

TRANSICIÓN VÍTREA EN ALIMENTOS CONGELADOS

CARLOS E. ORREGO A. *

RESUMEN

En la congelación de alimentos la transición vítrea (TV) asociada con la fase crioconcentrada no congelada (FCNC) ha sido objeto de numerosos estudios en la última década, desde que Levine y Slade (1998) relacionaron la cinética de los polímeros con los procesos fisicoquímicos de los alimentos.

Las pérdidas de calidad de los alimentos congelados, debido a reacciones enzimáticas o recristalización, pueden reducirse sustancialmente cuándo la FCNC está en estado vítreo. Es por ello útil conocer las relaciones entre composición, temperatura y velocidad de congelación de los alimentos para identificar rangos de formulación, condiciones de procesamiento y/o almacenamiento que prolonguen su vida de anaquel.

Introducción

Un alimento puede considerarse como una solución acuosa de una parte sólida conformada por uno o varios solutos. Cuando se inicia la congelación se forma hielo (agua pura) enriqueciéndose la solución en solutos en un proceso conocido como crioconcentración. El proceso se representa en un diagrama de fases como el de la figura 1.

* Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

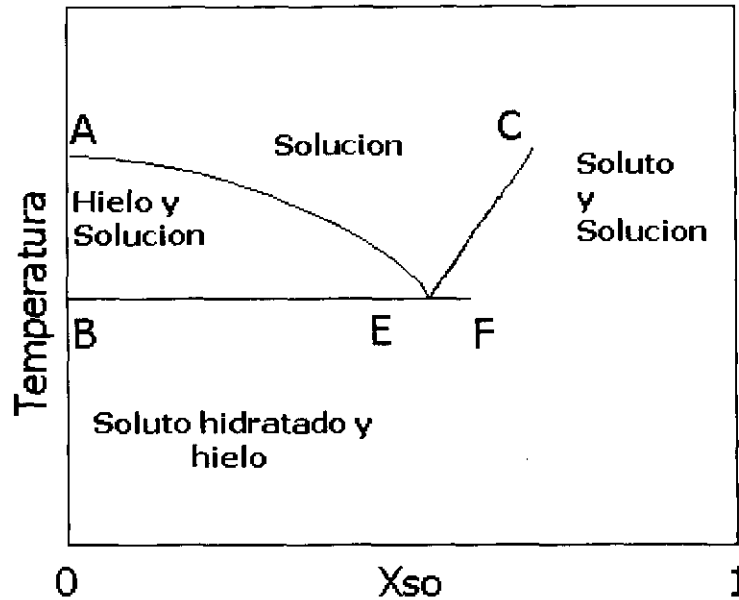


Fig 1. Diagrama de fases (X_{so} , fracción másica del soluto)

La curva AE representa el equilibrio entre la solución y el hielo; se le llama curva de congelación y cada punto de ella relaciona la temperatura y la concentración de soluto (s) en el alimento.

La curva EC muestra el equilibrio entre la solución y el soluto hidratado: la solución en todo punto de EC está saturada; se le denomina curva de solubilidad.

Las curvas de congelación y solubilidad se intersectan en el punto eutéctico E, en donde el hielo y el soluto cristalizan simultáneamente. La línea eutéctica BEF es la temperatura eutéctica (T_E) mas alta en la que se alcanza la solidificación máxima del sistema.

La fase vítrea en alimentos congelados

La cristalización del soluto debajo de T_E está muy limitada pues en la fase concentrada no congelada (FCNC) la cristalización se ve obstaculizada por un incremento exponencial de la viscosidad. Al continuar el enfriamiento la FCNC sufre un proceso de transición entre un estado líquido viscoso y un estado vítreo.

Un vidrio se define como un sólido metastable que ha retenido el desorden del estado líquido, de viscosidad entre 10^{10} y 10^{14} Pa.s . En términos cinéticos la temperatura vítrea (T_g) se define como aquella en la que un material alcanza este rango de viscosidades (Rahman, 1995).

Para describir el proceso de transición vítrea (TV) se ha propuesto un diagrama de estado suplementario que permite observar el comportamiento del FCNC cuando su concentración es de supersaturación.

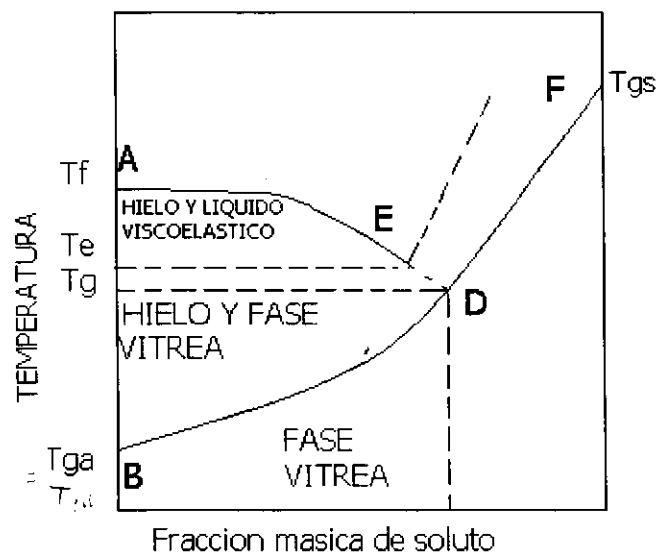


Fig.2 Diagrama de fases incluyendo la transición vítrea . T_f : temperatura de fusión; T_e : Temperatura eutéctica ; T_g : Temperatura vítrea , T_{ga} : Temperatura vítrea del agua, T_{gs} : temperatura vitrea del soluto (Adaptado de Goff,1997)

En el diagrama de la figura 2 la línea de congelación y la de solubilidad están acompañadas de una curva de transición vítrea BDF. El estado vítreo se forma en una temperatura de transición (punto D) inferior a la del punto eutéctico E. El contenido de agua en D es agua no congelable.

La temperatura de transición desciende desde T_g del material amorfo puro hasta un valor teórico T_{gs} del agua pura (-135°C) . T_{gs} y X_{sr}^{gs} fijan el estado físico del soluto no cristalizabile. T_{gs} es la máxima temperatura de TV y se ubica en la prolongación de la

curva de equilibrio de congelación y la línea de TV. X_{sg} es la composición del soluto en T_{ge} ; T_{me} es la temperatura final de la curva de congelación o temperatura eutéctica.

En la figura 3 se muestra un diagrama de fases de este tipo para soluciones de sacarosa.

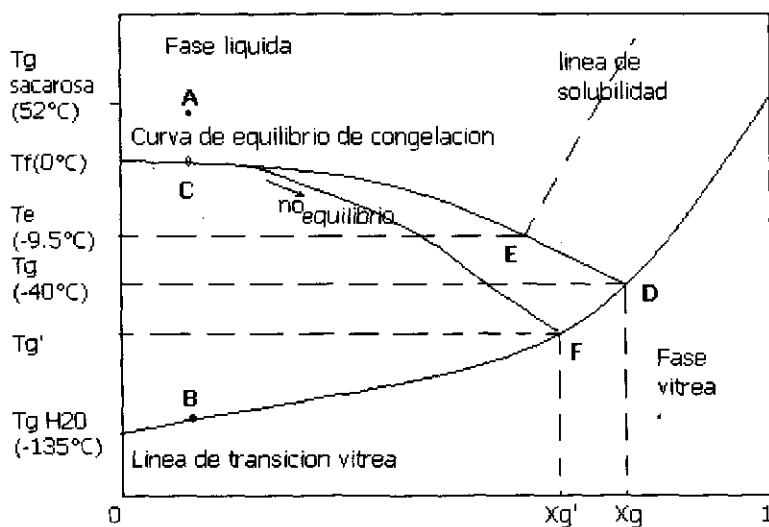


Fig. 4 Congelación de soluciones de sacarosa (Roos y Karel, 1991)

Partiendo de una solución de sacarosa al 20% a temperatura ambiente (punto A), el punto B muestra una T_g antes de la separación de fases. En términos prácticos es la temperatura en la que aparecería la fase vítrea en condiciones de enfriamiento rápido, sin formación ni separación de hielo de la muestra. Con enfriamiento lento la solución presentaría nucleación y cristalización un poco por debajo del punto C de la curva de congelación (siempre hay un pequeño sobreenfriamiento para luego alcanzar la temperatura de equilibrio de congelación) comenzando la formación de hielo y la crioconcentración de la FCNC. La trayectoria del proceso es la que se señala en la figura en la dirección CE.

A medida que la FCNC se concentra se incrementa su temperatura de TV (T_g). El incremento sigue la curva BFD, se presenta el fenómeno descrito de viscosidad creciente que justifica que se baje de la temperatura eutéctica de -9.5°C en una condición de no equilibrio o soluto supersaturado. Se llegará así hasta una concentración crítica de soluto en donde ocurrirá la transición de una fase viscoelástica amorfa a otra de sólido vítreo

amorfo. Esta transición es de 2º orden, entendiéndose con ello un cambio de fase en el que no hay liberación o absorción de calor (las de primer orden son isotérmicas y en ellas hay flujo de calor).

En la figura 3 se muestra una trayectoria de no equilibrio de las posibles (CF) pues dependen de la rata de remoción de calor (Fig. 4)

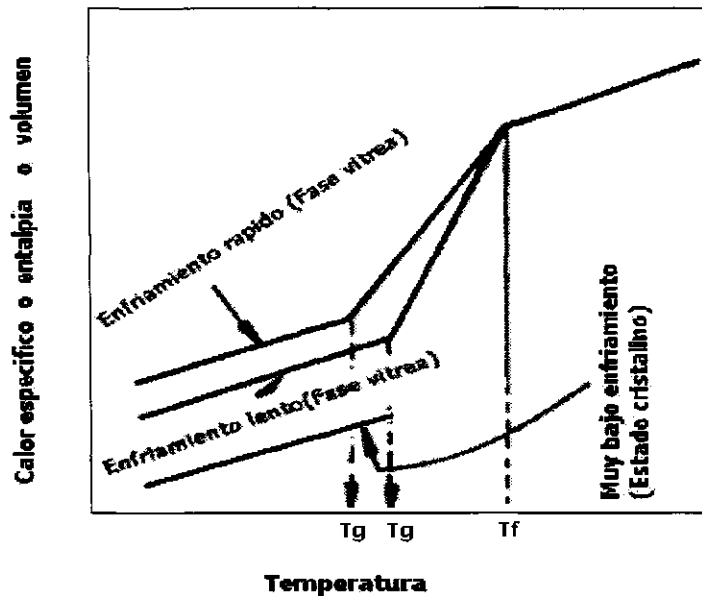


Fig. 4 Influencia de la velocidad de enfriamiento en T_g (Rahman, 1995)

Medida de la transición vítrea

La transición vítrea (TV) se caracteriza generalmente por una discontinuidad en las propiedades físicas, mecánicas, eléctricas y térmicas de los alimentos (Fig. 5). La medida de las propiedades térmicas y mecánicas es la esencia de las técnicas usadas para estudio de este fenómeno. En particular es muy utilizada la medida del calor específico (C_p) por calorimetría de barrido diferencial (DSC de su nombre en inglés: differential scanning calorimetry). El principio en el que se basa el método es la medida de la diferencia del flujo de energía en dos sustancias (una de ellas de referencia) cuando se someten a un mismo programa de temperatura controlada.

Otras técnicas son las mecánicas (análisis termomecánico y análisis mecánico dinámico), las de medida de la movilidad molecular (Espectroscopía de resonancia magnética nuclear, espectroscopía de resonancia de spin electrónico y análisis dieléctricos). Todas ellas pueden complementarse con técnicas microscópicas, ópticas o electrónicas, para correlacionar los efectos de los cambios en la microestructura de los alimentos cuando se almacenan por encima o debajo de sus temperaturas vítreas, o los efectos de aditivos - temperaturas vítreas y estabilidad.

Utilidad de la información sobre transición vítrea

Los alimentos son muy estables en estado vítreo pues debajo de la T_g los compuestos que intervienen en el deterioro requieren de tiempos del orden de meses años para difundirse en distancias moleculares y así poder reaccionar. Hay una intensa actividad investigativa tendiente a manipular la T_g mediante selección de ingredientes; las maltodextrinas han sido utilizadas para incrementar la viscosidad, retardar cristalización, mejorar características durante el secado y para encapsulación (Goff,1997).

En la parte horizontal de la curva de la figura 6 se muestra el rango en el que los productos de la hidrólisis del almidón (PHA) son útiles como ingredientes o aditivos para encapsulación, crioestabilización o para facilitar una operación de secado. La parte inferior corresponde a los propósitos de edulcoramiento, reacciones de pardeamiento y crioprotección; en la zona intermedia se ubican los ingredientes anti - endurecedores del pan (anti - staling).

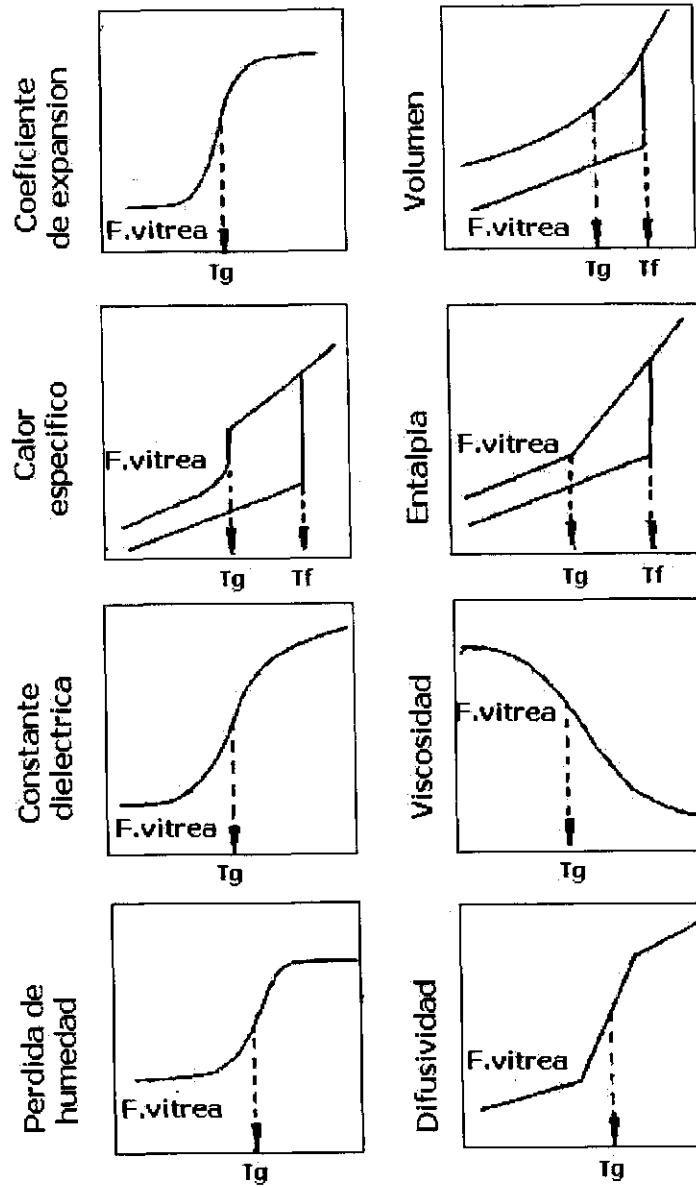


Fig. 5 Comparación de características entre los estados líquido y vítreo (Rahman, 1995)

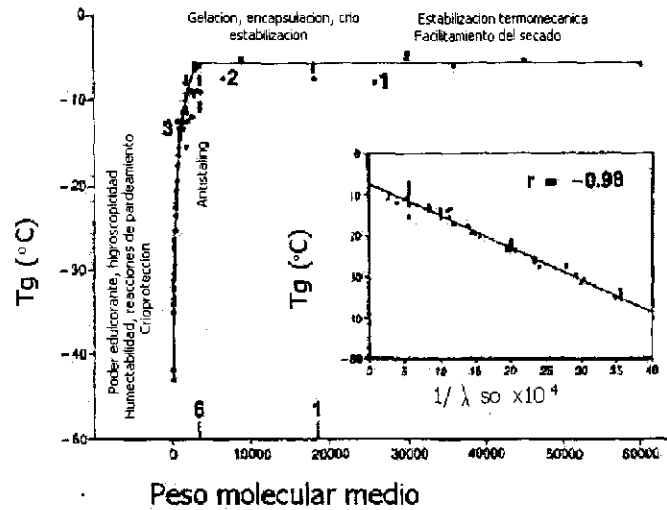


Fig.6 . Efecto del peso molecular en la temperatura vítrea de PHA . λ so es el peso molecular del soluto(Levine y Slade, Carbohydrate Polymer, Elsevier applied Science Publishers Ltd, London, 1986). Tomado de Rahman, 1995.

Conclusiones

Hay un creciente interés en el estudio del estado (vítreo, viscoso o líquido) de la FCNC en los alimentos congelados por su relación con las reacciones de deterioro durante el almacenamiento (recristalización, reacciones enzimáticas y químicas) . Por ello la capacidad de medir y/o conocer la información referente a las transiciones, su interpretación y efecto es de importancia para la mejora en las formulaciones y vida útil de los alimentos.

BIBLIOGRAFIA

- Goff, H. Measurement and interpretation of the glass transition in frozen foods en . Quality in frozen foods. Erickson,M.,Hung,Y (Editores). Chapman & Hall. New York 1997
- Levine, H.; Slade, L. Thermomechanical properties of smal carbohydrates - water glasses and rubbers: kinetically metastable systems at subzer temperature. 1988. Citados por Goff (1997)
- Rahman, S. Food properties handbook. CRC Press. Boca Ratón. 1995
- Roos, Y.; Karel,M. Amorphous state and delayed ice foormation in sucrose solutions . Int. Journal of food Science and Technology. 26: 553 - 566 , 1991.