

MODELO PARA LA PREDICCIÓN DE PUNTOS DE CONGELACION DE ZUMOS

V CONGRESO DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS

Auleda, J.M^a, Hernández, E., Raventós, M

Dept Enginyeria Agroalimentària i Biotecnologia. Universitat Politècnica de Catalunya (UPC).

Av. del Canal Olímpic 15, 08860 Castelldefels (Barcelona)

(* Corresponding Autor: Fax (+34) 93 552 00 01, e-mail: merce.raventos@upc.edu

Palabras clave: Punto de congelación, zumos de fruta, concentrados, °Brix, azúcares .

Resumen.

El objetivo de este trabajo es establecer un modelo que permita predecir el punto de congelación (freeze point depression, FPD) de un zumo de fruta a diferentes concentraciones, partiendo de las condiciones iniciales.

En los ensayos realizados de temperatura de congelación con zumos de frutas a distintas concentraciones, se ha observado, al representar gráficamente las curvas de concentración – temperatura de congelación del zumo y las curvas de los azúcares básicos (glucosa, fructosa y sacarosa), que las de los zumos están siempre comprendidas entre las envolventes superior de la sacarosa e inferior de la glucosa. Se constata la relación entre la temperatura de congelación y la composición en azúcares básicos que contiene un zumo a concentraciones comprendidas entre 10 y 40°Brix.

Se propone una correlación que partiendo de las condiciones iniciales de un zumo de fruta, en la que se conoce: la concentración del zumo en °Brix obtenida mediante un refractómetro y la composición de azúcares básicos en tanto por ciento obtenida mediante una cromatografía HPLC. Se establece un procedimiento que relacione los pesos moleculares de la sacarosa y de la glucosa con el peso molecular promedio del zumo. Esta correlación permite predecir la temperatura de congelación del zumo a la concentración deseada.

Las correlaciones existentes como la de Constela, Choi i Okos, etc, permiten determinar las variables dependientes de la temperatura y que intervienen en el proceso como son: concentración, densidad, calor específico, conductividad térmica, etc.

INTRODUCCIÓN

La crioconcentración se basa en la separación de sólidos solubles de una fase líquida mediante la congelación del agua que contiene. Para poder abordar mediante simulación el proceso de cálculo de alguno de los dos métodos existentes como el de crioconcentración en suspensión o el de crioconcentración de capa de hielo, es necesario conocer las variables características del proceso (temperatura del punto de congelación a una determinada concentración, densidad, conductividad térmica, calor específico, etc) de las que, a menudo, no se dispone información.

Se ha diseñado un equipo de crioconcentración en la planta piloto de industrias alimentarias de la Escuela Superior de Agricultura de Barcelona basado en un equipo frigorífico funcionando a expansión directa. Por el interior del evaporador construido con placas de acero inoxidable, circula el refrigerante, por el exterior el zumo a concentrar, que se distribuye por un sistema hidráulico que lo conduce a un colector con orificios situado en la parte superior de las placas. El zumo forma una película uniforme laminar descendente en la placa enfriada por la evaporización del fluido frigorífico. El sistema presenta ventajas de simplicidad y economía respecto a los métodos de crioconcentración existentes. El equipo ha sido descrito y ensayado con soluciones de azúcares (fructosa, glucosa y sacarosa) habiendo alcanzado concentraciones de 30 °Brix. (Raventós et al.,2007) mostrando la limitación del sistema que es proporcional a la disminución de la temperatura de congelación debida a la concentración del mosto.

Las variables relacionadas con la disminución de la temperatura y con la concentración en el proceso de crioconcentración han sido investigadas por:

-C.S. CHEN (JOFE, vol. 51, nº 6, 1986), el cual establece dos modelos:

Modelo 1-Para soluciones ideales:

$$M_s = \frac{KX_s}{(1 - X_s) \cdot \Delta t} \quad (1)$$

Donde:

M_s es el peso molecular del soluto

X_s es la fracción másica del soluto en kg/kg solución

$K=1000 K_f$ y K_f es el descenso del punto de congelación que es constante para el agua ($K_f=1,86 \text{ kg}^\circ\text{K/kg mol}$).

Δt = Depresión del punto de congelación.

Modelo 2-Basado en el concepto de la ligazón de soluciones se introduce en el denominador de la ecuación (1), la variable b.

$$M_s = \frac{KX_s}{(1 - X_s - bX_s)\Delta t} \quad (2)$$

Donde:

b es una variable ligada a la solución por unidad de peso y relacionada con la congelación y temperatura.

Esta última ecuación contiene dos variables desconocidas, que pueden determinarse mediante dos pares de valores de X_s y Δt escogidos entre valores separados, 10 % y 30 % de los valores de las concentraciones, los cuales nos pueden determinar el peso molecular efectivo o Effective Molecular Weight (EMW, kg/kmol) del zumo.

También se encuentran los modelos descritos por (P.Chen, et al., 1996).

En ambas investigaciones existe relación entre, M_s , X_s y Δt .

OBJETIVO

El principal objetivo de este trabajo es predecir el punto de congelación (Δt) de cualquier zumo de frutas partiendo de un $M_{s, \text{equi}}$ y X_s obtenidos de las condiciones iniciales del zumo, para un intervalo característico de 10 a 35 ° Brix coincidente con el intervalo de funcionamiento óptimo del criocentrador (Raventós et al., 2007)

Predecir las temperaturas de congelación del zumo a diferentes concentraciones nos permitirá ajustar modelos al funcionamiento del equipo que nos permitan simular y optimizar el proceso de criocentración.

MATERIAL Y MÉTODOS

A. Preparación de las muestras

Se ha utilizado zumo concentrado de manzana, pera y melocotón, procedentes de industrias transformadoras de Lérida (Cataluña). Los zumos de partida tienen una concentración de unos 70° Brix y han sido obtenidos por evaporación en múltiple efecto y con recompresión mecánica de vapor (RMV). Se preparan muestras a diferentes concentraciones mediante dilución con agua.

B. Análisis químico

Contenido de azúcares en el zumo. Los niveles de fructosa, glucosa y sacarosa del zumo se han determinado mediante una cromatografía del tipo High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Con columna Spherisorb NH2 (25 x 0.4 cm) partículas de 5 micras; fase móvil: Acetonitrilo : Agua (75 : 25); Caudal: 1,5 ml/min; Volumen de inyección: 20 microlitros. Los análisis se repiten tres veces.

C. Determinaciones realizadas

Medida de la concentración (°Brix).

Los grados Brix miden la cantidad de sólidos solubles presentes en una disolución de jugo o pulpa, expresados en porcentaje de sacarosa. Las medidas de concentración de los zumos se ha realizado en grados Brix a una temperatura de $20^{\circ} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Se ha empleado un refractómetro ATAGO modelo DBX-55A con precisión de $\pm 0,1$ °Brix y rango de medida de 0 a 55 °Brix.

Depresión del punto de congelación (Δt).

Se han congelado muestras de los zumos de manzana, pera y melocotón a las siguientes concentraciones: 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 °Brix.

Los datos del punto de congelación de las distintas disoluciones se han obtenido por triplicado, realizando las curvas de enfriamiento de 12 ml de cada muestra de diferente concentración dentro de un congelador a -20°C . El registro de temperatura se realiza con sondas termopar tipo K Termopar sensor TESTO model 177-T4, con precisión de $0,1$ °C previamente calibradas en agua destilada. Las sondas se han colocado en el centro del tubo de ensayo y se han conectado a un data logger que registra la temperatura a intervalos de 15 s. El data logger usado es “Testo Comfort Software Basic”

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Caracterización química de los zumos

De la cromatografía de líquidos de alta resolución HPLC se han obtenido los valores representados en la “Tabla 1”.

Tabla 1. Composición de azúcares de las muestras

ZUMO	% fructosa	% glucosa	% sacarosa
manzana	61,92	21,94	16,14
pera	52,53	39,08	8,39
melocotón	25,45	18,76	55,80

Conocido el tanto % de contenido de cada azúcar en el zumo, se ha hallado el peso molecular equivalente, realizando la siguiente proporción:

$$p_f = \frac{\%f.mf}{100} \quad p_g = \frac{\%g.mg}{100} \quad p_s = \frac{\%s.ms}{100}$$

$$M_{\text{sequi,m}} = p_f + p_g + p_s \quad (3)$$

Donde %f, %g, %s son el tanto por ciento de fructosa, glucosa, sacarosa, obtenidos del análisis HPLC y mf, mg y ms, son respectivamente los pesos moleculares de la fructosa, glucosa y sacarosa, respectivamente 180,16, 180,16 y 342.3 gr/mol.

M_{Sequi} corresponde al peso molecular equivalente del zumo.

Operando con los valores de la tabla 1 se obtienen los pesos moleculares equivalentes para los zumos de manzana, pera y melocotón (gr/mol equiv):

$$M_{Sequi, Ma} = 206$$

$$M_{Sequi, Per} = 194$$

$$M_{Sequi, Mel} = 271$$

B. Punto de congelación (ΔT)

Para obtener los puntos de congelación en función de la concentración se parte de las curvas de enfriamiento de cada muestra, como se indica en "Fig. 1".

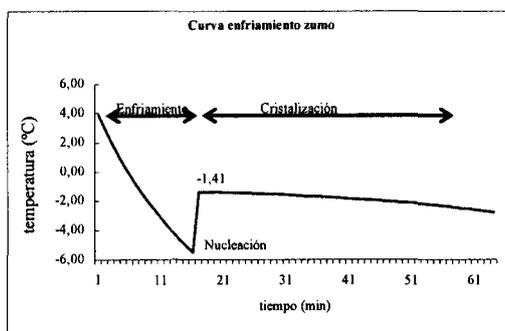


Fig. 1 Curva de enfriamiento

La temperatura más baja de la curva de congelación indica el comienzo de la formación de los primeros cristales de hielo (nucleación), seguido de un incremento de temperatura asociado al calor latente de cambio de estado. La temperatura más alta alcanzada entonces, es el punto de congelación de la muestra, asociada a la etapa de crecimiento de los cristales de hielo (cristalización). La diferencia entre el punto de congelación y la temperatura más baja alcanzada se denomina subenfriamiento.

Los puntos de congelación en °C a diferentes concentraciones expresadas en °B son los indicados en "Tabla 2".

Tabla 2, Puntos de congelación °C y °Brix de zumos de Pera, manzana y melocotón

(°Brix)	Zumo manzana t °C	Zumo Pera t °C	Zumo melocotón t °C
10	-1,07	-1,05	-1,00
15	-1,74	-1,80	-1,60
20	-2,50	-2,50	-2,05
25	-3,20	-3,60	-2,70
30	-4,10	-4,30	-3,25
35	-5,20	-5,50	-4,20
40	-6,70	-6,60	-5,60

Como es sabido, el punto de congelación de los zumos disminuye al aumentar su concentración. Las diferencias entre zumos son debidas a distintas concentraciones de azúcares presentes, a diferentes contenidos de residuos sólidos y a otras características presentes y no consideradas de cada zumo.

Tabla 3, Puntos de congelación de la d-fructosa, d-glucosa y sacarosa en °C para distintas concentraciones en °Brix

(°Brix)	D-fructosa ^a	D-glucosa ^b	Sacarosa ^c
10	-1,165	-1,171	-0,623
15	-1,868	-1,882	-1,009
20	-2,675	-2,703	-1,461
25	-3,610	-3,661	-1,998
30	-4,707	-4,794	-2,646
35	-6,012	-6,156	-3,445
40	-7,591	-7,821	-4,454

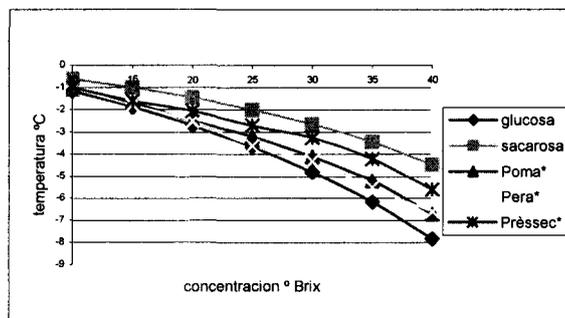
^a Calculado con la ecuación (2) y b=0,14 y Xs=180,16

^b Calculado con la ecuación (2) y b=0,18 y Xs=180,16

^c Calculado con la ecuación (2) y b=0,28 y Xs=342,3

Los valores obtenidos (Δt , °Bx) de los zumos de manzana, pera y melocotón y los valores límites superior (sacarosa) y límite inferior (glucosa) se encuentran representados en la figura 2.

Fig. 2 Variación de las temperaturas de congelación de los mostos entre curvas extremas de la glucosa y sacarosa



D. Determinación de la correlación.

Se establece una correlación para un determinado zumo, realizando una proporción de su peso molecular equivalente con los pesos moleculares de la glucosa y sacarosa y de las respectivas temperaturas para cada concentración.

$$\frac{X_{S-S} - X_{S-G}}{X_{S-m} - X_{S-G}} = \frac{T_{S,Bx} - T_{G,Bx}}{T_{m,Bx} - T_{G,Bx}} \quad (4)$$

En donde:

X_{S-S} , X_{S-G} y X_{S-m} son respectivamente los pesos moleculares de la sacarosa, d-glucosa y del zumo obtenido según (3)

$T_{S,Bx}$, y $T_{G,Bx}$ son respectivamente las temperaturas de la sacarosa y glucosa correspondientes a los grados Brix. Chen (1986)

$T_{m,Bx}$ es el valor de la temperatura estimada a la concentración.

Procediendo con (4) y los valores de la tabla 3 se obtienen los valores de las temperaturas estimadas a las diferentes concentraciones de los zumos de manzana, pera y melocotón.

CONCLUSIONES

Se han comparado las curvas de congelación de zumos de manzana, pera y melocotón con las de los azúcares que los componen, referenciados a su concentración en grados Brix y se ha observado que el punto de congelación del zumo siempre se encuentra entre los valores superiores de la curva de congelación de la sacarosa y el valor de la curva inferior de la glucosa, existiendo una relación entre el punto de congelación obtenido con un peso molecular equivalente $M_{s,equi}$ hallado con los azúcares básicos (fructosa, glucosa y sacarosa) que contiene el zumo.

Los errores relativos presentan por general valores inferiores al 7 % entre 10 y 25 °Bx y valores inferiores al 12 % en la zona de 25 a 40 ° Bx.

REFERENCIAS

- [1] Chen, C.S., "Effective Molecular Weight of Aqueous Solutions and Liquid Foods Calculated from the Freezing Point Depression", *Journal of food Science*, Volume 51, No 6, 1537-1553 (1986)
- [2] Ping Chen, Xiao Dong Chen, Kevin W. Free. "Measurement and Data Interpretation of the Freezing Point Depression of Milks" *Journal of Food Engineering* 30 (1996) 239-253
- [3] Alvarado, J.D., Romero, C.H. (1989). Physical properties of fruits: density and viscosity of juices as functions of soluble solids and content and temperature. *Latin American Applied Research*, Bahia Blanca, v.19, n. 15, p.15-21
- [4] Chen, X.D., Chen, P. (1996). Freezing of aqueous solution in a simple apparatus designed for measuring freezing point. *Food Research International*. Vol. 29. N° 8, pp 723-729.
- [5] Choi, Y. and Okos, M.R. (1986) Effect of temperature and composition on the thermal properties of foods. *Food Engineering and Process Applications*, Vol.1, Transport Phenomena, ed. M. Le Maguer and P. Jelen, Vol.1, pp.93-101. Elsevier, London.
- [6] Heldman, D.R., Lund, D.B. (1992) *Handbook of food engineering*, Marcel Dekker, Inc. New York.
- [7] Ibarz, A., Miguelsanz, R. (1989). Variation with temperature and soluble solids concentration of the density of a depectinated and clarified pear juice. *Journal of Food Engineering*, 10, 319-323
- [8] Raventós, M., Hernández, E., Auleda, J.M., Ibarz, A Concentration of aqueous sugar solutions in a multi-plate cryoconcentrator. *Journal of Food Engineering*, 79 (2007) 577-585 .

AGRADECIMIENTOS

A la industria de Zumos Nufri que ha suministrado los zumos ensayados.