decir se alcanzase un equilibrio en el interior de la camisa, y entonces se anotaban los valores de voltaje que proporcionaba el sensor de humedad relativa.

## Materia prima y muestreo

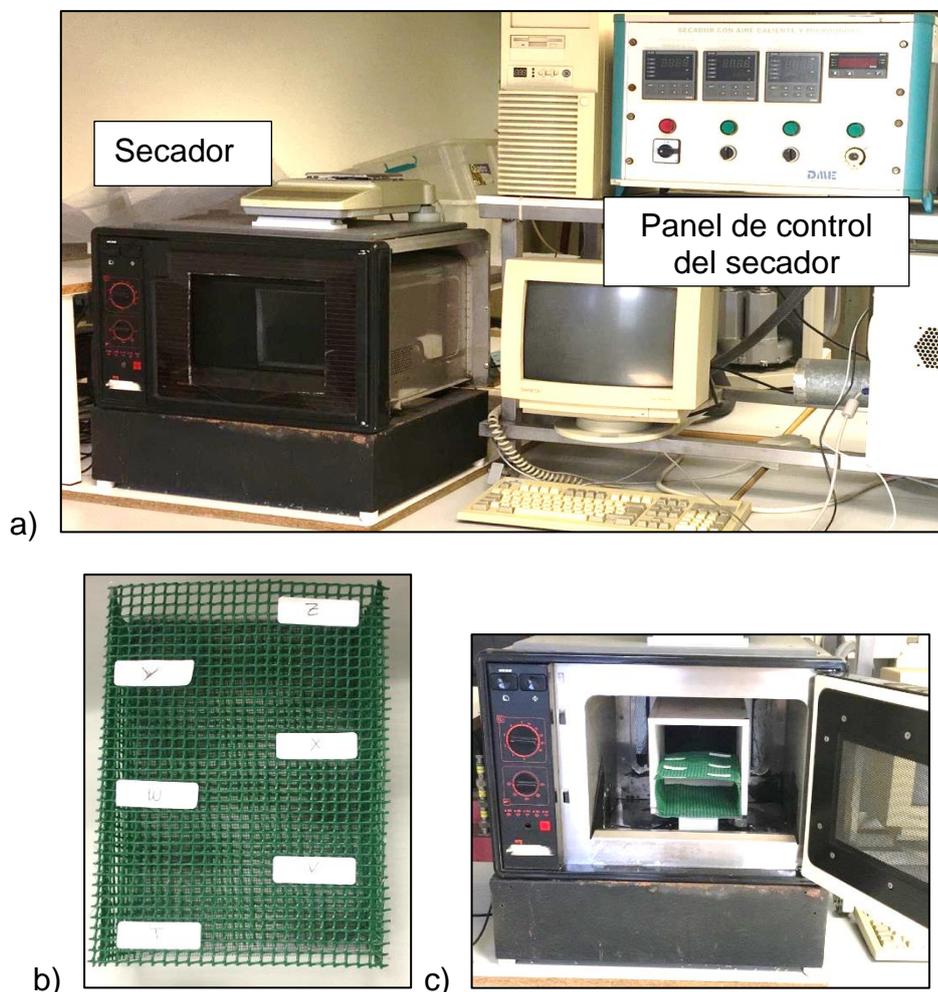
En el desarrollo del diseño experimental se utilizaron pechugas de pollo (*Pectoralis major*) con un tiempo de post-mortem de 24 horas.

Se utilizaron 24 muestras de pechuga de pollo, las muestras se presentaban en forma de cubos de 1 cm de arista.

Se determinaron siete tiempos de secado diferentes más la muestra fresca, los experimentos siempre se realizaban con muestras por triplicado. Antes de colocar las muestras en el secador, se anotaban sus masas utilizando una balanza de precisión (Mettler Toledo, modelo AB304-S), en el momento de colocar las muestras en el secador, éstas se depositaban sobre una rejilla, permitiendo así el paso de la corriente de aire, todas las muestras estaban adecuadamente identificadas (Figura 3). De las 24 muestras, 21 se introdujeron en el secador, las 3 restantes eran las muestras frescas así que no se sometieron a secado).

Además de las 24 muestras cúbicas, se utilizaron 10 muestras adicionales de pechuga de pollo para la determinación de humedad inicial de la materia prima. El método seleccionado para el cálculo de humedad de las muestras

frescas es el método gravimétrico ISO 1442 (1997). De estas 10 muestras se anotaron sus masas, y se introdujeron en una estufa a 110°C durante 48 horas, una vez pasado el tiempo se volverían a anotar sus masas.



**FIGURA 3.** a) Montaje de la operación de secado. b) Rejilla codificada para colocar las muestras. c) Rejilla en el secador

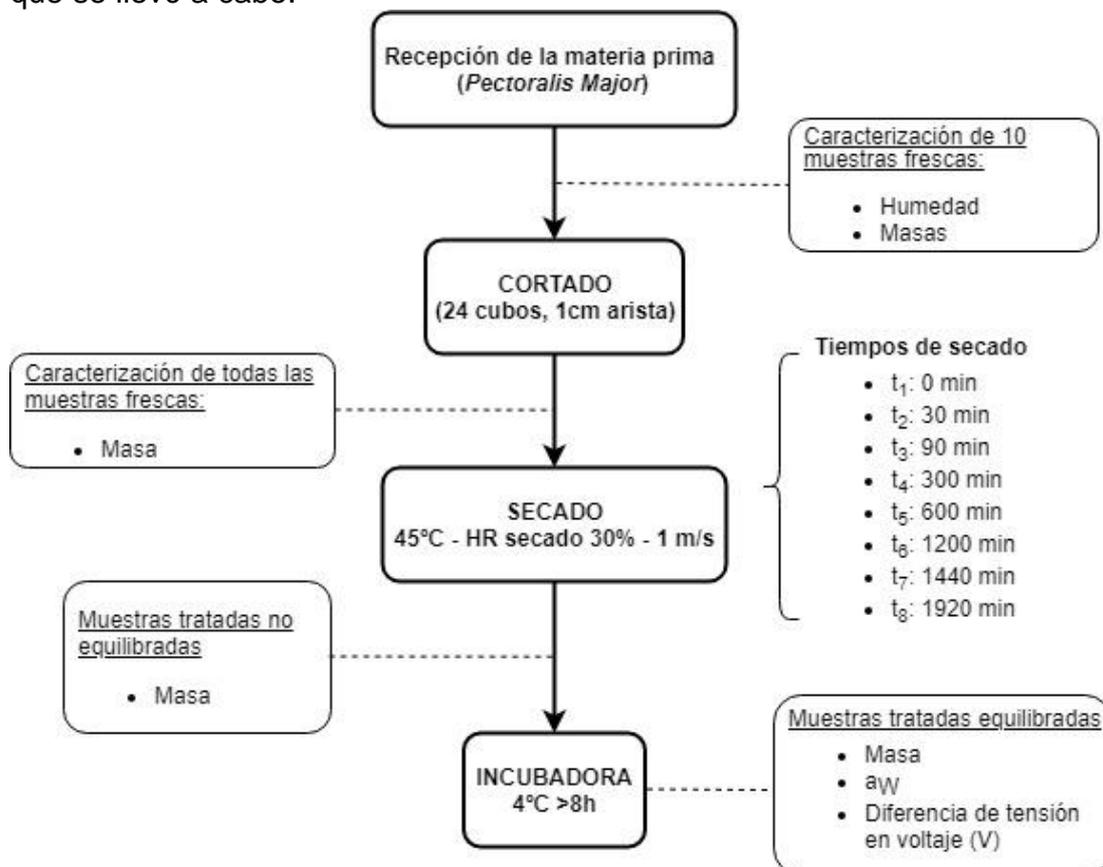
Las condiciones de secado que se establecieron para el desarrollo experimental fueron: una velocidad del aire de 1 m/s, una temperatura de 45°C, con una humedad relativa de secado de 30% y una humedad relativa ambiental del 60%. Los tiempos de secado a los que se sometieron las muestras: 0, 30, 90, 300, 600, 1200, 1440 y 1920 min.

Ya terminado el proceso de secado correspondiente a cada tiempo, las muestras se sacaban del secador lo más rápido posible, se colocaban en una cápsula de actividad de agua, y se transportaban en un desecador con silica gel en su interior para que las muestras no adsorbieran humedad. Inmediatamente se anotaban sus masas, y se sellaban las cápsulas con parafilm®. Se transportaban las muestras selladas a una cámara a 4°C durante mínimo 8 horas, antes de ser medidas en el equipo diseñado.

Una vez que las muestras alcanzasen el equilibrio, se realizaba una medida de la actividad de agua de las muestras utilizando el higrómetro de

punto de rocío, y siguiendo el mismo procedimiento que con las sales, se repetirían las medidas hasta que no variasen los dos últimos valores más de  $\pm 0,003$ . Una vez obtenida esta medida se procedía a la medida de temperatura y de humedad relativa (diferencia de voltaje) por medio del equipo de medida de  $a_w$  desarrollado.

En la Figura 4 se representa un diagrama de flujo del plan experimental que se llevó a cabo:



**FIGURA 4.** Diagrama de flujo del plan experimental

### Medida de las muestras de pollo en el sistema de medida desarrollado

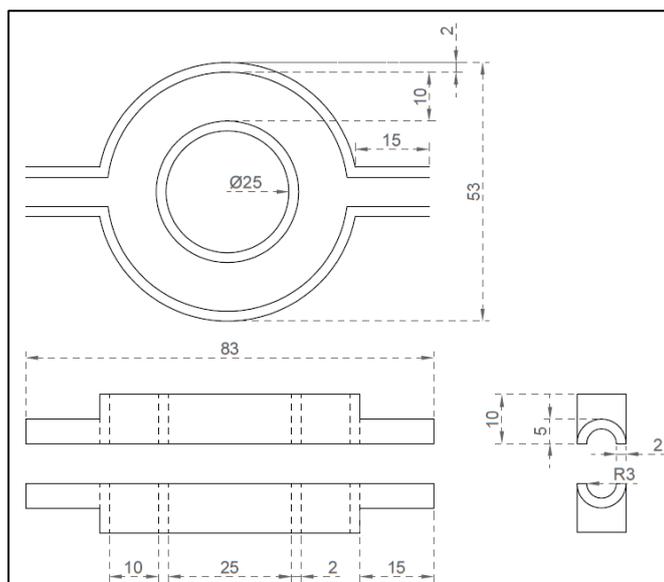
Como se ha explicado anteriormente, en primer lugar hay que conectar la camisa de PLA a un baño de refrigeración. Las muestras hasta el momento de la medida se deben de mantener en la capsulas de Aqualab® y en refrigeración, antes de sacar la muestra y colocarla en el interior de la camisa, se pesa la cápsula con la muestra. Al introducir la muestra en la camisa, la pieza debe de estar en contacto con el sensor de temperatura, para que el valor obtenido por el sensor de temperatura fuera el de la pechuga de pollo y no el del aire, y cerrar la camisa con su correspondiente tapa. Una vez introducida la muestra, se vuelve a pesar la cápsula vacía, esta repetición de pesaje se realiza para saber si ha podido haber alguna pérdida de peso, y en caso de existir tener los datos para poder realizar el posterior ajuste matemático.

Se van a realizar medidas de temperatura cada  $0,5^{\circ}\text{C}$  hasta alcanzar los  $-4^{\circ}\text{C}$  en la muestra. El ventilador situado en la parte interna de la tapa se pondrá en funcionamiento durante 30 segundos cuando se alcancen las temperaturas de  $0$ ,  $-2$  y  $-4^{\circ}\text{C}$ , pero nunca estará encendido en el momento de anotar las medidas, puesto que su actividad afectaba a las medidas de voltaje debido a interacciones electromagnéticas de carácter inductivo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Desarrollo del sistema de medida de $a_w$ a bajas temperaturas

Antes de comenzar las medidas experimentales, en primer lugar se imprimió una pieza de PLA con una máquina de impresión 3D. Esta pieza constaría de una camisa por donde circulara el fluido refrigerante y una cámara para ser el receptáculo para las muestras, además de una tapa para cerrar la pieza (Figura 5).



**FIGURA 5.** Dimensiones y parámetros de la pieza para la impresión 3D

La impresión de la camisa, se efectuó en tres partes diferentes, por un lado la parte inferior de la camisa, por otro lado la parte superior de la camisa y por último la cubierta de la camisa (Figura 6).



**FIGURA 6.** Sistema de medida para  $a_w$ . De izquierda a derecha: tapa, parte superior y parte inferior.

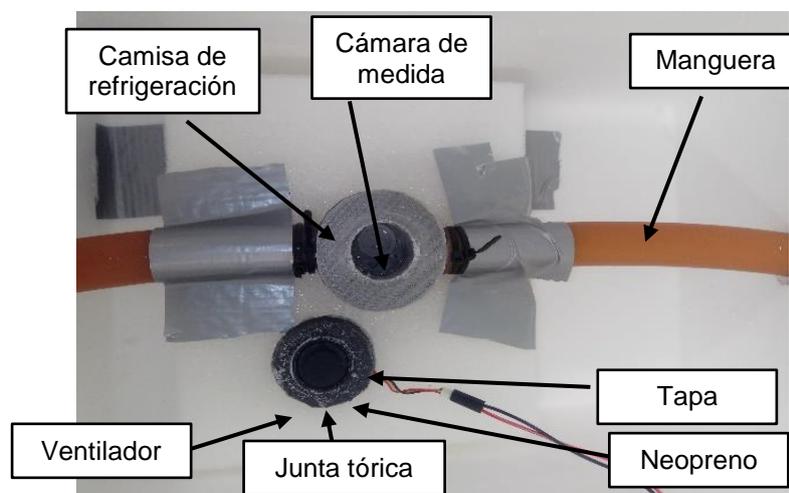
En la parte inferior de la camisa, se abrieron unos pequeños orificios para introducir el sensor de humedad relativa y la sonda de temperatura. La parte superior e inferior del sistema se pegaron utilizando resina epoxi (KITCARBONO composites) y se barnizaron con PVC-75 (Collak), estas dos sustancias van a permitir conseguir un mayor aislamiento térmico, reduciendo así las fluctuaciones de temperatura en el interior de la camisa.

Obtenida la pieza, se realizó una prueba de estanqueidad de la misma, con el objetivo de cerciorar que no existieran fugas en las uniones de las piezas. Para realizar esta prueba se conectó la camisa a un baño de recirculación de agua.

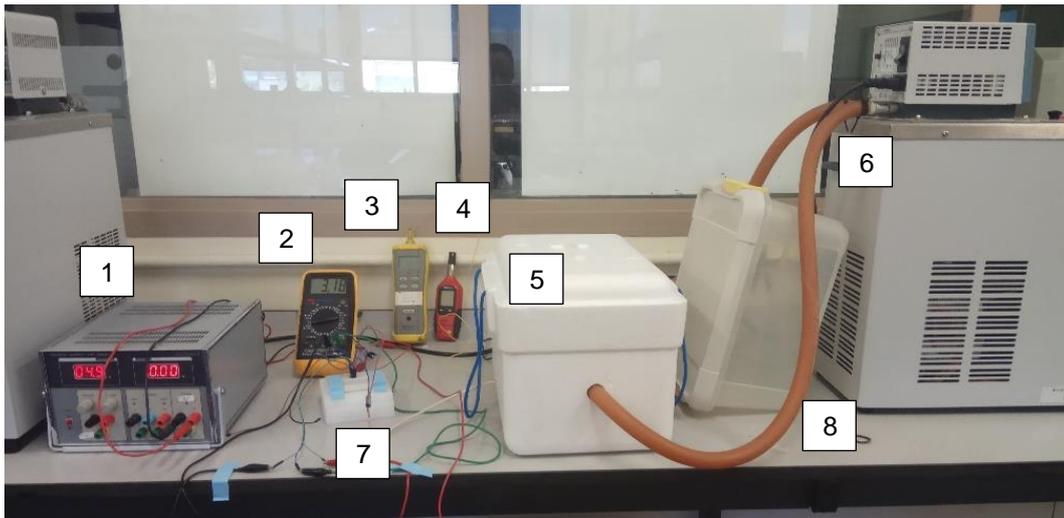
El siguiente paso para mejorar el equipo fue la instalación de un ventilador en la tapa, con el fin de homogeneizar el aire del interior, y conseguir más rápidamente la estabilidad de la muestra, además se recubrió de neopreno y se añadió un cierre de junta tórica para reducir las pérdidas de temperatura y mejorar así el cierre de la cámara.

En el momento de realizar las medidas la camisa se conectó a un baño de refrigeración, para facilitar el aislamiento térmico y húmedo la camisa junto con las sondas de temperatura y humedad relativa se colocaron en el interior de una nevera de poliestireno de 25L (Figura 7). Se realizaron pequeños orificios en la nevera para conectar los cables a sus correspondientes equipos. Otro equipo que se utilizó fue un sensor de humedad relativa modelo HM01 (Tacklife, USA) para registrar la humedad relativa del ambiente. En la Figura 8 se puede observar el montaje final del diseño experimental.

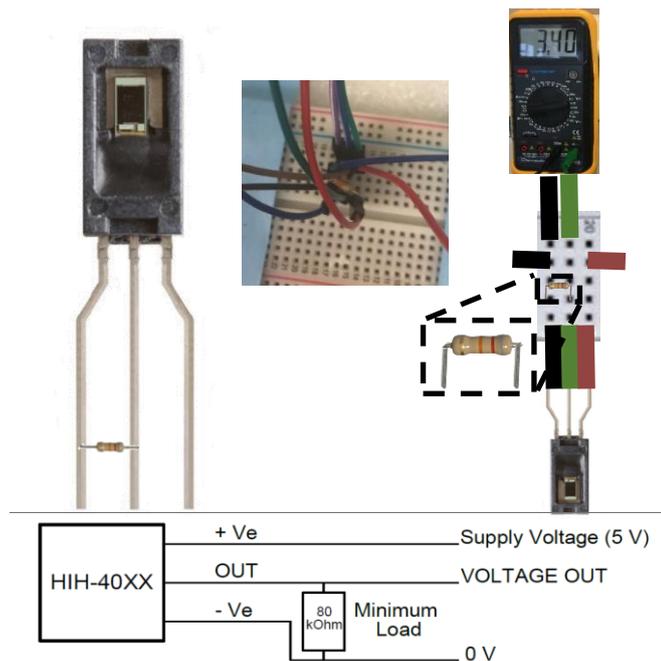
El sensor de humedad relativa iba conectado por un lado a un multímetro donde se registra la diferencia de tensión, y por otro lado a un variador de frecuencia que proporcionaba constantemente 5V, voltaje al que tiene que trabajar el sensor, ya que una sobretensión podría afectar a las medidas del sensor o quemar el circuito. El circuito electrónico iba conectado a una placa Protoboard (LAFVIN., Shenzhen, China) o placa de puntos, encargada de conectar eléctricamente los diferentes componentes electrónicos. El sensor de humedad relativa iba conectado mediante tres cables puente a la placa de puntos, este sistema electrónico se muestra en la Figura 9.



**FIGURA 7.** Camisa en el interior de la nevera conectada al baño mediante las mangueras



**FIGURA 8.** Montaje final.1: Variador de frecuencia; 2: Multímetro; 3: Termopar; 4: Sensor de humedad relativa ambiental; 5: Nevera de poliestireno, en el interior se encuentra la camisa; 6: Baño refrigerante; 7: Placa protoboard (montaje electrónico); 8: Mangueras para circular el fluido refrigerante



**FIGURA 9.** Esquema eléctrico del circuito de la sonda de humedad relativa

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

Para realizar la calibración del equipo, como se ha mencionado en el apartado de materiales y métodos se utilizaron diferentes sales con diferentes actividades de agua para abarcar todo espectro a medir con las muestras de pollo. Las actividades de agua de estas sales fueron obtenidas de bibliografía (Lide, 2003), se muestran en la Tabla 1. A partir de esta información se

realizaron interpolaciones según los modelos de ajuste de During, obteniendo una ecuación para cada una de las sales que definiese la relación de su  $a_w$  con la temperatura. Gracias a esta información se obtuvieron los valores de  $a_w$  para las sales a temperaturas de 4, 0, -2 y -4°C (Tabla 2).

**TABLA 1.** Actividad del agua de las sales en saturación a diferentes temperaturas (Lide, 2003)

SALES	TEMPERATURA (°C)							
	40	35	30	25	20	15	10	4
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 <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			0,432	0,432	0,431		0,431	0,431
MgCl <sub>2</sub>			0,3244		0,3307			0,336

**TABLA 2.** Actividad de agua de las sales en saturación a bajas temperaturas.

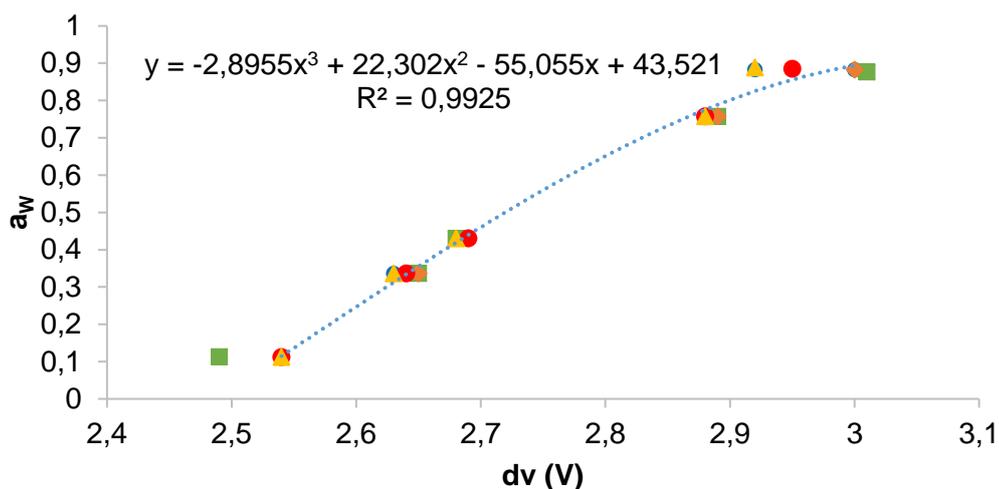
	TEMPERATURA (°C)			
	4	0	-2	-4
KCl	0,876	0,882	0,885	0,888
LiCl	0,113	0,112	0,112	0,112
NaCl	0,757	0,757	0,758	0,757
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,431	0,431	0,431	0,431
MgCl <sub>2</sub>	0,336	0,336	0,336	0,336

Estas mismas sales fueron medidas con el sistema de medida desarrollado en el presente trabajo, los valores obtenidos de la diferencia de tensión 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 (°C)			
	4	0	-2	-4
KCl	3,01	3	2,95	2,92
LiCl	2,49	2,54	2,54	2,54
NaCl	2,89	2,89	2,88	2,88
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,68	2,69	2,69	2,68
MgCl <sub>2</sub>	2,65	2,65	2,64	2,63

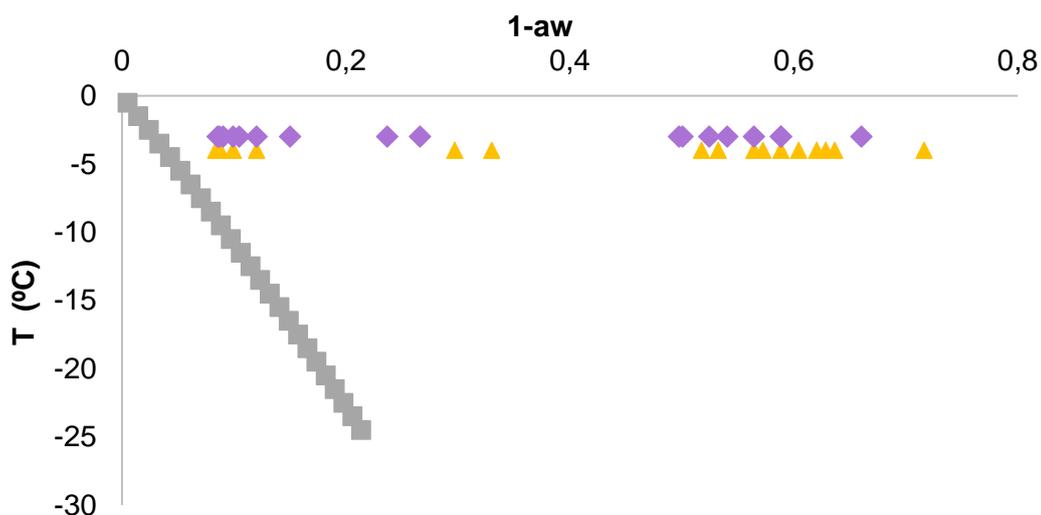
Relacionando la diferencia de tensión (Tabla 3) con la  $a_w$  (Tabla 2), se obtiene una curva de calibración (Figura 10). Gracias a este gráfico se puede concluir que la relación de actividad del agua con la diferencia de tensión es independiente de la temperatura de medida. Esta previa calibración con sales en saturación se puede establecer la  $a_w$  del pollo a bajas temperaturas a partir de la diferencia de tensión medida con el sistema desarrollado.



**FIGURA 10.** Relación  $a_w$  y  $dV$  (V) para cada temperatura: 4°C (■), 0°C (◆), -2°C (●), -4°C (▲) y medidas de ajuste (●).

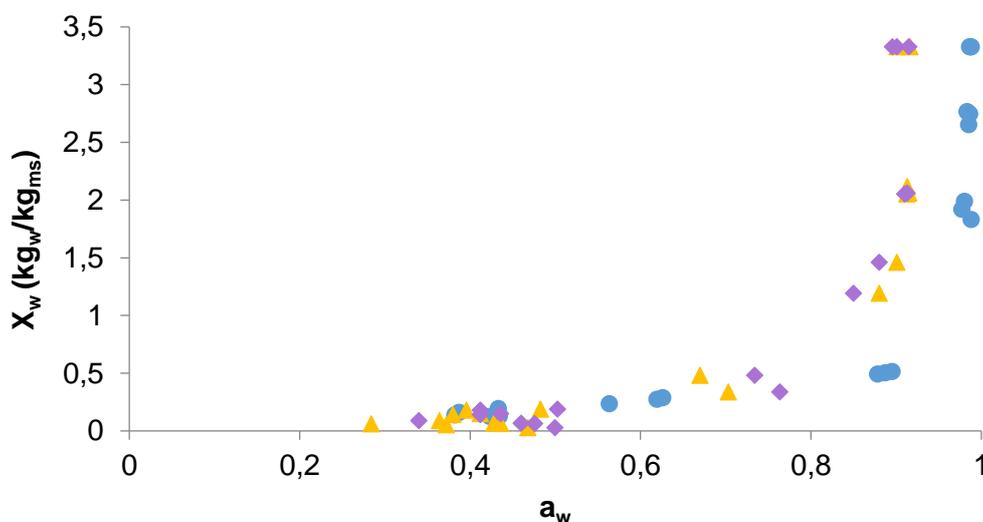
### Isotermas de sorción de pollo

Las temperaturas a las que se ha llevado a cabo el experimento están entorno a las temperaturas de inicio de congelación, por ello fue necesario identificar que muestras de las estudiadas han podido comenzar el proceso de congelación. En la Figura 11 se representa la relación entre actividad del agua y la temperatura de las muestras y la función de Fontan y Chirife (1981), donde se muestran las temperaturas de congelación para cada actividad de agua. Como se puede observar en la Figura 11, todas las muestras se mantienen por encima de la temperatura de congelación debido a que las actividades de agua de las muestras no son muy altas. Por todo esto, durante el análisis de datos no se necesitó tener en cuenta la formación de cristales de hielo.



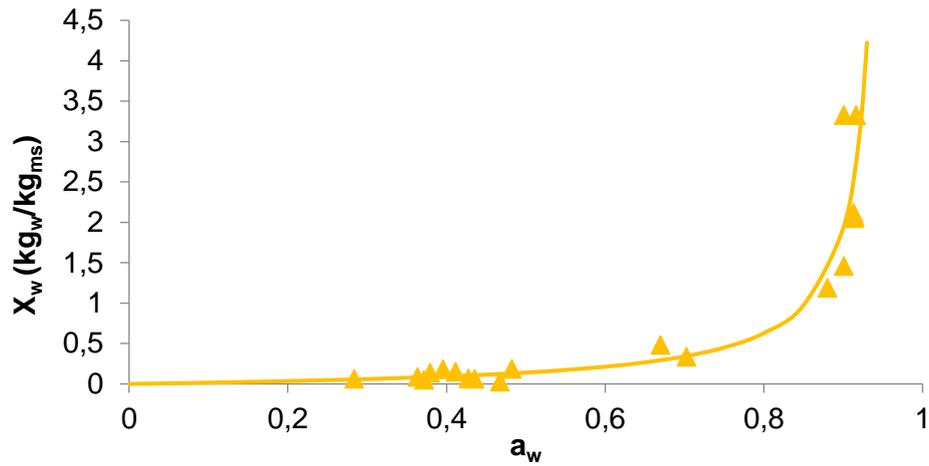
**FIGURA 11.** Función de Fontan y Chirife (1981) (■), datos de pollo a -4°C (▲), y a -3°C (◆).

Las isotermas de pollo obtenidas a diferentes temperaturas están representadas en la Figura 12, se puede ver que las isotermas de sorción del pollo tienen una forma sigmoidea que es la típica de casi todos los productos biológicos, en la clasificación de Brunauer, Deming y Teller (1940) sería la de tipo II. Como se puede apreciar el efecto de la temperatura no es significativo a niveles de actividad de agua por debajo de 0,5, en cambio por encima de este valor, y para el mismo contenido en humedad, a menores temperaturas la actividad de agua disminuye, ocasionado por la reducción de la disponibilidad de agua de las muestras. Este fenómeno se debe a la disminución de la movilidad del agua y el aumento de la viscosidad de la fase líquida por el efecto de las bajas temperaturas.

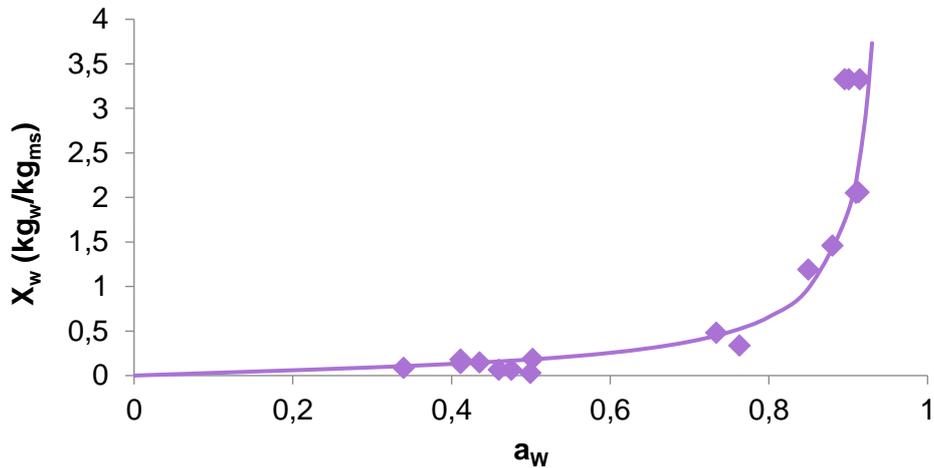


**FIGURA 12.** Isotermas de sorción de pollo a distintas temperaturas donde:  $\blacktriangle$  ( $-4^\circ\text{C}$ ),  $\blacklozenge$  ( $-3^\circ\text{C}$ ),  $\bullet$  ( $25^\circ\text{C}$ ).

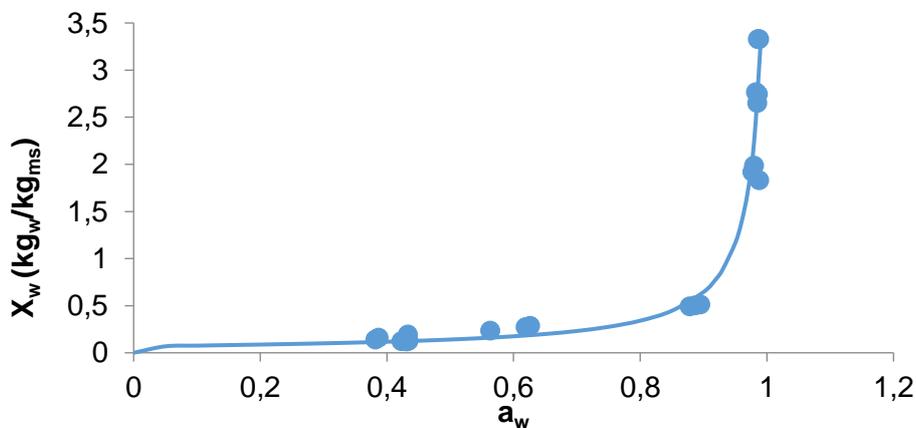
A los datos experimentales de actividad de agua y humedad obtenidos en el presente trabajo (a temperaturas de  $-4$ ,  $-3$  y  $25^\circ\text{C}$ ) se les aplicó el modelo de Guggenheim-Anderson-De Boer (modelo de GAB) (Figuras 13, 14 y 15). Como se puede apreciar en los tres casos se obtuvo una óptima bondad de ajuste.



**FIGURA 13.** Isothermas de sorción de pollo a  $-4^{\circ}\text{C}$ , donde:  $\blacktriangle$  datos experimentales, — ajuste de GAB.



**FIGURA 14.** Isothermas de sorción de pollo a  $-3^{\circ}\text{C}$ : donde:  $\blacklozenge$  datos experimentales, — ajuste de GAB.



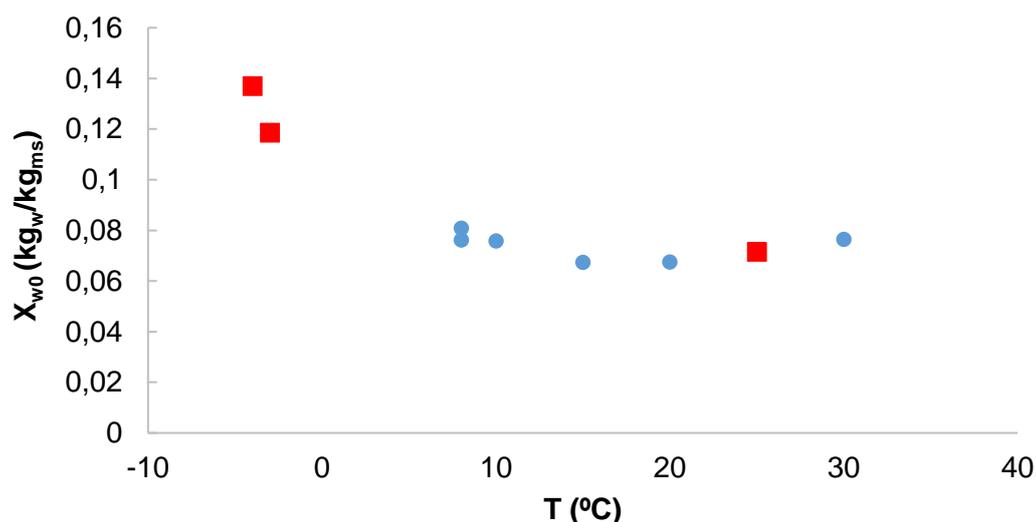
**FIGURA 15.** Isothermas de sorción de pollo a  $25^{\circ}\text{C}$ : donde:  $\bullet$  datos experimentales, — ajuste de GAB.

En la Tabla 4 se muestran los parámetros de GAB obtenidos, donde se puede observar que conforme disminuye la temperatura el contenido en humedad de la capa monomolecular aumenta, este fenómeno ha sido publicado por otros autores (Figura 16) (Delgado y Sun, 2002; Iglesias y Chirife, 1976). Este comportamiento se debe a que la disminución de la temperatura aumenta la viscosidad de la fase líquida, y por consecuencia la tensión superficial. A mayor tensión superficial, mayor adsorción de agua a la matriz sólida.

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

Parámetros de GAB	TEMPERATURA (°C)		
	-4	-3	25
K	1,044	1,042	0,988
C	0,936	2,513	200
X <sub>w0</sub>	0,137	0,119	0,072

También se puede apreciar que el valor del parámetro K el cual está relacionado con el calor de sorción de la multicapa, se incrementa al descender la temperatura. El valor de C o constante de Guggenheim, que está vinculada con el calor de sorción de la monocapa, se reduce al reducir la temperatura. Esto quiere decir, que la matriz proteica del tejido requiere cada vez menos energía para adsorber moléculas de agua, lo que viene ratificado por el aumento de la humedad de la capa monomolecular, que con la misma energía adsorbe más moléculas, no obstante, las interacciones de las moléculas de agua entre ellas o energía de adsorción de la multicapa necesita mayor energía, probablemente reduciendo el contenido total de agua adsorbida por el sistema



**FIGURA 16.** 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).

## CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un sistema de medida que permite obtener isotermas de sorción a temperaturas próximas a la congelación, incluso llegando a temperaturas más bajas.

Se han obtenido isotermas inmediatamente anteriores a la temperatura de congelación, por lo que se puede considerar como un primer paso de aproximación de medida a bajas temperaturas, pudiendo en un futuro utilizar este sistema para realizar modelos más complejos que permitan diferencia proporciones másicas de agua en estados líquidos y sólidos.

## AGRADECIMIENTOS

Los agradecimientos suelen ser una parte alegre y entusiasta, pero por desgracia en mi caso no puede ser así, ha sido un largo y duro el camino para llegar hasta aquí.

Gracias a Pedro y a Marta, por su comprensión y paciencia en los momentos más difíciles de mi vida, por dejarme salir unas horas antes para poder coger el tren y volver a casa.

Gracias a mi madre, a mi hermano, a Félix y a Nuria, porque vosotros me disteis fuerzas para que continuase y terminase este camino tan duro y tan alejado de vosotros. A Hugo el único que consigue traernos un poco de felicidad.

Para ti papá, porque siempre me animaste y me apoyaste para que consiguiese mis deseos. Me viste empezar esta etapa de mi vida, pero por desgracia te fuiste de repente. No puedo expresar en palabras todo lo que siento así que solo te digo:

Te quiero y no te olvidaré jamás.

“¿Piensas que los muertos a los que hemos querido nos abandonan del todo? ¿No crees que los recordamos especialmente en los mayores apuros?  
Tu padre vive en ti...”

J.K.Rowling

## REFERENCIAS

Barbosa-Cánovas, G. V., Fontana Jr, A. J., Schmidt, S. J., Labuza, T. P. 2008. Water activity in foods: fundamentals and applications (Vol. 13). Editorial: John Wiley & Sons. Iowa (E.E.U.U.).

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. 2010. Estudio de los espectros dieléctricos para el control de calidad de alimentos. Instituto de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo Vol. Thesis. Universidad Politécnica de Valencia.

Devine, C. E., Bell, R., Lovatt, S., Chrystall, B. B., Jeremiah, L. E. 1996. Red meats. In Freezing Effects on Food Quality, Jeremiah, L. E. (ed.). Marcel Dekker, New York.

- Fennema, O. R., Powrie, W. D., Marth, E. H. 1973. Low temperature preservation of foods and living matter. New York: Marcel Dekker.
- Fontan, C.F., Chirife, J. 1981. The evaluation of water activity in aqueous solutions from freezing point depression. *Journal of Food Technology* 16, 21-30.
- Franks, F. 1985. Biophysics and biochemistry at low temperatures. Cambridge University Press. Cambridge, EE. UU. p. 21. 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
- Hamdami, N., Monteau, J. Y., Le Bail, A. 2004. Transport properties of a high porosity model food at above and sub-freezing temperatures. Part 1. Thermophysical properties and water activity. *Journal of Food Engineering*, 62, 373-383.
- Jie, W., Lite, L., Yang, D. 2003. The correlation between freezing point and soluble solids of fruits. *Journal of Food Engineering*, 60, 481-484.
- Lewicki, P. P. 1997. The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. *International Journal of Food Science and Technology*, 32(6): 553-557.
- Leygonie C, Britz TJ, Hoffman LC. Impacto de la congelación y descongelación en la calidad de la carne: Revisión. *Carne Sci.* 2012; 91 : 93-8
- Lide, R. D. 2003. Handbook of Chemistry and physics. 84th Edición, CRC Press.
- Lomauro, C. J., Bakshi, A. S., Labuza, T. P. 1985. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. *LWT- Food Science and Technology*, 18(2): 111-117
- Martínez Navarrete, N., Andrés Grau, A., Chiralt Boix, A., Fito Maupoey, P. 1998. Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno. Universidad Politécnica de Valencia (ed.)
- Pezzutti, A. and G. H. Crapiste. 1997. Sorptional equilibrium and drying characteristics of garlic. *J. Food Eng.* 31(1):113-123.
- Ponce-Alquicira, E. 2006. Cambios bioquímicos pre y postmortem. In Hui, Y. H, Guerrero, I., Rosmini, M. R. (Eds), *Ciencia y tecnología de carnes*. pp. 111-135. Limusa, México D.F.
- Rahman, M.S., Machado-Velasco, K. M., Sosa-Morales, M. E., Velez-Ruiz, J. F. 2008. Freezing Point: Measurement, Data and Prediction. In *Food Properties Handbook*, Rahman, M.S. (e.d.), Taylor & Francis Group, LLC., CRC Press, Boca Ratón, pp: 153-192
- Rahman, S. 2009. *Food Properties Handbook, Second Edition*. CRC Press.
- Singh, R. P. y Heldman, D. R. 2001. Introduction to Food Engineering. Capítulo 7: Food freezing. Academic Press. California, EE. UU.
- Stokes, R. H., Robinson, R. A. 1965. Interactions in aqueous nonelectrolyte solutions. I. Solute-solvent equilibria. *The Journal of Physical Chemistry*, 70(7), 2126-2131.
- Traffano-Schiffo, M. V., Castro-Giráldez, M., Fito, P. J., Balaguer, N. 2014. Thermodynamic model of meat drying by infrared thermography. *Journal of Food Engineering*, 128: 103-110.
- Traffano-Schiffo, M.V. 2017. Espectrofotometría de Baja Frecuencia aplicada a Sistemas Alimentarios. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- Traffano-Schiffo, M.V.; Castro-Giraldez, M.; Fito P.J.; Balaguer, N. 2013. Thermodynamic model of meat drying by infrared thermography. *Journal of Food Engineering*, 128(0):103- 110.
- USDA, 2007. Contenido en agua de carnes y aves. Servicio de Inocuidad e Inspección de los Alimentos, Departamento de Agricultura de los Estados Unidos.
- Warris, P.D. (2003). *Ciencia de la carne*. Editorial Acirbia, S.A., Zaragoza (España).