



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN
BIOPROCESOS**

**DETERMINACIÓN DE CAPACIDAD
CALORÍFICA EN SISTEMAS
MODELO Y NATURALES RICOS EN
AZÚCARES**

OPCION DE TITULACIÓN:

ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

PRESENTA:

I.A. María Angélica Sánchez Romero

DIRECTOR DE TESIS:

DR. Miguel Ángel Ruiz Cabrera

CO-DIRECTOR DE TESIS:

DR. Raúl González García

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P.

OCTUBRE 05, 2020



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN
BIOPROCESOS

**DETERMINACIÓN DE CAPACIDAD
CALORÍFICA EN SISTEMAS
MODELO Y NATURALES RICOS EN
AZÚCARES**

OPCION DE TITULACIÓN:

ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

PRESENTA:

I.A. María Angélica Sánchez Romero

DIRECTOR DE TESIS:

DR. Miguel Ángel Ruiz Cabrera

CO-DIRECTOR DE TESIS:

DR. Raúl González García

SINODALES:

PRESIDENTE:

DR. Miguel Ángel Ruiz Cabrera _____

SECRETARIO:

DR. Raúl González García _____

VOCAL:

DRA. Alicia Grajales Lagunes _____

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P.

OCTUBRE 05, 2020

San Luis Potosí, Septiembre/28/2020

Comité Académico
Programa de Posgrado en Ciencias en Bioprocesos
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Con atención a la Dra. Ruth Elena Soria Guerra
Coordinadora del Programa de Posgrado en Ciencias en Bioprocesos
FCQ-UASLP
Presente

Por medio de la presente hacemos de su conocimiento que el proyecto titulado **“Determinación de calor específico en sistemas modelo y naturales ricos en azúcares”** realizado por la **I.A. María Angélica Sánchez Romero** en las instalaciones del laboratorio de Ingeniería en Alimentos-FCQ, ha sido finalizado y cuenta con los elementos suficientes para su defensa oral y escrita como tesis para obtener así el grado Maestra en Ciencias en Bioprocesos. Sin otro en particular, agradecemos de antemano las atenciones prestadas a la presente

ATENTAMENTE

Comité de sinodales de la alumna



FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS

Av. Dr. Manuel Nava Núm. 6
Zona Universitaria • CP 78210
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 24 40 al 46
fax (444) 826 2372
www.uaslp.mx

Dr. Miguel A. Ruiz Cabrera
Director de tesis

Dr. Raúl González García
Co-director de tesis

Dra. Alicia Grajales Lagunes
Sinodal

Proyecto realizado en:

Laboratorio de Ingeniería en Alimentos de la Facultad de Ciencias
Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Con financiamiento de:

Beca-Tesis del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

(CONACYT): 452271.

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología con el proyecto CB2017-
2018/A1-S-32348.

El programa de Maestría en Ciencias en Bioprocesos de la

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del

CONACyT, registro 000588, en el Nivel Maestría (Consolidado).

Número de registro de la beca otorgada por CONACyT: 452271



Determinación de capacidad calorífica en sistemas modelo y naturales ricos en azúcares por Sánchez Romero María Angélica se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Agradecimientos Académicos

Agradezco profundamente la guía y apoyo del Dr. Miguel Ángel Ruíz Cabrera por siempre buscar el mejor desempeño, siempre estar disponible para aclarar dudas, gracias por compartir su experiencia y conocimiento conmigo, gracias por su inagotable paciencia y su empuje a lograr los resultados.

Gracias Dr. Raúl González por su apoyo y gran aportación en este trabajo de investigación, gracias por compartir su conocimiento y por el tiempo de enseñanza.

Gracias Dra. Alicia Grajales por su gran apoyo y soporte durante este posgrado, gracias por siempre alentarme a seguir adelante, sus comentarios han sido muy valiosos para mi crecimiento.

Gracias a Cecilia Rivera por su apoyo en el laboratorio de Ingeniería en Alimentos, gracias por compartir tu tiempo y conocimiento en las técnicas de laboratorio. Gracias por siempre mantener una actitud positiva y de cooperación en el laboratorio.

Agradecimientos Personales

Gracias a Dios por siempre poner personas excepcionales en mi camino que me ayudan a alcanzar mis objetivos.

Gracias a mi familia por siempre apoyarme, gracias a mi Papás por siempre apoyarme en mis decisiones y estar siempre ahí cuando más los necesito, gracias por su amor incondicional. Gracias a mis hermanas por alentarme a realizar este posgrado y darme su apoyo durante éste.

Gracias a mis amigos por sus ánimos y su apoyo, por entender mis ausencias debido al tiempo dedicado al posgrado.

Índice

RESUMEN EN ESPAÑOL.....	1
RESUMEN EN INGLÉS.....	2
RESUMEN EN EXTENSO.....	3
1. INTRODUCCIÓN.....	3
2. OBJETIVOS.....	5
3. RESULTADOS.....	6
4. CONCLUSIONES.....	9
5. BIBLIOGRAFÍA.....	10
ARTÍCULO COMPLETO.....	12

Resumen

La capacidad calorífica es una de las propiedades termofísicas que ha sido considerada como elemento fundamental en el diseño y optimización de los procesos y equipos que involucran el intercambio de calor, siendo impactada significativamente por la composición química, la temperatura y las transiciones de fase / estado así como el estado físico de los componentes alimentarios; es por esto que el estándar calorimétrico ASTM E1269-11 fue adaptado e implementado para determinar el C_p en función de la temperatura $C_p(T)$ de sistemas modelo ricos en azúcares que fueron preparados con diferentes fracciones másicas de fructosa (X_F), glucosa (X_G), sacarosa (X_S), ácido cítrico (X_A), pectina (X_P) y agua (X_w).

Se presentaron y argumentaron protocolos experimentales de calorimetría diferencial de barrido (DSC) que facultaron la medición de curvas $C_p(T)$ de sistemas de modelos sólidos en estados cristalinos y amorfos desde $-80\text{ }^\circ\text{C}$ hasta el rango de fusión y del modelo acuoso de -80 a $110\text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados exhibieron que las muestras de los estados amorfos presentaron mayores valores de C_p que las muestras en el estado cristalino. Las curvas de $C_p(T)$ de los sistemas modelo acuosos resultaron muy influenciadas por la temperatura, el agua, el cambio de fase del agua y por la transición vítrea de la fase de máxima concentración por congelación.

Para investigar el efecto de la composición química en las curvas $C_p(T)$ fue propuesto un modelo empírico con una relación polinomial de segundo grado que incluye funciones sigmoideas y gaussianas.

Las curvas de $C_p(T)$ de las muestras se mostraron altamente influenciadas por las transiciones térmicas, los efectos de los componentes individuales de las mezclas, las interacciones entre ellos y la temperatura ($p < 0.05$).

Abstract

Heat capacity is one of the thermophysical properties that has been considered a fundamental element in the design and optimization of processes and equipment that involve heat exchange, being significantly impacted by the chemical composition, temperature and phase / state transitions as well as the physical state of the food components; this is why the ASTM E1269-11 calorimetric standard was adapted and implemented to determine the C_p as a function of the temperature $C_p(T)$ of model systems rich in sugars that were prepared with different mass fractions of fructose (X_F), glucose (X_G), sucrose (X_S), citric acid (X_A), pectin (X_P) and water (X_w).

Differential Scanning Calorimetry (DSC) experimental protocols were presented and argued that enabled the measurement of $C_p(T)$ curves of solid model systems in crystalline and amorphous states from -80°C to the melting range and from -80 to 110°C for the aqueous model. The results showed that the samples of the amorphous states presented higher C_p values than the samples in the crystalline state. The $C_p(T)$ curves of the aqueous model systems were highly influenced by temperature, water, the phase change of water and by the glass transition of the phase of maximum concentration by freezing.

To investigate the effect of the chemical composition on the $C_p(T)$ curves, an empirical model was proposed with a second degree polynomial relationship that includes sigmoid and Gaussian functions.

The $C_p(T)$ curves of the samples were highly influenced by thermal transitions, the effects of the individual components of the mixtures, the interactions between them and the temperature ($p < 0.05$).

1. Introducción

Hoy en día, la ingeniería de alimentos se enfrenta a numerosos desafíos; teniendo en cuenta el gran aumento en la demanda de consumo de energía mundial, las mejoras en los procesos de transferencia de calor y la reducción de las pérdidas de energía se convierten en tareas relevantes. Por lo que operaciones unitarias como congelación, refrigeración, secado, concentración y pasteurización, cuyo objetivo es aumentar la vida útil de los alimentos eliminando, restringiendo o disminuyendo la carga microbiana, deben ser sujetas a optimización en sus procesos de transferencia de calor. Es así, que el conocimiento de las propiedades termofísicas resulta fundamental, siendo necesarias en el diseño de equipos eficientes en el procesamiento de alimentos, y en la predicción de correctos perfiles de tiempo/temperatura en ellos.

Las propiedades termofísicas son manifestaciones de la composición química de un alimento y de su organización estructural desde la escala molecular hasta la macroscópica; éstas incluyen la conductividad térmica (k), densidad (ρ), difusividad térmica (α), y calor específico (C_p) definido como la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura de una unidad de masa de un alimento.

Ha sido determinado experimentalmente el calor específico en algunos alimentos, viéndose fuertemente influenciado por la temperatura y contenido de agua, escasos estudios incluyen el efecto de las transiciones de fase y la composición química. En la literatura se encuentran reportados valores tabulados de C_p para alimentos frescos o mínimamente procesados, sin embargo esta información es relativamente escasa teniendo en cuenta el número y variedad de la composición química de los alimentos, así como el rango de temperaturas en que éstos son procesados. Adicional a esta información y con miras a estudiar el efecto de la temperatura y en algunos casos la composición química, investigadores han desarrollado

ecuaciones que correlacionan datos experimentales de C_p mediante modelos basados en las fracciones másicas de los principales componentes de los alimentos (proteínas, grasas, carbohidratos, fibra, cenizas y agua); no obstante, dichos modelos son aplicables para limitados rangos de temperatura y su utilización es cuestionable para el modelado y/o simulado de operaciones unitarias que involucren transiciones de fase como la congelación, ya que los valores de C_p cambian drásticamente alrededor de la temperatura en que ocurre dicha transición. Por lo tanto, en la literatura se carecen de estudios que permitan una comprensión adecuada de C_p de cada alimento en función de la composición y temperatura de proceso.

Una de las técnicas más utilizadas para la determinación de calor específico es la calorimetría diferencial de barrido, ya que proporciona información cuantitativa y cualitativa de pequeñas muestras mediante un análisis térmico, aplicable a alimentos con alto y bajo contenido de humedad y cuya temperatura de estudio abarca todos los procesos térmicos usados en la industria de alimentos.

Dentro de los principales grupos de alimentos que son sometidos a procesos de transformación y/o conservación térmica debido a su corta vida útil se encuentran los frutos, los cuáles son indispensables en la dieta humana siendo suministro de micronutrientes como vitaminas, minerales, fibra dietética y antioxidantes.

Los frutos y sus derivados (jugos, jaleas, mermeladas, frutos secos y congelados) están compuestos mayoritariamente por agua, polisacáridos (pectina), azúcares simples como fructosa, glucosa, sacarosa y ácidos orgánicos (cítrico y málico), desempeñando un rol preponderante en sus correspondientes valores de calor específico. No obstante, la cantidad de estos componentes es muy variable ya que depende de factores no controlables como variedad, nivel de madurez, lugar de cosecha, estaciones del año, etc. lo que dificulta el

estudio de Cp en este grupo de alimentos; se han realizado esfuerzos específicos en la medición y desarrollo de modelos de estudio del comportamiento de calor específico en alimentos ricos en carbohidratos como manzana, kiwi y plátano, jugos de naranja, uva, piña y pulpa de mango, siendo éstas aportaciones importantes, sin embargo su aplicación en alimentos reales se dificulta debido a la amplia composición química, lo que puede provocar discrepancias entre los valores experimentales y modelados para cada fruta.

Bajo este contexto el uso de sistemas modelo como base del estudio de Cp en alimentos ricos en carbohidratos resulta una alternativa viable , en donde la composición química controlada permite estudiar el efecto de mayor número de variables, como la composición, transiciones de fase y/o estado.

Por lo tanto modelos matemáticos de predicción de calor específico basados en el tipo y fracción másica de los solutos mayoritarios de las frutas, en un mayor rango de temperatura, son requeridos.

2. Objetivos

Objetivo General

El objetivo de este trabajo fue determinar experimentalmente y analizar el Cp en función de la temperatura y humedad de sistemas modelo con alto contenido de azúcares mediante calorimetría diferencial de barrido para establecer modelos matemáticos en función de la temperatura de dicha propiedad en rangos utilizados en procesos de congelación, deshidratación y pasteurización de alimentos.

Objetivos específicos

- 1) Determinar experimentalmente las curvas de $C_p(T)$ de muestras sólidas y líquidas preparadas con diferentes fracciones máxicas de fructosa/glucosa/sacarosa/ácido cítrico/pectina y agua en los dominios de congelamiento y no congelamiento.
- 2) Evaluar el efecto de la composición química de los sistemas alimentarios modelo en las curvas de $C_p(T)$.
- 3) Proponer ecuaciones matemáticas que modelen adecuadamente el C_p en el rango de temperaturas de congelamiento y no congelamiento.

3. Resultados

Se determinó la curva de sensibilidad calorimétrica para el rango de estudio de -80 a 200°C obteniendo valores en el rango de 1.11 a 0.86 en todo el rango estudiado.

Se evaluó la exactitud de la técnica experimental a través de la determinación de la curva de $C_p(T)$ en el agua pura, obteniendo valores en el rango de 1.09 – 2.24 $\text{kJ/kg }^{\circ}\text{C}$ y 4.13 – 4.36 $\text{kJ/kg }^{\circ}\text{C}$ en los intervalos de -80 a 0°C y 24 a 100°C respectivamente. Obteniendo valores comparables a los reportados para el agua en el rango de temperatura en los estados sólido y líquido, demostrando la confiabilidad de la determinación.

Se obtuvieron las curvas de $C_p(T)$ experimentales y modeladas para los 31 sistemas modelos estudiados.

3.1 Resultados en muestras sólidas en estado cristalino y amorfo

Se encontraron diferencias entre las muestras en estado amorfo y cristalino. Las muestras cristalinas mostraron incremento gradual de los valores de C_p con el aumento de la temperatura, teniendo los máxicos valores a la par del proceso de fusión de los cristales. En los sistemas multicomponentes anhidros se detectaron hasta tres picos en las curvas,

siendo concordantes con las temperaturas de fusión de los componentes individuales de la mezcla.

Las curvas de las muestras en estado amorfo presentan igualmente un incremento gradual de los valores de C_p al aumento de temperatura, sin embargo éstas presentaron un salto repentino en la curva, éste puede ser atribuido a la transición de un estado vítreo relativamente estable a un estado gomoso metaestable caracterizado por la temperatura de transición vítrea (T_g). Las curvas muestran que por debajo de T_g , los valores C_p de los estados vítreos eran muy cercanos a los de las contrapartes cristalinas. Sin embargo, por encima de T_g , hasta la temperatura de fusión inicial, el C_p del estado gomoso fue significativamente más alto que el del estado cristalino. La aparición de valores de C_p más altos en materiales no cristalinos ha sido relacionado con su desorden atómico inherente y su movilidad molecular.

Las curvas de $C_p(T)$ se pudieron predecir con la ecuación empírica propuesta, incluyendo los picos relacionados a las fusiones de los materiales cristalinos y los fenómenos de cambio de estado.

Los parámetros de la ecuación empírica para los sistemas modelos amorfos resultantes fueron α_0 : -94–2.56; α^1 : -4.20E-02–3.7E-02; α_2 : -2.3E-04–5.6E-04; β_0 : 0.18–0.97; β_1 : -0.06–1.1E+10; β_2 : -2.2E-03–1.82; μ : -56–62.5; y σ : 0.17–437.4, con valores de R^2 y SSE de 0.990–1 y 0.01–0.37, respectivamente.

3.2 Resultados en muestras acuosas

Para determinar la confiabilidad del proceso de medición de C_p en función de la temperatura de muestras acuosas se realizó un proceso de recalentamiento, en ambas curvas fueron encontrados los mismos valores de C_p (Calentamiento y recalentamiento) y

se verificó que ninguna celda presentara pérdida de peso, lo que significaría evaporación del agua presente en la muestra.

Como era esperado, se encontró que las curvas de $C_p(T)$ de las muestras acuosas fueron fuertemente influenciadas por el contenido de humedad y los cambios de estado del agua. Todos los sistemas modelo acuosos mostraron curvas con un gran pico endotérmico, debido al cambio de fase del hielo, que se caracterizó en este estudio por la temperatura máxima de fusión (T_{mw}); se observó también que este valor disminuyó con el aumento de sólidos presentes, observándose el fenómeno de la depresión del punto de congelación.

Además, fue evidente que la fusión del hielo resultó en un aumento en los valores de C_p a temperaturas positivas porque el agua líquida tiene un C_p más alto en comparación con el hielo u otros componentes alimentarios.

Por encima de los picos de fusión, los valores de C_p de las muestras incrementaron continuamente con la temperatura en todos los contenidos de humedad, esto puede describirse como función lineal con la temperatura, concordando con la mayoría de los estudios publicados, ya que sólo se habían determinado los valores de C_p en un campo limitado de temperatura y siempre en valores positivos de ésta.

Se observó que la ecuación empírica propuesta también es efectiva para predecir la variación de C_p con la temperatura y con el cambio de fase del hielo. Sin embargo la ecuación empírica no describe claramente las dos discontinuidades de C_p en el estado congelado causadas por la transición vítreo de la fase de máxima congelación concentrada observada en los sistemas de modelos acuosos con las fracciones másicas de agua de 0.48 y 0.36.

Los parámetros de la ecuación empírica para los sistemas modelos acuosos resultantes fueron α_0 : 1.55–3.89; α_1 : -2.5E-03–3.1E-02; α_2 : -2.3E-04–6.5E-05; β_0 : -2.19–

317 2.5; β_1 : -0.43–6.25; β_2 : -24.03–5.13; μ : -19.45–3.28; y σ : 4.5–12.51, con valores de R^2 y SSE en el rango de 0.928–0.993 y 1.59–57.36, respectivamente.

3.3 Influencia de la composición química en las curvas de $C_p(T)$

De acuerdo a la probabilidad de t-Student ($p > t$) los efectos significativos de los componentes individuales y las interacciones entre los componentes sobre los parámetros de ajuste obtenidos para modelos cristalinos, amorfos y acuosos fueron observados.

Generalmente el agua ha sido reconocida como el principal componente que define los valores de C_p en los alimentos; sin embargo, los resultados obtenidos muestran que adicional al agua, los sólidos solubles como los azúcares, pectina, ácidos orgánicos, así como las interacciones agua-soluto y soluto-soluto juegan un importante papel en los valores de C_p de los sistemas ricos en azúcares.

4. Conclusiones

A través de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) fue posible implementar para muestras en estado amorfo y cristalino los procedimientos para la determinación de las curvas de $C_p(T)$.

Fue demostrado, de acuerdo a los resultados obtenidos, la efectividad de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar el incremento gradual de C_p en función de la temperatura y la detección de los cambios sustanciales de C_p asociados a los cambios de fase y/o transiciones de estado en sistemas modelo ricos en azúcares sean sólidos o acuosos y en rangos de temperatura de congelación ó por encima de ella.

Se propuso un modelo empírico que permite predecir las curvas de $C_p(T)$ en muestras cristalinas, amorfas y con alto contenido de humedad con una buena exactitud ($R^2 > 0.927$,

SSE < 57.3) así como también facilita la determinación de la influencia de la composición química en las curvas de Cp(T). Fue encontrado que los componentes individuales de los sistemas modelo y las interacciones entre ellos tienen un rol importante en el Cp de los sistemas modelo ricos en azúcares ($p < 0.05$).

Los datos experimentales y el modelo empírico propuestos en este trabajo pueden ser relevantes para muchos procesos industriales bioquímicos y alimentarios, como la crioconservación, la congelación, la refrigeración y el secado, así como la cocción de caramelos.

5. Bibliografía

- ASTM International, (2011). Standard test method for determining specific heat capacity by Differential Scanning Calorimetry (ASTM E1269-11), West Conshohocken, USA.
- Bon, J., Vázquez, H., Benedito, J., & Telis-Romero, J. (2010). Thermophysical properties of mango pulp (*Mangifera indica* L. cv. Tommy Atkins). *Journal of Food Engineering*, 97, 563–568. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.12.001>
- Grajales-Lagunes, A., Rivera-Bautista, C., Loredó-García, I.O., González-García, R., González-Chávez, M.M., Schmidt, S.J., & Ruiz-Cabrera, M.A. (2018). Using model food systems to develop mathematical models for construction of state diagrams of fruit products. *Journal of Food Engineering*, 230, 72-81. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.02.025>
- Mykhailik, V., & Lebovka, N. (2014). Specific heat of apple at different moisture contents and temperatures. *Journal of Food Engineering*, 123, 32–35. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.09.015>

Ruiz-Cabrera, M.A., & Schmidt, S.J. (2015). Determination of glass transition temperatures during cooling and heating of low-moisture amorphous sugar mixtures. *Journal of Food Engineering*, 146, 36-43. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.08.023>