

## 2.- El proceso de congelación.<sup>3</sup>

La congelación es uno de los métodos mas antiguos para la preservación de alimentos. En el presente siglo, gracias al desarrollo de procesos de refrigeración mecánica, la industria de la congelación se ha convertido en una de las componentes, mas importantes de la tecnología de alimentos.

En el caso particular de la liofilización, la manera como se lleve a cabo la congelación previa tiene una influencia decisiva sobre las características del producto final. Este efecto es particularmente marcado en el caso de los extractos de café, razón por la cual conviene examinar con algún detalle los principios que rigen la congelación, tanto del agua pura como de las soluciones complejas.

### 2.1. Congelación del agua pura.

Consideremos el enfriamiento a presión constante entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_3$  de la figura 2, suponiendo que la rata a la cual se retira calor a la solución permanece constante durante todo el proceso. La variación de la temperatura de la muestra en función del tiempo ( o de la cantidad de calor retirada que es proporcional ) aparece en la figura 5.

Inicialmente, la temperatura decrece linealmente y el calor retirado es únicamente calor sensible de la muestra. El punto S corresponde al fenómeno de subenfriamiento, es decir a un descenso de la temperatura por debajo del punto de congelación. Una vez que la cristalización comienza, se observa un rápido aumento de la temperatura hasta  $T_2$  (  $0^{\circ}\text{C}$  ). A partir de ese momento, y durante todo el proceso de congelación, la temperatura permanece constante y el calor retirado corresponde al calor latente de congelación.

Una vez que toda el agua presente se ha convertido en hielo, se observa de nuevo un descenso lineal de la temperatura - hasta el valor final  $T_3$ . La pendiente de la recta es dos -

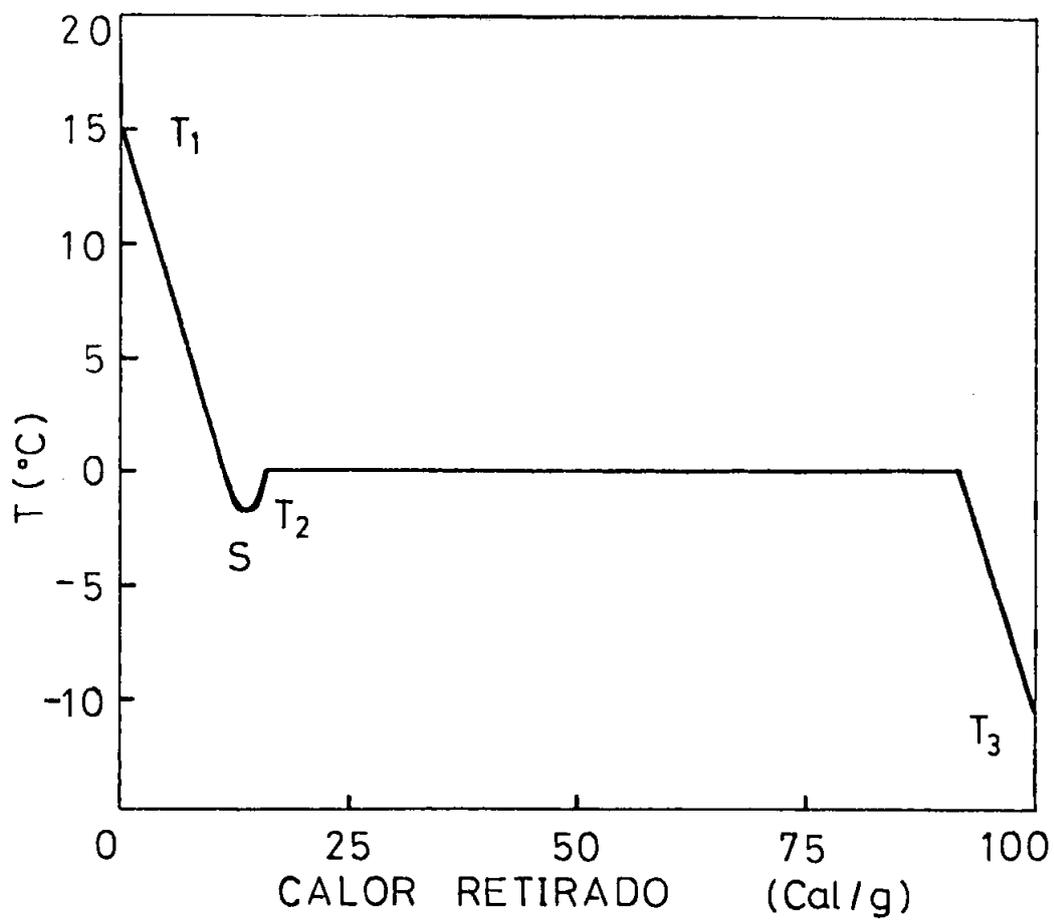


FIGURA 5

veces mayor que en la primera parte, ya que el calor específico del hielo es la mitad del del agua.

Más adelante examinaremos en detalle el proceso de cristalización mismo.

## 2.2. Congelación de una solución binaria.<sup>3</sup>-

En la práctica, el estudio de sistemas complejos, tales como soluciones acuosas, teñidos o fluidos naturales, reviste un interés mucho mayor que el del agua pura. Las propiedades de dichos sistemas son en general de una gran complejidad, razón por la cual nos limitaremos aquí al estudio de soluciones binarias cuyo comportamiento es en muchos aspectos similar al de los extractos líquidos de café.

La figura 6 nos muestra el diagrama temperatura-composición de una solución agua-sucrosa. Como es usual en estos casos este diagrama corresponde a una presión de una atmósfera. La influencia de presiones inferiores la examinaremos en la parte correspondiente a la liofilización.

El diagrama comprende cuatro fases principales: solución pura, hielo más solución, hidrato de sucrosa más solución y sólidos. Las líneas de separación son las curvas de equilibrio entre las diferentes fases. Así por ejemplo, la línea AB, llamada curva de congelación, representa el equilibrio entre la solución y la fase sólida del componente presente en exceso (hielo). La línea BC corresponde al equilibrio entre la solución y el hidrato de sucrosa y se denomina la curva de super solubilidad. Estas dos curvas se cortan en el punto B, llamado punto eutéctico, que es la única combinación de concentración y temperatura a la cual la solución puede coexistir con formas sólidas del solvente y del soluto. La temperatura eutéctica ( línea E, B, F, ) es la temperatura por debajo de la cual la totalidad de la solución se solidifica.

La curva AB tiene una pendiente negativa, lo cual indica una disminución de la temperatura de congelación cuando la concentración de soluto aumenta. Igualmente, la pendiente positiva de la curva BC indica un incremento de la solubilidad de la sucrosa al subir la temperatura.

Consideremos ahora el enfriamiento de la solución a partir

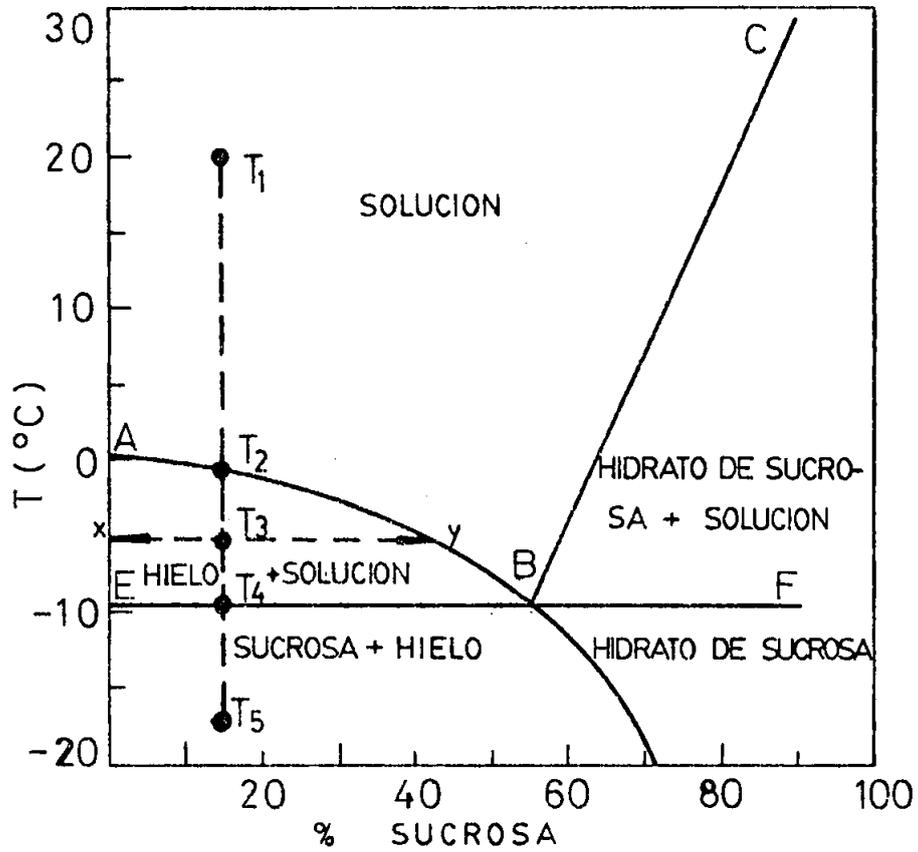


FIGURA 6

de la temperatura  $T_1$  hasta la temperatura  $T_5$  indicadas - en la figura 6. Como en el caso del agua pura, supondremos que el calor es retirado a una rata constante. La curva de temperatura en función del tiempo aparece en la figura 7.

Como en el caso del agua pura, la temperatura desciende linealmente en función del tiempo hasta alcanzar la curva de congelación. En ese punto se presenta un cierto subenfriamiento que, como veremos más adelante, depende de la rata de enfriamiento. Cuando la cristalización comienza, la temperatura sube bruscamente hasta  $T_2$ , valor que corresponde a la curva de congelación. La formación de cristales de hielo produce un aumento de la concentración de la solución restante cuyo punto de congelación disminuye.

Por esa razón, al contrario de lo que ocurre con el agua pura la temperatura no se mantiene constante.

A una temperatura intermedia ( $T_3$ ), la concentración de la solución restante está dada directamente por el punto Y de la gráfica. El cociente  $T_3Y/T_3X = \text{cantidad de hielo/cantidad de solución}$ , permite también calcular la cantidad de hielo que se ha formado a cada temperatura intermedia.

Al llegar a la temperatura eutéctica ( $T_4$ ) se observa un nuevo subenfriamiento y luego una zona de temperatura constante que corresponde a la formación del sólido eutéctico. Esta etapa no implica ningún aumento de la concentración de la solución ya que se produce la formación simultánea de cristales de hielo y de hidrato de sucrosa en proporciones iguales.

Una vez terminada la solidificación, la temperatura vuelve a disminuir, pero el calor retirado es únicamente calor sensible. En la etapa comprendida entre  $T_2$  y  $T_4$ , la mayor parte del calor retirado corresponde al calor latente de formación del hielo, aunque a causa de la disminución de temperatura, es necesario absorber una cierta cantidad de calor sensible.

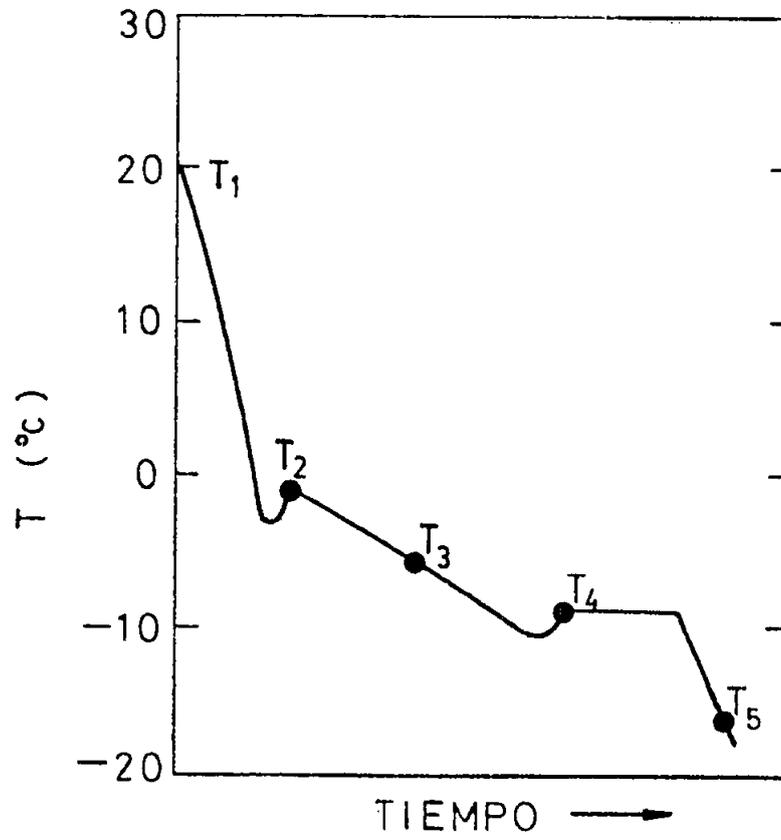


FIGURA 7

2.3. Depresión del punto de congelación.

En el caso de soluciones simples es posible calcular de una manera sencilla la disminución del punto de congelación del solvente provocada por la disolución de un soluto dado. Como lo vimos antes, ( Fig.6, línea AB ) esa disminución es tanto más acentuada cuanto mayor es la cantidad de soluto. Un efecto similar se produce sobre el punto de ebullición de la solución ( es decir sobre la temperatura a la cual la presión de vapor es igual a la atmosférica ). La figura 8 ilustra este hecho claramente. Las líneas plenas corresponden al agua pura y las líneas discontinuas a la solución considerada.

Suponiendo que la solución es diluida, la depresión  $\Delta T_c$  del punto de congelación está dada por la expresión:

$$\Delta T_c = \frac{RT_o^2}{L_c} \frac{C}{M_s} \quad (14)$$

donde C es la concentración de soluto (% en peso ),  $L_c$  es el calor latente de congelación por unidad de masa,  $M_s$  es la masa molecular del solvente y  $T_o$  su temperatura de congelación.

Una medición precisa de la depresión del punto de congelación puede ser utilizada para determinar la masa molecular de una substancia.

2.4. Congelación de soluciones complejas.

En el caso de productos alimenticios o de tejidos vivos y dado el gran número de constituyentes en solución, es prácticamente imposible dar una descripción en términos de diagramas de fases, como los que se pueden trazar para las soluciones binarias o aún ternarias. Las curvas de temperatura en función del tiempo pueden, sin embargo, suministrar - informaciones útiles para la comprensión de los procesos que intervienen en esos casos.

La figura 9 muestra la curva de congelación de un extracto de café, determinada experimentalmente en el LIQC. Como en las soluciones estudiadas anteriormente, se observa primero una variación lineal de la temperatura que se prosigue hasta el comienzo de la cristalización en el punto S. Se ve luego un brusco aumento de temperatura hasta el punto B que

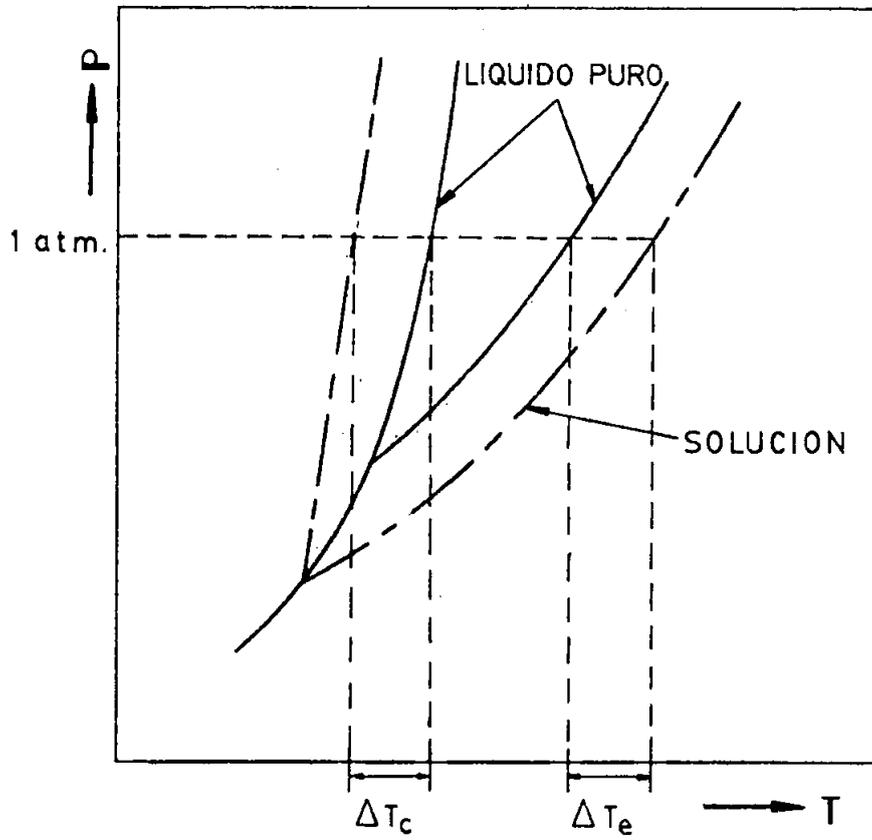


FIGURA 8

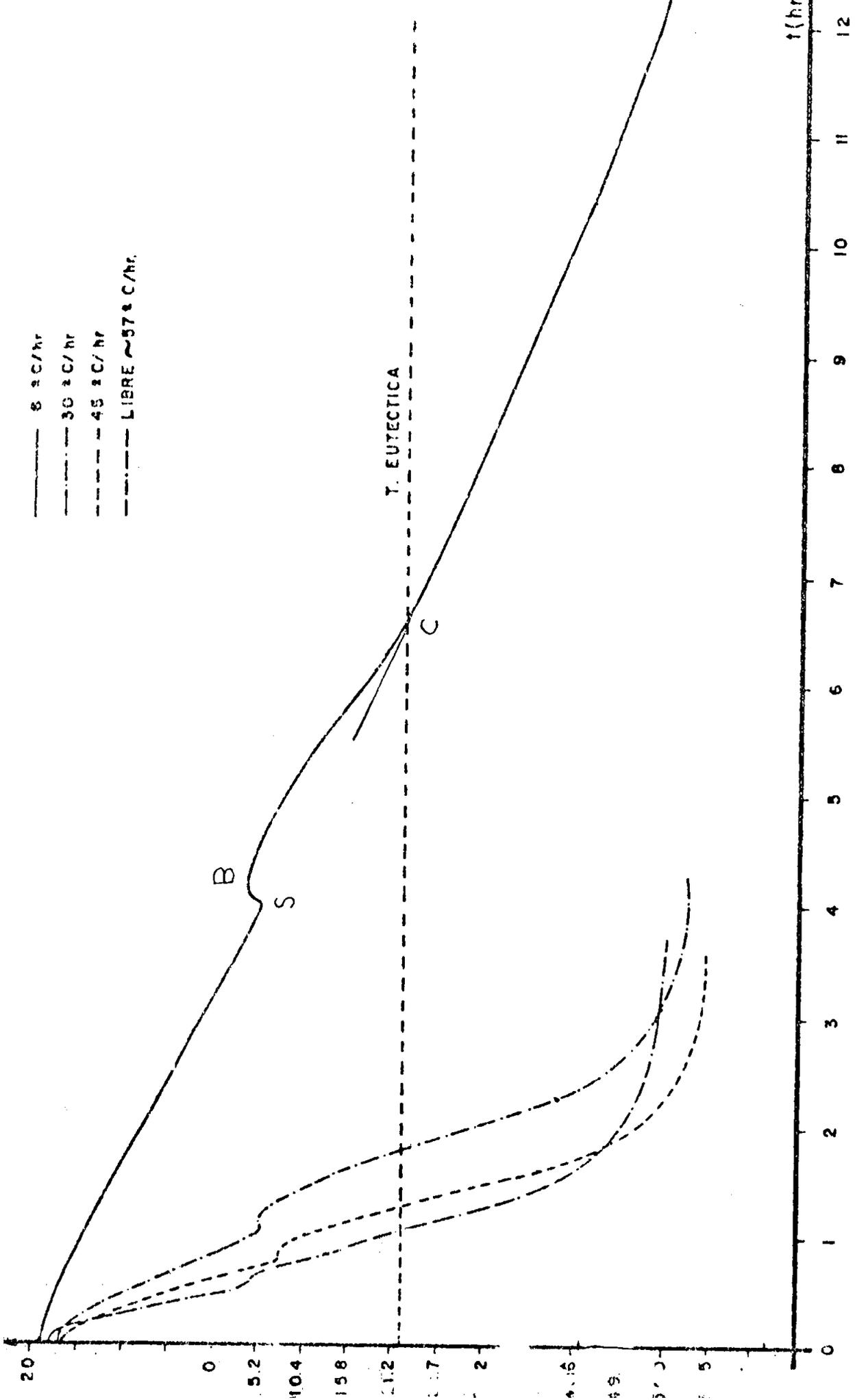


FIGURA 9 TEMPERATURA DEL PRODUCTO DURANTE LA CONGELACION

corresponde a la temperatura de congelación de equilibrio. Al igual que en las soluciones binarias, la temperatura desciende luego progresivamente, a medida que se forman los cristales de hielo y que la solución restante se concentra. En este caso, sin embargo, no se observa el "plateau" correspondiente a la temperatura eutéctica que aparece en las soluciones binarias. La explicación de este hecho reside en el gran número de substancias presentes en el extracto, cada una de las cuales posee una temperatura eutéctica diferente. Los "plateaux" son probablemente muy cortos y cercanos y su superposición los hace prácticamente imposibles de distinguir en la gráfica. Para fines prácticos, la temperatura que tiene el mayor interés es aquella a la cual todo el extracto se ha solidificado, que corresponde también a la temperatura eutéctica más baja de todos los solutos presentes en el sistema. Dicha temperatura puede ser determinada aproximadamente a partir del punto de inflexión C de la curva de la figura 9. Una medición más precisa de la temperatura de solidificación puede hacerse mediante determinaciones de la constante dieléctrica o de la resistencia eléctrica del producto.

Con ayuda de gráficas como la de la Fig. 9, obtenidas a diferentes concentraciones, es posible trazar un "diagrama de fases" para el extracto de café, muy similar al de una solución binaria y que puede ser utilizada con fines prácticos.

La figura 10 muestra el diagrama de fases obtenido en el LIQC<sup>4</sup> a partir de extractos de la Fábrica. La temperatura de solidificación ( " eutéctica " ) observada es  $-25^{\circ}\text{C}$  y la concentración correspondiente aproximadamente 65%.

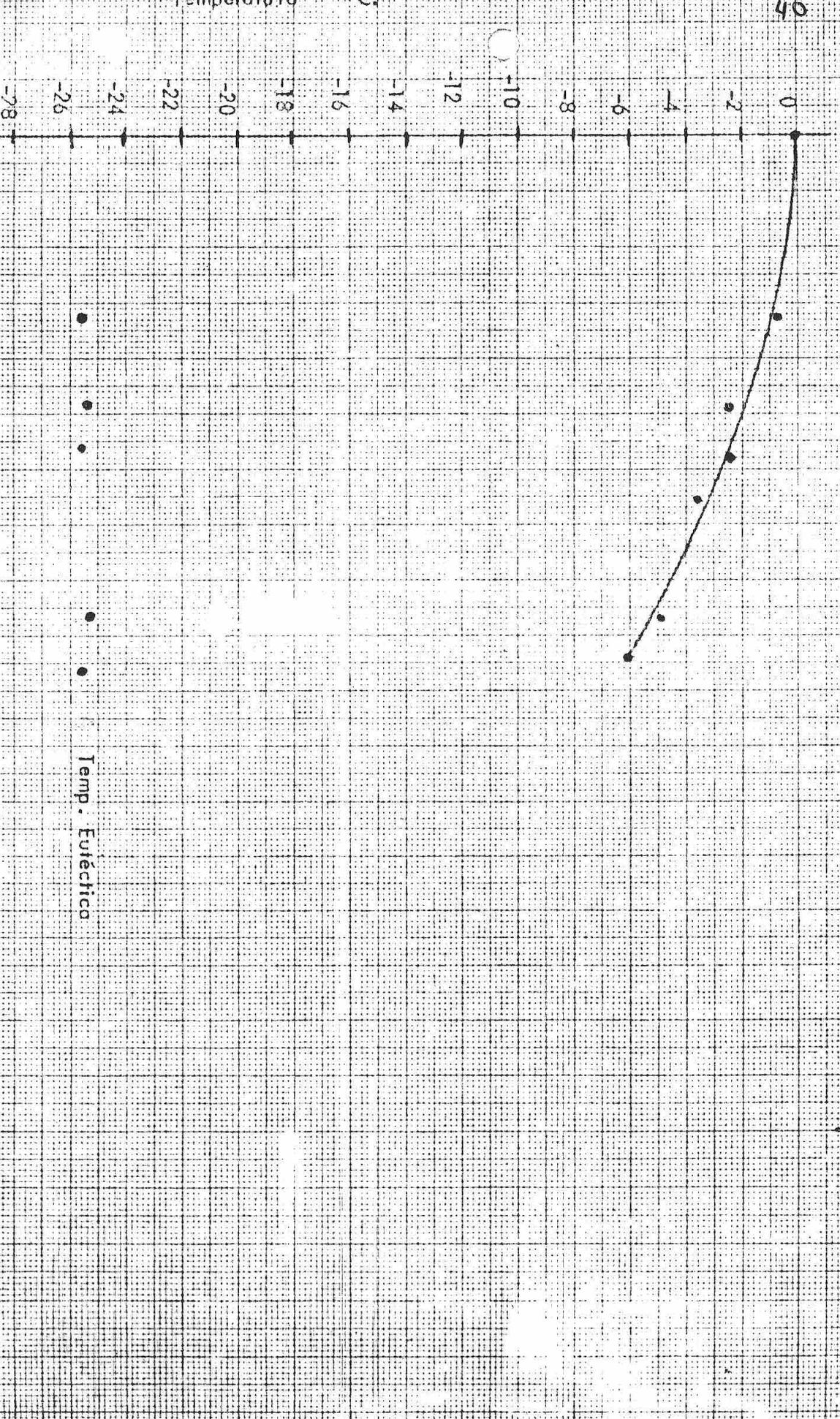
El sólido obtenido por debajo de la temperatura eutéctica, está formado de cristales de hielo puro rodeados de una matriz amorfa ( sin estructura definida ) sólida, que contiene todos los solutos inicialmente presentes en el café y el agua que no cristaliza. La figura 11 muestra esquemáticamente dicha configuración.

## 2.5. Nucleación y crecimiento de los cristales de hielo.-

Como lo veremos en la discusión detallada de los diferen

GRAFICA Nº 10

CURVA DE CONGELACION



ETAPAS DE LA CONGELACION DE UNA SOLUCION

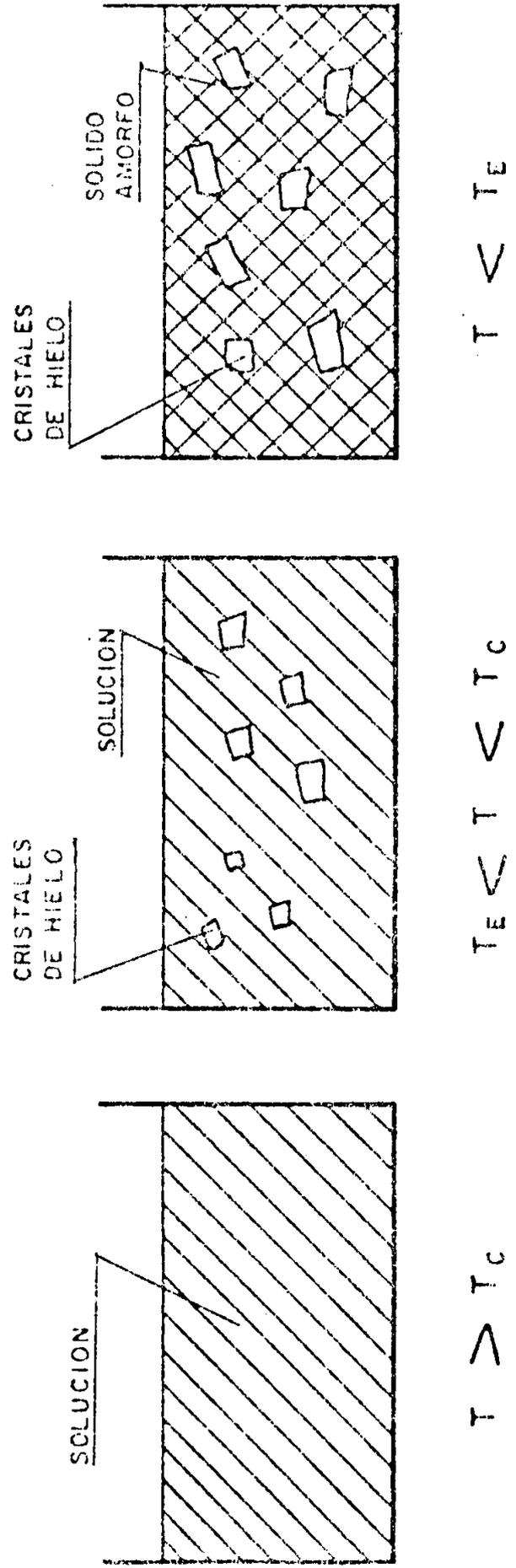


FIGURA 11

tes procesos, el tamaño y la forma de los cristales de hielo juegan un papel esencial en el desenvolvimiento de cada uno de ellos y afectan de manera apreciable las características del producto final. En lo que sigue analizaremos con algún detalle los procesos de nucleación y crecimiento de los cristales de hielo, analizando los factores que los rigen.

### 2.5.1. N u c l e a c i ó n . -

Como lo vimos anteriormente, la curva de enfriamiento del agua pura o de una solución, presenta siempre un cierto subenfriamiento antes de que se inicie la congelación. Este hecho indica que existe una barrera de energía que es preciso sobrepasar para que los primeros cristales se puedan formar.

Consideremos la variación de energía  $\Delta G$  del sistema asociada con la formación de un cristal de hielo, que supondremos esférico por comodidad.  $\Delta G$  estará dado por:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_p + 4 \pi \sigma r^2 \quad (15)$$

en donde  $r$  es el radio del cristal,  $\Delta g_p$  la variación de energía asociada con la solidificación del agua y  $\sigma$  es la energía superficial entre el hielo y el agua.

El primer término es siempre negativo y corresponde a la energía liberada cuando se forman los enlaces entre las moléculas de agua que conducen a la estructura cristalina. El segundo término, que es siempre positivo, corresponde a la energía necesaria para formar una superficie de separación sólido-líquido. Este término es el responsable de que exista la "barrera de energía" de que habíamos antes. A causa de ese término, los cristales deben tener un radio mínimo para poder crecer. Si su radio es inferior a ese valor, tienden a fundirse ya que eso disminuye la energía del sistema.

El radio crítico  $r^*$  puede calcularse sin dificultad a partir de la ecuación (16)

$$r^* = \frac{2 \sigma T_e}{L_c \Delta T} \quad ( 16 )$$

Donde  $T_e$  es la temperatura de congelación al equilibrio,  $\Delta T$  es el grado de subenfriamiento  $T_e - T$ , y  $L_c$  es el calor latente de congelación por unidad de volumen. Esta expresión muestra que cuando el grado de subenfriamiento aumenta, el radio crítico disminuye y la formación de un núcleo de hielo es más fácil. La figura 12 muestra la variación de  $r^*$  con el grado de subenfriamiento.

La formación de gérmenes en la solución es un proceso esencialmente estadístico, y el tamaño más probable de un germen es función del grado de subenfriamiento. Si los gérmenes que aparecen tienen un tamaño inferior al radio crítico, se vuelven a fundir y no se produce la cristalización. La figura 13 muestra la curva que da el tamaño más probable de las partículas que se forman, en función del grado de subenfriamiento, junto con la curva correspondiente al radio crítico. La intersección de las dos nos permite estimar el subenfriamiento al cual la congelación se inicia.

El tipo de nucleación que hemos considerado hasta aquí es la que se denomina "nucleación homogénea" y es la que se presenta en líquidos o en soluciones que no contienen ningún tipo de impureza.

En muestras de agua o soluciones que no son ultra puras, se presenta otro tipo de nucleación, denominado, "nucleación heterogénea" que es la que se presenta cuando los cristales de hielo se forman sobre partículas en suspensión, películas superficiales, o sobre las paredes de los recipientes. Este tipo de nucleación es el más frecuente en sistemas naturales, tales como productos alimenticios, o seres vivos. El papel de esos agentes, denominados nucleantes, es el de reducir el número de moléculas de agua requeridas para la formación de un núcleo que tenga el radio crítico, aumentando la probabilidad de que esto ocurra con un subenfriamiento menor. La figura 14 ilustra algu-

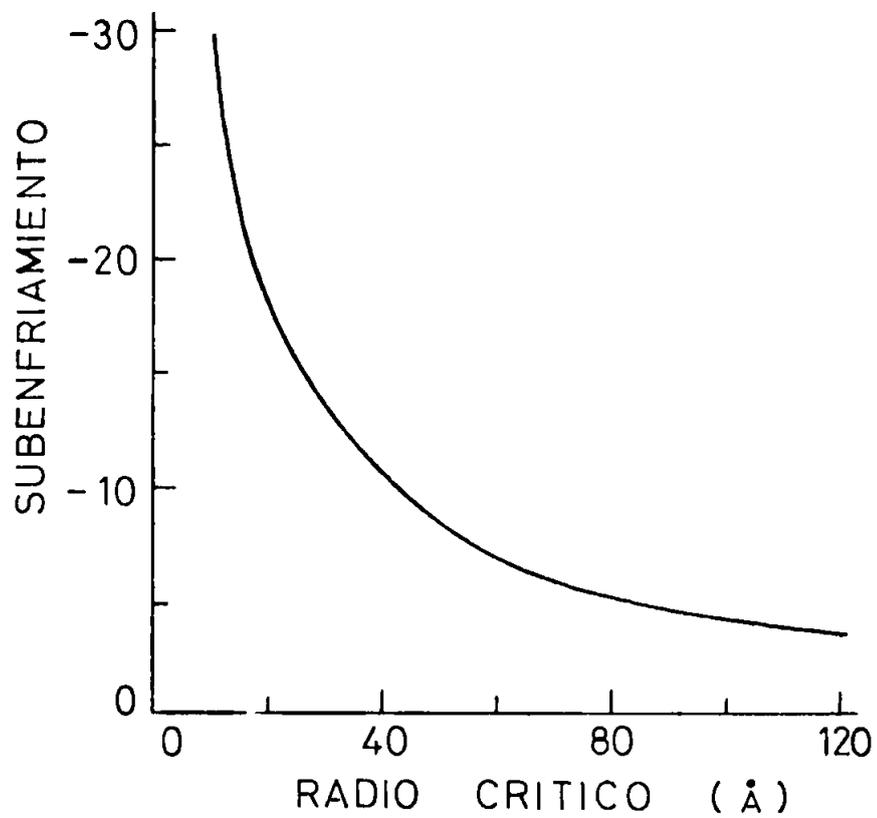


FIGURA 12

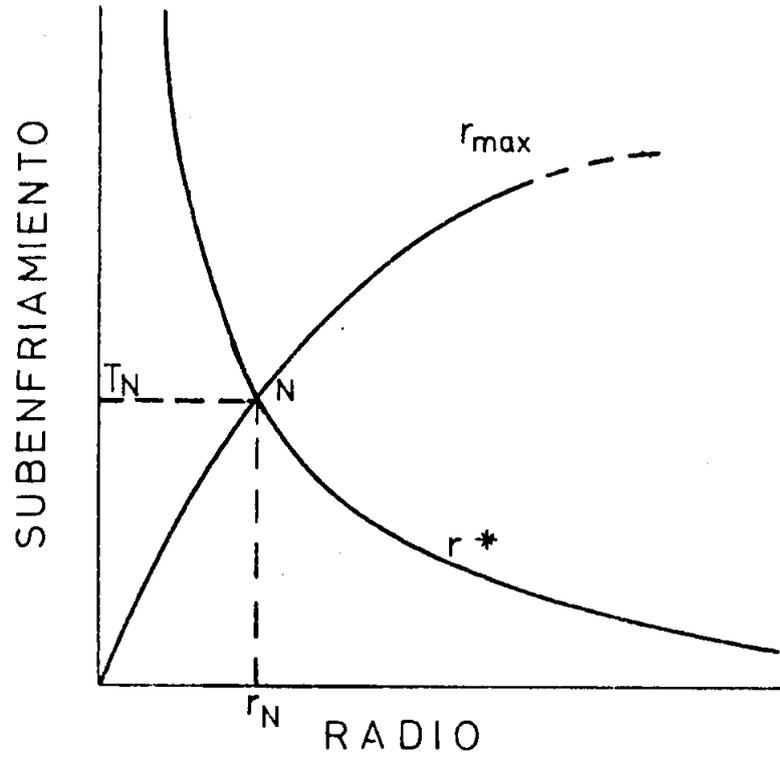


FIGURA 13

FEDERACION NACIONAL DE  
CAFETEROS DE COLOMBIA

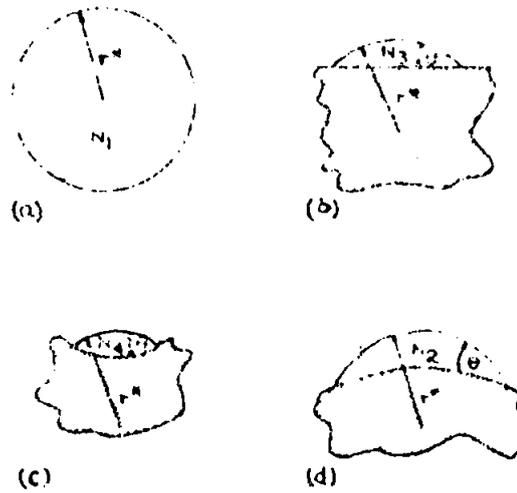


FIGURA 14

nos de los mecanismos que pueden intervenir en este caso.

Es bien sabido que impurezas, en cantidades muy pequeñas, actúan como nucleantes, aunque en mayor o menor grado según sus características. Entre las propiedades que debe tener una impureza para ser un nucleante efectivo, podemos citar las siguientes:

- a) - baja solubilidad en el agua.
- b) - una estructura cristalina similar a la del hielo ( especialmente para los nucleantes inorgánicos ).
- c) - un tamaño suficiente
- d) - posibilidad de formar enlaces hidrógenos con las moléculas de agua, facilitando la formación del núcleo ( especialmente en el caso de los nucleantes orgánicos ).

El otro factor importante en el comienzo del proceso de cristalización es la tasa de formación de núcleos. Las ecuaciones que relacionan dicha tasa con el grado de subenfriamiento son en general complejas y tienen una aplicación bastante restringida. Cualitativamente, sin embargo, es posible dar una descripción satisfactoria del fenómeno como lo muestra la figura 15. Para un subenfriamiento muy bajo, la tasa de nucleación es nula o muy baja, pero se incrementa rápidamente y puede llegar a valores del orden de  $10^4$  núcleos/ $\text{cm}^3 \cdot \text{segundo}$ . Es interesante anotar que, a muy baja temperatura ( subenfriamiento muy grande ), la tasa disminuye de nuevo, debido sobretodo al incremento de la viscosidad del líquido. Como lo muestra también la figura, la nucleación heterogénea es más fácil que la homogénea. La forma de las curvas es similar para diferentes soluciones, pero la posición del máximo varía considerablemente de un sistema al otro, a causa de la influencia de factores como el tipo de solutos, la viscosidad de la solución y aún el tamaño de la muestra. La nucleación puede también ser afectada por factores externos, tales como vibración, agitación u ondas ultrasonoras.

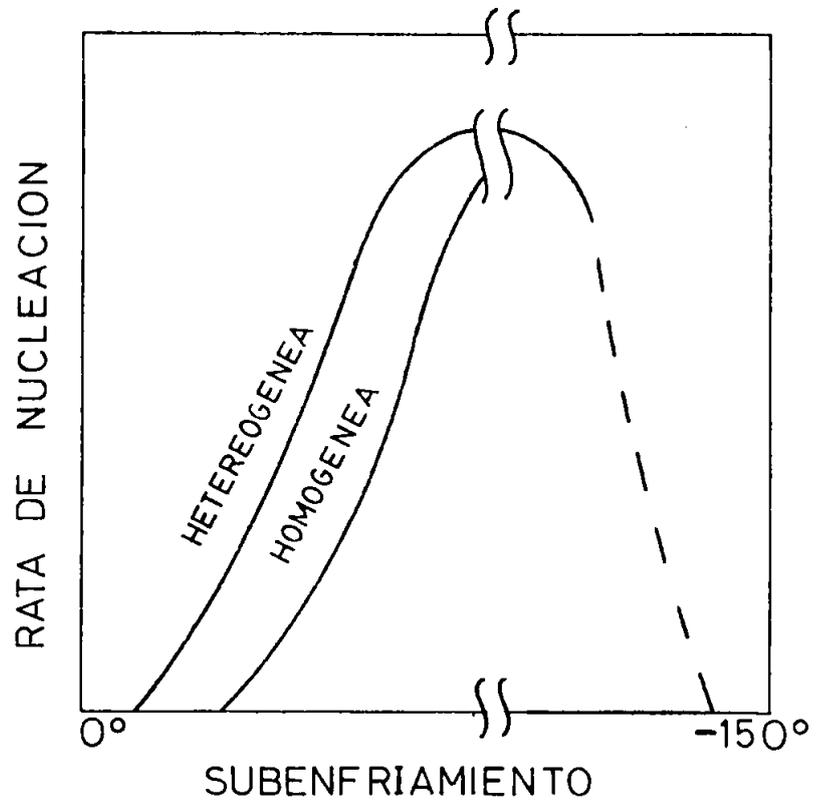


FIGURA 15

2.5.2. Crecimiento y forma de los cristales de hielo.-

La fase siguiente de la cristalización, es el crecimiento de los pequeños núcleos. Ese proceso requiere un cierto grado de subenfriamiento, aunque mucho menor que el que se necesita para la nucleación. El crecimiento tiene lugar por adición de moléculas individuales o, en algunos casos, de agrupación de moléculas.

La figura 16 muestra un ejemplo en el cual, para simplificar, se ha asumido una estructura cúbica. En la figura se muestran tres lugares posibles para la colocación de una nueva molécula. Una molécula situada en el lugar 1, estará relativamente poco ligada, ya que no tiene enlaces sino por la parte inferior con la superficie ya formada. Las moléculas 2 y 3 están más fuertemente unidas al cristal, ya que cuentan con enlaces laterales, siendo la número tres la que está en la posición más estable. El crecimiento se efectúa preferencialmente a través de moléculas colocadas en ese tipo de posiciones. Si las tasas de crecimiento no son muy elevadas, el proceso tiende a efectuarse preferencialmente según ciertas direcciones cristalinas; en el caso de hielo, en el plano perpendicular al eje principal.

Es bueno hacer notar que en el caso de las soluciones, los cristales de hielo que se forman son de una gran pureza y no contienen prácticamente ninguna traza del soluto inicialmente presente. Este efecto es especialmente marcado si el crecimiento de los cristales es lento.

La tasa de crecimiento de los cristales esta gobernada por dos fenómenos de transferencia principales.

- a) - Transferencia de materia, ya que las moléculas de agua de la solución tienen que difundir hasta la superficie del cristal y luego a lo largo de ésta hasta encontrar un sitio apropiado, y las moléculas de soluto deben alejarse de la superficie.
- b) - Transferencia de calor, puesto que el calor latente de congelación debe ser evacuado.

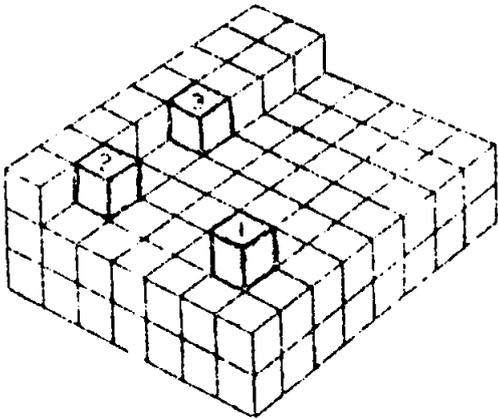


FIGURA 16

En el caso de soluciones diluídas, la transferencia de masa es fácil y la rata de crecimiento está limitada - más bien por la transferencia de calor. Sin embargo, se ha observado que algunos tipos de solutos retardan el crecimiento de los cristales, probablemente porque se adsorben en la superficie de los núcleos, impidiendo - así la adherencia de nuevas moléculas de agua.

A baja temperatura, o en soluciones muy concentradas, la rata puede verse limitada por la viscosidad del líquido que dificulta la difusión de las moléculas.

La rata de transferencia de calor se incrementa con el subenfriamiento de la solución y, por lo tanto, también aumenta la velocidad de crecimiento de los cristales.

En la figura 17 aparece la curva de velocidad de crecimiento, superpuesta a la de rata de nucleación heterogénea que vimos anteriormente.

Comparando esas dos curvas podemos explicar el hecho - bien conocido de que cuando la rata de enfriamiento es elevada, los cristales formados son numerosos y pequeños, y viceversa si la congelación es lenta. Como se puede ver en la figura, si el subenfriamiento es bajo se - formarán muy pocos núcleos y cada uno de ellos crecerá apreciablemente. Por el contrario, si la rata de enfriamiento es elevada, es decir, si el subenfriamiento es - alto, se formarán núcleos muy numerosos que no podrán - crecer sino hasta cierto límite.

El subenfriamiento afecta no sólo el tamaño de los cristales sino su forma. La figura 18 (a), nos muestra la distribución de temperatura en las cercanías de un cristal que está creciendo dentro de una solución subenfriada. Si la interfase se deforma como en la figura (b), la extremidad de la deformación se encontrará a una temperatura cada vez más baja y tenderá a crecer cada vez más rápidamente. Los cristales tendrán una forma de agujas como las que se muestran en la figura 19.

En el caso de la congelación de soluciones, el crecimiento

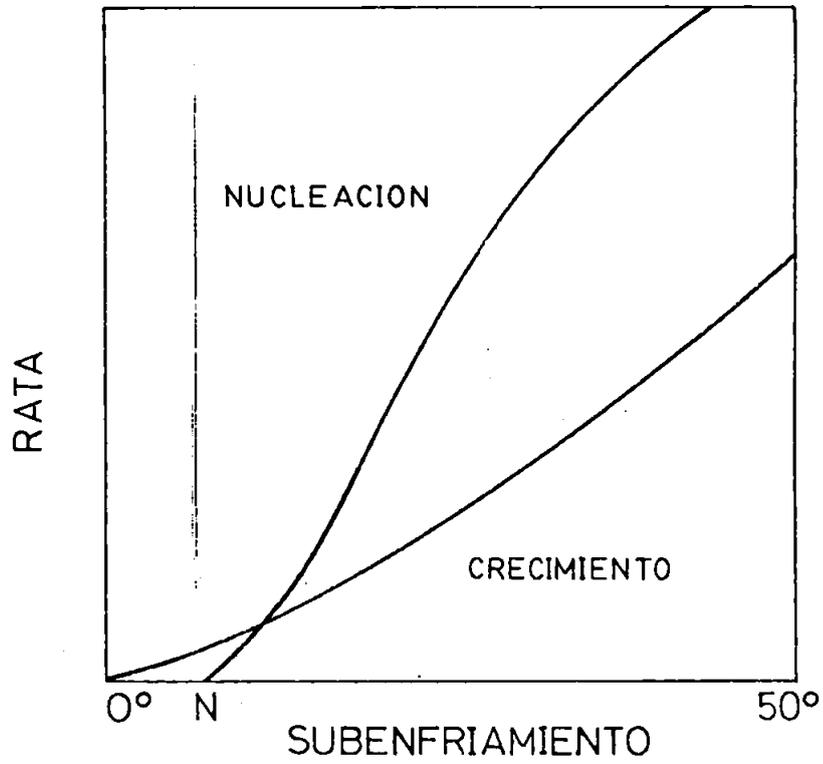


FIGURA 17

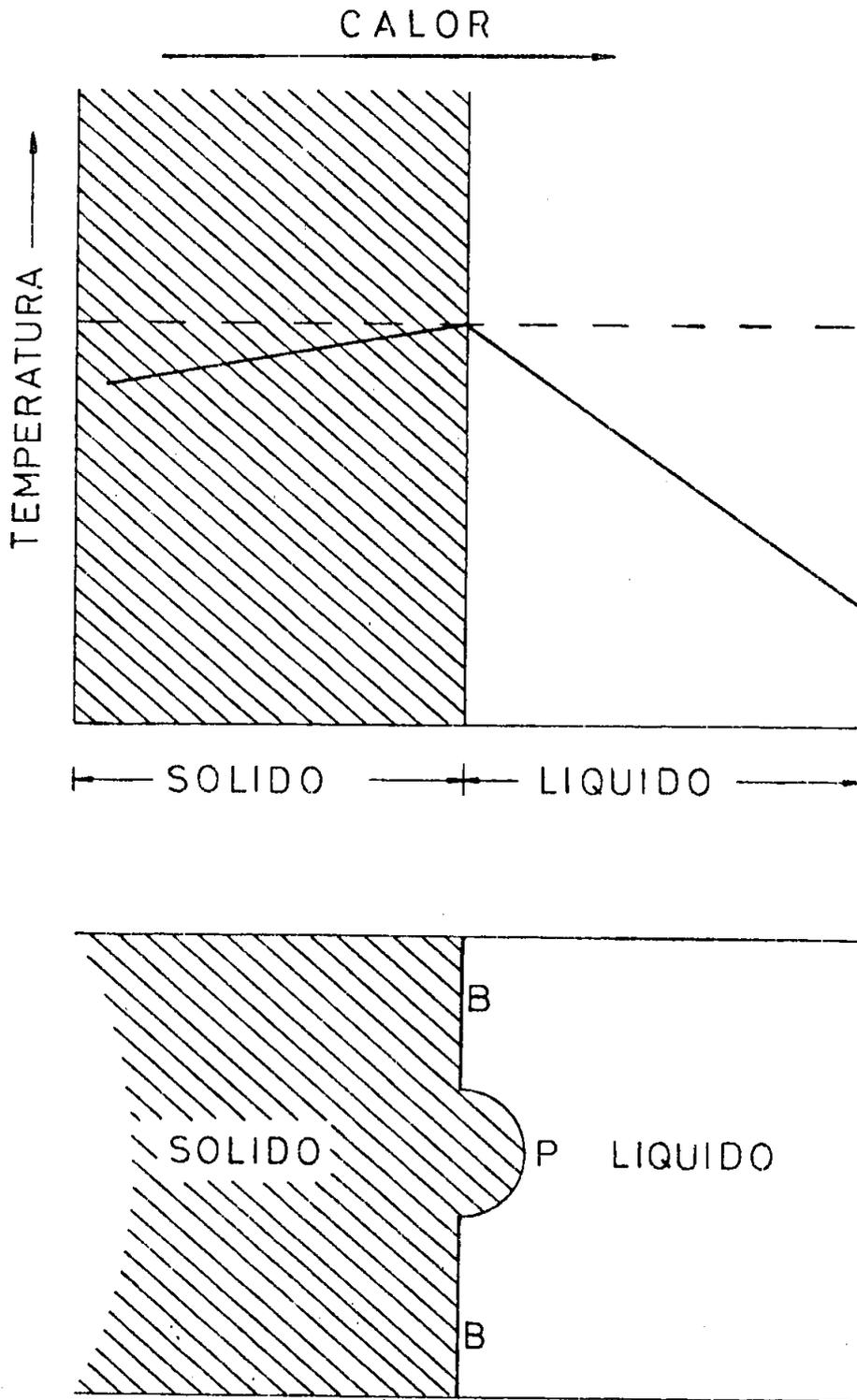


FIGURA # 18

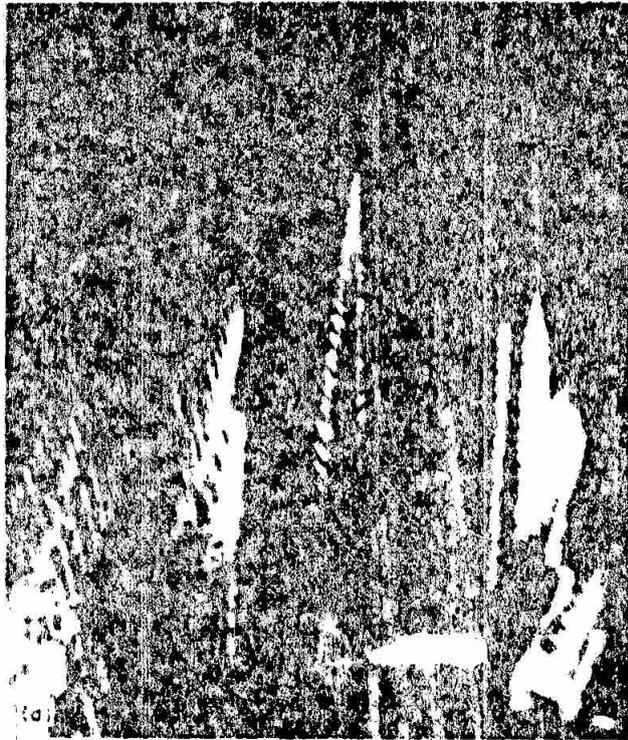
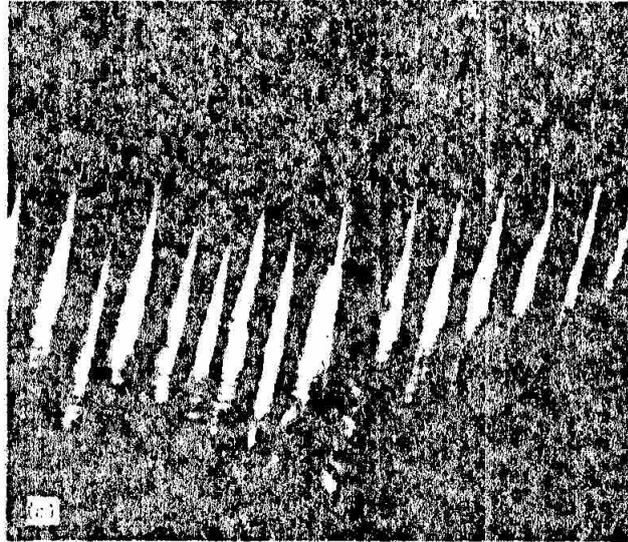


FIGURA 19

**FEDERACION NACIONAL DE  
CAFETEROS DE COLOMBIA**

- 22 -

de los cristales provoca un aumento de la concentración de la solución en las cercanías de la interfase, lo cual causa una variación espacial de la temperatura de congelación. Este fenómeno, denominado subenfriamiento constitucional, favorece también el crecimiento de agujas o dendritas ( cristales en árbol ), y es muy frecuente en el caso particular de los extractos de café.