

ÚLTIMOS AVANCES EN TECNOLOGÍAS DE CONGELACIÓN DE ALIMENTOS

Laura Otero, Bérengère Guignon y Pedro D. Sanz*

Procesos Innovadores y Calidad en Alimentos (INNOTECHFOOD). MALTA Consolider Team
Departamento de Procesos. Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos y Nutrición (ICTAN-CSIC)
C/ José Antonio Novais 10, 28040 Madrid
*pedro.sanz@csic.es

1. Introducción

El mercado de alimentos congelados en España ha experimentado un aumento continuo durante los últimos años. Así, sólo en el año 2011 creció un 3% con relación al año anterior, casi el doble del crecimiento registrado en el sector alimentación durante el mismo período (Vives, 2012). Los datos presentados por la consultora Kantar Worldpanel en el Salón Alimentaria muestran que el 99% de los hogares españoles consume alimentos congelados de forma habitual y que éstos representan el 6% de la cesta de la compra. Este incremento progresivo en el consumo de alimentos congelados, generalizado a nivel mundial, junto con los requerimientos de los consumidores cada vez más exigentes han provocado el interés en mejorar los actuales sistemas de congelación y desarrollar otros nuevos que incrementen la calidad final del producto obtenido (Fikiin, 2003; Kiani & Sun, 2011; Li & Sun, 2002b; Mermelstein, 2001; Petzold & Aguilera, 2009).

Como es bien sabido, la congelación consiste básicamente en la disminución de la temperatura del producto por debajo de su punto de congelación, lo que provoca la cristalización del agua que contiene. El proceso de congelación transcurre en una serie de etapas que se esquematizan en la Figura 1. En ella se puede observar cómo, durante la etapa de preenfriamiento (A-B), la temperatura del alimento se reduce paulatinamente desde su valor inicial (T_0) hasta alcanzar el punto de congelación (T_c) para seguir disminuyendo sin que se produzca cambio de estado en el producto. Tenemos, entonces, un alimento subenfriado; esto es, un alimento que llevado por debajo de su punto de congelación no se ha congelado. Sin embargo, en un momento dado, de forma espontánea y no predecible, se produce la nucleación; es decir, se forma una cierta cantidad de núcleos de hielo que provocan que la temperatura se eleve hasta alcanzar su punto de congelación (B-C) debido al calor latente desprendido. Tras la nucleación, la temperatura del alimento se mantiene constante, formando lo que se llama plato de congelación o etapa de cambio de fase (C-D), hasta que toda el agua disponible se ha convertido en hielo. Una vez que se ha congelado toda la masa de agua, la temperatura comienza a descender durante la etapa de atemperamiento (D-E) hasta que el alimento alcanza la temperatura final programada.

Un factor determinante en la calidad organoléptica del producto congelado es el tamaño de los cristales de hielo formados. Éste depende de la tasa de nucleación y de la velocidad de extracción de calor del sistema (Kiani & Sun, 2011; Petzold & Aguilera, 2009). Si la tasa de nucleación es baja, se forman pocos núcleos de hielo y éstos; por tanto, dan lugar, durante la etapa de cambio de fase, a pocos cristales de hielo, pero de gran tamaño. Estos cristales grandes producen daños en la estructura de los alimentos, provocando desde alteraciones en su textura hasta una importante pérdida de agua durante la descongelación. Por el contrario, si la tasa de nucleación es elevada, se forma una gran cantidad de núcleos de hielo. Estos núcleos dan lugar a muchos cristales de hielo que, si la velocidad de extracción de calor del sistema es adecuada, serán de pequeño tamaño y causarán pocas pérdidas de calidad en los alimentos. Por eso, la principal recomendación que hace el Instituto Internacional del Frío durante el proceso de congelación es que ésta se lleve a cabo lo más rápidamente posible, no sólo para producir

crisales de hielo pequeños, sino también para inhibir rápidamente los procesos de deterioro de los alimentos.

De todo lo expuesto anteriormente, se deduce que los dos factores principales sobre los que se puede actuar para mejorar el proceso de congelación son la tasa de nucleación y la velocidad de extracción de calor del sistema (Kiani & Sun, 2011; Petzold & Aguilera, 2009). A continuación, se van a describir las principales estrategias desarrolladas en las últimas décadas para mejorar el proceso de congelación de alimentos. Muchas de ellas se aplican actualmente en la industria mientras que otras están aún en fase de investigación.

2. Estrategias tradicionales para mejorar el proceso de congelación: incremento de la velocidad de extracción de calor del sistema

Tradicionalmente, los esfuerzos se han centrado en tratar de mejorar la velocidad de extracción de calor del sistema. Para ello, se han desarrollado distintas estrategias relacionadas bien con el producto a congelar o bien con el sistema de congelación. Si nos centramos, en primer lugar, en las **estrategias relacionadas con el producto a congelar**, es evidente que el que la congelación sea rápida o lenta va a depender de algunas de las características del producto tales como su tamaño y forma, su temperatura inicial o su contenido de agua. Así, prácticas habituales en la industria para acelerar el proceso de congelación son el troceado de productos (patatas, coliflor, zanahoria, etc), la aplicación de tratamientos de pre-enfriamiento (con aire forzado, agua fría, hielo o a vacío) o la deshidratación parcial del alimento. En cuanto a las **estrategias relacionadas con el sistema de congelación**, los sistemas de congelación criogénica se centran en reducir la temperatura del medio de refrigeración para acelerar el proceso de congelación. Para ello, emplean refrigerantes tales como nitrógeno líquido o dióxido de carbono que permiten alcanzar temperaturas extremadamente bajas. En los últimos años, se han desarrollado también sistemas híbridos como la congelación criomecánica que combina la inmersión criogénica, durante un tiempo corto, con la congelación clásica en un congelador tradicional de aire. Tras la inmersión criogénica, se forma una costra de hielo que reduce la tasa de deshidratación, el apelmazamiento y el pegado del producto que se termina de congelar por un método tradicional. De esta manera, con un bajo coste de refrigerante criogénico, se reduce la duración del proceso de congelación y se obtiene un producto de buena calidad. Por otra parte, los sistemas de congelación individual ultra-rápida o sistemas IQF, del inglés, individual quick freezing, se centran en aumentar la superficie de contacto entre el medio de refrigeración y el alimento. El producto ha de ser de pequeño tamaño o haber sido troceado anteriormente y se congela de forma individual, aumentando así considerablemente la relación superficie/volumen. Este método es útil en productos con alto contenido en agua tales como frambuesas, maíz, daditos de jamón o gambas, que son difíciles de congelar satisfactoriamente por otros métodos, sin que se peguen unos con otros. Para aumentar los coeficientes de transferencia de calor superficial y reducir las resistencias a la transmisión de calor, se han desarrollado sistemas tales como la congelación por lecho de impacto en la que el producto recibe gran cantidad de chorros de aire frío a gran velocidad que impactan sobre su superficie inferior y superior, la congelación en lecho fluidizado donde el producto fluye en una corriente de aire frío en un túnel o la hidrofluidización donde el producto se mueve en un lecho fluidizado de líquido frío altamente turbulento. La alta turbulencia y las interacciones fluido-partícula generadas en estos sistemas incrementan la eficacia de la transferencia de calor con lo que los tiempos de congelación se reducen considerablemente (Fikiin, 2003).

3. Modernas estrategias de congelación: Incremento de la tasa de nucleación

En los sistemas descritos hasta ahora se han aplicado una o varias estrategias para aumentar la velocidad de extracción de calor. Sin embargo, para obtener buenos resultados el producto ha de ser pequeño y ha de congelarse de forma individual. Si se aplican estos sistemas a productos de gran tamaño, sólo se consigue que se produzcan nucleaciones en la superficie de los mismos. Posteriormente, a medida que avanza la congelación, las moléculas de agua se van adicionando

a estos pocos núcleos de la periferia y dan como resultado final cristales de gran tamaño que reducen la calidad de los alimentos (Petzold & Aguilera, 2009). Para solventar este problema, las investigaciones más novedosas se centran en la fase de nucleación para tratar de producir un elevado número de núcleos de hielo uniformemente repartidos en todo el volumen del producto (Kiani & Sun, 2011). En este caso, el parámetro que interesa es la tasa de nucleación que define el número de núcleos formados. En la actualidad, existen tres tecnologías físicas diferentes que permiten actuar sobre el fenómeno de la nucleación: los ultrasonidos, los campos electromagnéticos y la alta presión.

3.1. Congelación asistida por ultrasonidos

En los últimos tiempos, se han desarrollado muchas y muy variadas aplicaciones con ondas ultrasónicas, tanto de potencia como de señal (Tabla 1), en ámbitos muy dispares tales como la medicina (ecografías, ultrasonoterapia, ...) o la ingeniería civil (detección de grietas, caracterización interna de materiales, etc) entre otros. Sin embargo, y a pesar de que los efectos positivos de los ultrasonidos de potencia sobre el proceso de congelación son bien conocidos, no se han desarrollado aún aplicaciones industriales para la congelación de alimentos.

Los ultrasonidos de potencia se pueden definir como un tipo de onda acústica de baja frecuencia (entre aproximadamente 20 y 100000 Hz) y alta intensidad (generalmente mayor de 1 W/cm^2). Es bien sabido que si se aplican ultrasonidos de potencia a un producto que se está congelando, éstos producen cavitación sobre la fase líquida que aún no se ha congelado. La cavitación, tal y como se describe en la Figura 2, consiste en la formación de pequeñas burbujas que crecen al disminuir la presión acústica y se comprimen al aumentar ésta hasta colapsarse violentamente. Estas burbujas actúan como agentes nucleantes favoreciendo; por lo tanto, la formación de núcleos de hielo en todo el volumen de la muestra (Inada, Zhang, Yabe, & Kozawa, 2001; Zhang, Inada, Yabe, Lu, & Kozawa, 2001). El movimiento oscilatorio de las burbujas induce, además, fuertes microcorrientes que facilitan la transferencia de calor y masa, acelerando, de esta manera, el proceso de congelación. Por otra parte, las tensiones ejercidas por los ultrasonidos ocasionan fracturas en los cristales de hielo lo que da lugar a que el producto final congelado tenga cristales de hielo más pequeños (Delgado & Sun, 2011; Zheng & Sun, 2005, 2006).

Distintos experimentos de laboratorio, descritos en la literatura, prueban que la aplicación de ultrasonidos de potencia durante la congelación permite acelerar el proceso. Así, Li & Sun (2002a) demostraron que la aplicación de ultrasonidos (25 kHz/15.85 W/2 min) durante la congelación de rodajas de patata por inmersión permite aumentar sensiblemente la velocidad de extracción de calor del sistema. Estos autores, además, comprobaron que los resultados obtenidos dependen de la etapa de la congelación en la que se aplican los ultrasonidos, la potencia de éstos y el tiempo de exposición. Los mejores resultados se consiguen cuando los ultrasonidos se aplican durante la etapa de cambio de fase; ya que, es en esta etapa cuando se produce la nucleación y se genera mayor cantidad de calor. Por otra parte, cuanto mayor es la potencia y el tiempo de exposición, más deprisa desciende la temperatura de la muestra. Sin embargo, hay que tener en cuenta, también, que cuanto mayor es la potencia de los ultrasonidos que atraviesan el medio y mayor el tiempo de aplicación, más energía acústica se transforma en calor. Por tanto, es necesario buscar un equilibrio entre estos parámetros para optimizar el proceso.

La aplicación de ultrasonidos de potencia durante la congelación permite mejorar significativamente la calidad del alimento congelado. Así, fotografías realizadas con microscopía electrónica de barrido por Sun & Li (2003) en tejido de patata revelan que las muestras congeladas con ultrasonidos presentan menores daños estructurales que aquellas congeladas de forma tradicional. Esto es un claro indicador del menor tamaño de los cristales de hielo formados, bien sea ello por una mayor tasa de nucleación inducida por las burbujas de cavitación o bien por la fragmentación de los cristales de hielo debida a las tensiones causadas por los ultrasonidos.

En la literatura, se han descrito distintas aplicaciones, muchas de ellas patentadas, para aprovechar los efectos que provocan los ultrasonidos de potencia durante la congelación de alimentos. Algunos ejemplos de procesos tecnológicos que podrían verse beneficiados con la aplicación de ultrasonidos de potencia son la fabricación de helados, la criocentración y la liofilización (Acton & Morris, 1992; Botsaris & Qian, 1999; Mortazavi & Tabatabaie, 2008; Zheng & Sun, 2006). Así, en el proceso de fabricación de helados, la aplicación de ultrasonidos de potencia durante la etapa de cristalización en el intercambiador de calor de superficie raspada puede tener importantes ventajas. Por una parte, permite la fragmentación de los cristales de hielo, deseable para obtener una mejor textura en el helado y, por otra parte, la acción limpiadora de la cavitación sobre las paredes del intercambiador puede evitar que se formen gruesas capas de hielo sobre éstas. Mortazavi & Tabatabaie (2008) demostraron que la aplicación de ultrasonidos permite reducir, también, el tiempo de congelación del producto. Es importante, sin embargo, tener en cuenta que uno de los atributos del helado, determinante de su calidad, es el elevado porcentaje de aire que contiene. En este sentido, el conocido efecto desgasificante de los ultrasonidos podría provocar efectos negativos en la textura final del producto. Para evitar esto, Acton & Morris (1992) plantean distintas soluciones tales como incrementar el contenido inicial de aire en el producto o incorporar el aire en el helado parcialmente congelado tras la aplicación de los ultrasonidos. Otros procesos tecnológicos, tales como la criocentración o la liofilización buscan obtener, al contrario de lo que ocurre en la fabricación de helados, cristales de hielo de gran tamaño para facilitar su separación o la sublimación, respectivamente (Petzold & Aguilera, 2009). En este sentido, la aplicación de ultrasonidos de potencia puede ser también una herramienta útil pues permite iniciar la nucleación de hielo a una temperatura controlada gracias al efecto nucleante de las burbujas de cavitación. Es bien sabido que cuanto mayor es el grado de subenfriamiento (ΔT , Figura 1) alcanzado por una muestra antes de su nucleación, mayor va a ser la cantidad de núcleos de hielo formados y; por tanto, menor el tamaño de los cristales de hielo obtenidos. Acton & Morris (1992) han demostrado que la aplicación de ultrasonidos cuando el subenfriamiento es pequeño; es decir, a temperaturas relativamente altas, provoca la nucleación. Pero, dado que ésta se ha producido con un grado de subenfriamiento pequeño, se producen pocos núcleos de hielo que dan lugar a pocos cristales, pero de gran tamaño.

De todo lo anterior se deduce que la aplicación de ultrasonidos de potencia puede resultar muy prometedora para la congelación de alimentos, especialmente en productos con un alto valor añadido. A las ventajas descritas cabe añadir el hecho de que la técnica es no-invasiva y; por tanto, no requiere el contacto directo con el producto a congelar. Sin embargo, es importante destacar que la implantación futura de ultrasonidos para la congelación de alimentos no va a depender únicamente de su capacidad para resolver problemas reales, sino también del desarrollo de equipos adaptados a la industria. Hay que subrayar que los ultrasonidos de potencia no rempazan a las técnicas actuales de congelación sino que se emplean para hacer que éstas sean más eficientes. En este sentido, los dispositivos ultrasónicos deberían incorporarse a los actuales equipos de congelación de distintos modos según la aplicación en cuestión: sobre las paredes del tanque o dentro del fluido refrigerante en la congelación por inmersión, de modo que atraviesen el aire en los sistemas continuos de congelación por aire, en la parte inferior de la superficie de contacto en los congeladores por placas o bien sobre las paredes de los intercambiadores de calor de superficie raspada (Zheng & Sun, 2005, 2006).

3.2. Congelación electromagnética

El proceso consiste en la aplicación, a bajas temperaturas, de un campo magnético (0.5-20000 G) fluctuante (5-15%), en el que la intensidad de campo es unidireccional. Ello provoca una reorientación del espín electrónico y del espín nuclear de las moléculas de agua del objeto que se pretende congelar (Norio & Satoru, 2001). Debido a ello, se pueden producir cristales de pequeño tamaño y en un número más elevado que con un sistema de congelación convencional (Woo & Mujumdar, 2010).

La aplicación del campo magnético induce fuerzas de vibración magnética en las moléculas de agua, lo que evita la formación temprana de los cristales de hielo y su crecimiento (Kiani & Sun, 2011) aun estando a temperaturas muy bajas. Así, se puede retrasar la cristalización del agua del alimento, pudiendo alcanzarse un elevado grado de subenfriamiento (Fikiin, 2003, 2008; Woo & Mujumdar, 2010). Además, al controlar la cristalización mediante el campo magnético, la congelación sucede rápidamente y de manera uniforme en todo el producto, en vez desde la superficie hacia el interior del alimento como en los métodos tradicionales (Mohanty, 2001). En función del tipo de aplicación, el campo magnético puede cesar durante la etapa de subenfriamiento, induciendo la congelación del producto, o bien puede mantenerse a lo largo de todo el proceso para un mejor control del proceso de cristalización (Norio & Satoru, 2001; Kiani & Sun, 2011).

Como consecuencia de lo anteriormente expuesto, la aplicación de un campo magnético durante la congelación, siempre según la teoría, permite obtener un producto tras la descongelación con unas características mejores que con los métodos convencionales, disminuyendo los daños en su estructura y la presencia de exudados (Roca & Montes, 2010). En Japón, la congelación electromagnética se comenzó a utilizar en productos de alto valor añadido y cuya presencia en los mercados en estado fresco está sujeta a cierta temporalidad, como es el caso del atún rojo. Así, aproximadamente la mitad de los equipos vendidos en Japón hasta la fecha actual se utilizan para la congelación de pescado. Por otro lado, también se aplica esta tecnología en otra clase de matrices alimentarias especialmente sensibles a la congelación como masas de panadería, salsas, hortalizas, o preparados de sushi.

Actualmente existen en el mercado dos empresas que fabrican y comercializan equipos de congelación industriales basados en esta tecnología: ABI Co. Ltd. y Altruist Co. Mientras en los equipos de ABI el campo magnético es inducido por una corriente eléctrica, los equipos de Altruist están contruidos con materiales magnéticos permanentes. Esta es la diferencia fundamental entre ambos fabricantes. Los equipos comercializados, además de aplicar campos magnéticos, poseen un sistema de aire forzado de alta velocidad (hasta 5 m/s), que permite trabajar a temperaturas de hasta -60 °C (Roca & Montes, 2010). La empresa ABI fue pionera en la venta de estos equipos y posee varias patentes en Japón, Europa, EE.UU., China y Australia (ABI Co, 2011; Glen, 2006). Por ello, el sistema que quizás ha recibido mayor atención, al ser el primero en ser comercializado, es el llamado "Cell Alive System" (CAS) de ABI. El principal mercado de ambas empresas es el japonés, aunque en España existen ya algunos equipos de congelación electromagnética tanto destinados a investigación y demostración (AZTI) como a aplicaciones comerciales.

La producción científica relacionada con esta técnica es muy escasa. Sólo se puede encontrar una reseña en Internet (<http://kaken.nii.ac.jp/en/p/13680166/2002/6/en>) y un único artículo científico acerca de un estudio en alimentos que se realizó en la Universidad de Tokushima Bunri, financiado por un proyecto de investigación japonés (Yamamoto et al., 2005). De los resultados de este proyecto es importante destacar que no se muestran mejoras tan contundentes en la calidad de los diferentes productos congelados (pechugas de pollo, zanahoria, espárrago y calabaza) como las que se han publicitado por las empresas ABI Co. Ltd. y Altruist Co. Otro de los pocos estudios científicos existentes sobre la efectividad real de estos sistemas de congelación ha sido realizado por el grupo del Dr. Toshitsugu Kawata de la Universidad de Hiroshima (Japón), dentro de un área muy alejada de la congelación alimentaria, el área de la congelación dental para trasplantes (Kaku et al., 2007; Kawata et al., 2010). Estos investigadores utilizaron un equipo CAS comercial, obteniendo resultados esperanzadores. Según sus datos, la tecnología CAS permitiría obtener, una vez descongelado el producto, una supervivencia de un 90% en cultivos de células periodontales. Sin embargo, los autores no aportaron referencias sobre el campo magnético real aplicado ni compararon los datos obtenidos con los sistemas convencionales, por lo que no se pueden extraer conclusiones sólidas sobre el efecto real del campo magnético en la congelación. Para cubrir el vacío existente en cuanto a datos científicos que establezcan los principios de esta tecnología y sus efectos sobre la calidad

de los alimentos, en la actualidad, el grupo de investigación que firma este artículo en colaboración con la empresa AZTI están desarrollando el proyecto AGL2012-39756-C02-01: “Caracterización de la congelación electromagnética en matrices alimentarias”, financiado por el Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica del Ministerio de Economía y Competitividad.

3.3. Congelación por cambio de presión

Otro método para controlar la nucleación es el de la aplicación de altas presiones. El procesado a altas presiones hidrostáticas se aplica habitualmente a los alimentos con el fin de alargar su vida útil (Balasubramaniam et al., 2008). La tecnología está basada en el principio de Pascal según el cual la presión se transmite de forma instantánea y uniforme a través de un líquido. Para ello, se coloca un alimento en un recinto cilíndrico de acero y se cierra (Figura 3). El recinto puede estar lleno del alimento a procesar si se trata de un líquido (compresión directa) o puede estar lleno de un fluido de grado alimentario (habitualmente agua) que le transmitirá la presión, tanto si se trata de un alimento líquido como sólido (compresión indirecta). En este último caso, un envasado a vacío previo del alimento evita los intercambios de materia fluido-alimento. El envase debe ser flexible para permitir la transmisión de la presión y el cambio de volumen asociado. Mediante una bomba hidráulica y un intensificador de presión (Figura 3), se somete el fluido a presiones que pueden alcanzar hasta los 900 MPa. El fluido transmite integralmente la presión a todos los puntos del alimento, independientemente de su tamaño y geometría. El alimento se mantiene así bajo presión, entre 2 y 15 min, tiempo necesario para inactivar los micro-organismos objeto del tratamiento. Después, se libera la presión y se saca el producto. La gran ventaja del procesado a altas presiones frente al procesado térmico tradicional es que se puede realizar a temperatura ambiente (10-20 °C). Gracias a ello, las sustancias termolábiles presentes en el producto quedan preservadas dando lugar a una calidad nutricional y organoléptica superior a la de un producto tratado por calor. En caso de combinar la presión con temperaturas altas (> 60-90 °C), moderadas (10-60 °C) o bajas (< 0-10°C), también se produce la inactivación de microorganismos patógenos y se mantienen generalmente mejor las características de calidad del producto que por procesado tradicional. En los tratamientos a bajas temperaturas, los alimentos pueden someterse a alta presión en estado congelado o bien en su estado fresco. Para ello, es necesario utilizar un fluido de presurización que no se congele durante tratamiento. Se suelen emplear glicoles, etanol, aceite de ricino, puros o mezclados con agua. El estado final del producto tras el tratamiento depende de las condiciones de presión y temperatura a las cuales ha sido sometido y de la cinética del proceso. En la Figura 4, se representan las principales combinaciones presión-temperatura sobre el diagrama de fases del agua. En particular, observamos que existen algunas formas de congelar el alimento con la ayuda de las altas presiones (Sanz et al., 2005). Entre ellas, la congelación por cambio brusco de presión aparece como la más interesante desde el punto de vista del control de la etapa de nucleación.

Para llevar a cabo un proceso de congelación por cambio brusco de presión se siguen los siguientes pasos:

- Introducir el alimento fresco en el recinto de altas presiones (punto A)
- Aplicar al alimento el nivel de presión acorde al objetivo de subenfriamiento (tramo AB)
- Enfriar el alimento hasta que alcance una temperatura cercana a su punto inicial de congelación bajo presión (tramo BC)
- Liberar la presión de forma brusca: expansión quasi-instantánea (tramo CD)
- Retirar el alimento para finalizar el proceso de congelación y almacenarlo.

Es importante destacar que la congelación del alimento no se produce a alta presión sino a presión atmosférica tras la expansión. Justo tras ésta, el agua entra en estado metaestable y la nucleación del hielo es más probable cuanto mayor es el grado de subenfriamiento alcanzado. A continuación, se explica con más detalle cómo el cambio brusco desde la alta

presión a la presión atmosférica permite desencadenar la nucleación en condiciones de máximo subenfriamiento y uniformidad térmica del producto.

Como se observa en el diagrama de fases del agua (Figura 4), existe una región por debajo de 0 °C donde el estado estable del agua es el líquido. Esta región está situada a temperaturas entre 0 y -22 °C, y presiones entre 0.1 y 632 MPa. Las curvas de cambio de estado líquido-sólido delimitan esa región, separándola de las regiones de existencia de hielos estables (hielo I, II, III, V, VI...) con distintas estructuras a distintas presiones. Tal y como se observa en la Figura 4, la temperatura más baja a la que podemos enfriar agua sin que ésta se congele es aproximadamente de -22 °C bajo una presión de 210 MPa. En este punto, el estado estable del agua es el líquido. En el caso de un alimento, su punto de congelación a 210 MPa se situará algo por debajo de -22 °C debido a la presencia de solutos (descenso crioscópico). Entonces, si se libera la presión, se cruza la curva de cambio de estado líquido-sólido (tramo CD) y el alimento entra en la región del hielo I. Si la liberación de presión es instantánea (1-2 s), las moléculas de agua no tienen tiempo de organizarse para formar la estructura del hielo y pasan, de forma transitoria, por un estado metaestable; es decir, se mantienen en estado líquido a presión atmosférica y temperatura por debajo de 0 °C. La temperatura en el alimento al llegar a presión atmosférica es del orden de -26/-28 °C en todo su volumen; ya que, debido al calor adiabático de expansión, el alimento sufre, con el cambio de presión, un enfriamiento adicional de unos 2-3 °C por cada 100 MPa. En estas condiciones, la probabilidad de nucleación del hielo es grande, debido al alto grado de subenfriamiento alcanzado y, casi inmediatamente, aparecen núcleos de cristales de hielo en todo el volumen del alimento. Debido a la correspondiente liberación del calor latente, la temperatura sube hasta punto de congelación del alimento (tramo DE en la Figura 4) y la congelación prosigue. El control de la nucleación del hielo se realiza gracias a un sencillo ajuste de la presión en base al diagrama de fases del agua: la liberación brusca de presión permite colocar al alimento en la región de congelación, en el momento deseado, con un alto grado de subenfriamiento, y desencadenando la nucleación de forma casi-instantánea.

Los alimentos más apropiados para congelar por cambio brusco de presión son los que no contienen mucho aire en su estructura. Dado que la compresibilidad del aire es mucho mayor que la de los líquidos y sólidos, las estructuras porosas o con gran contenido en aire tienden a colapsarse con la compresión y pueden no recuperarse en la expansión. Como consecuencia de ello, el alimento se estropearía por el efecto de la presión antes que por la congelación en sí. En cambio, dado que las altas presiones permiten la nucleación uniforme del hielo independiente del tamaño del alimento, esta congelación está especialmente indicada para congelar alimentos de gran volumen. En la literatura, existen muchos ejemplos de alimentos congelados por cambio brusco de presión tales como berenjena, melocotón, brócoli, patata, carne, pescado, gelatina, entre otros (Sanz et al., 2005; Otero & Sanz, 2011). El estudio de la microestructura de estos alimentos muestra que los cristales de hielo formados son redondeados, de tamaño inferior a los obtenidos en una congelación tradicional y se sitúan tanto en el interior como en el exterior de las células (Figura 5). Gracias a la alta tasa de nucleación inicial –puede alcanzar un 30% del agua presente, frente a menos del 10% en una congelación tradicional– los cristales de hielo formados, al ser más numerosos, son también más pequeños. Los cristales de hielo formados crecen en todo el volumen del alimento, aunque a velocidades más altas en la superficie que en el interior. Estas características de los cristales de hielo son favorables a la preservación de la integridad de las células. En consecuencia, tras la descongelación del producto, las pérdidas por exudado son menores que las que se producen en un alimento congelado, por ejemplo, en un túnel de congelación.

A nivel industrial, no existen empresas que apliquen este método de congelación. Sin embargo, se recogen dos patentes basadas en la congelación por cambio brusco de presión. La primera protege su uso en pescado y derivados (Tanaka et al., 2002). La segunda protege su aplicación a la producción de postres helados (Puaud et al., 2007 & 2009). Como se ha indicado, es un método particularmente adaptado a la congelación de alimentos de gran

volumen y/o de frágil microestructura. Como ventaja adicional a otros métodos de congelación, se recoge la inactivación de ciertos microorganismos y enzimas, y el ahorro de la etapa de escaldado, en su caso. El mayor obstáculo que encuentra la congelación por cambio brusco de presión en la actualidad es de orden tecnológico y económico. No existen equipos industriales comerciales de alta presión que permitan trabajar a temperaturas por debajo de 0°C. El ratio entre los diámetros externo e interno de un recinto de alta presión es del orden de 3. Así, por ejemplo, en un recinto a escala industrial con una apertura 30 cm, el diámetro externo sería de unos 90 cm y el espesor de la pared del cilindro rondaría los 30 cm. Esto representa una masa térmica de acero considerable para un cilindro que contaría con más de 2 m de largo. Para enfriar el equipo y el producto a la temperatura deseada bajo presión, el tiempo necesario y el coste energético asociado podrían ser demasiado grandes para ser rentable. En la actualidad, los equipos de alta presión utilizados para la congelación son a escala de laboratorio o a escala piloto. El enfriamiento se realiza por inmersión en un fluido de refrigeración o mediante un serpentín situado en las paredes del recinto de alta presión. La duración de la etapa de enfriamiento bajo presión varía según los parámetros de operación desde unos 10 min hasta 2-3 horas. Hay que tener en cuenta que se trata de equipos versátiles, capaces de procesar alimentos en otras condiciones de presión y temperatura, y por lo tanto, no concebidos específicamente para la congelación. Existen distintas estrategias posibles para asegurar que el proceso sea viable a nivel industrial. Aquí presentamos dos métodos potenciales, objeto de alguna patente. El primero propone sustituir el refrigerante por un fluido frigorígeno (Díaz Serrano et al., 2004). De esta manera, se muestra que es posible reducir el tiempo de enfriamiento en un factor 8. El segundo propone diseñar un equipo tubular, similar a los extrusores de polietileno, que funcione en modo continuo (Otero et al., 2007). Introduciendo el producto a 10 °C a una velocidad de 3 m·min⁻¹, el producto tardaría unos 38 min en recorrer los 114 m necesarios para enfriarlo a -26 °C antes de realizar la expansión. Además de la congelación propiamente dicha, el proceso descrito se puede aplicar a la crioconcentración de líquidos, como se describe en una patente reciente (Sanz et al., 2011). En ella se muestran las principales ventajas que ofrece la sustitución del intercambiador de calor de superficie raspada (cristalizador) por un equipo de congelación por cambio brusco de presión. Los cristales de hielo se forman uniformemente en todo el volumen de líquido y no sólo en superficie como ocurre en el caso del intercambiador de superficie raspada. Se elimina el raspado de superficie y la energía necesaria para la rotación de las cuchillas. Los cristales formados son más grandes y redondeados; por lo tanto, son más fáciles de separar para recoger el concentrado.

Como se puede apreciar, la congelación por cambio brusco de presión ha dado lugar a una serie de patentes de distinta índole. A pesar de ello, no existe aún ninguna empresa que las explote. Una de las claves para desbloquear esta situación radica ciertamente en el diseño y desarrollo de equipos específicos a cada aplicación y con un balance energético equivalente al de un proceso de congelación tradicional. El futuro de las altas presiones a bajas temperaturas también depende de su competitividad frente a otras tecnologías propuestas como las descritas anteriormente para mejorar la calidad de los alimentos congelados.

4. Perspectivas futuras

Los hábitos del consumidor actual están favoreciendo el aumento continuo de la producción de alimentos congelados. Ello provoca la necesidad de buscar nuevas tecnologías que aporten mayor calidad a los mismos. En este trabajo se describen distintas tecnologías, más o menos prometedoras, que pueden tener distintas aplicaciones en la industria. Sin embargo, la implantación industrial de toda nueva tecnología va a depender tanto de su capacidad para resolver problemas reales como del desarrollo de equipos adaptados a la industria que puedan competir con los sistemas implantados en la actualidad. Por ello, se requiere la colaboración estrecha entre investigadores, tecnólogos, fabricantes de equipos y empresas de alimentos congelados.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el VI Plan Nacional de Investigación Científica e Innovación Tecnológica del MINECO a través del Proyecto AGL2012-39756-C02-01, por el Plan Nacional del MEC a través del Proyecto CSD2007-00045 MALTA CONSOLIDER-INGENIO 2010 y por la Comunidad de Madrid a través del Proyecto QUIMAPRES S2009/PPQ-1551.

REFERENCIAS

- Acton, E., & Morris, G. J. (1992). Method and apparatus for the control of solidification in liquids. W. O. 99/20420 US Patent.
- ABI (2011). Aparato congelador de alta eficacia y procedimiento de congelación de alta eficacia, Patente, nº de publicación 2371156, nº de solicitud europea 02778038.6.
- Botsaris, G., & Qian, R. (1999). Process and system for freeze concentration using ultrasonic nucleation useful in effluent processing. United States Patent. Number: 5966966. October 19.
- Díaz Serrano, J.M., Guerra, R.M., Guignon, B., & Sanz, P.D. (2004). Procedimiento para acortar el tiempo de enfriamiento de recintos destinados al tratamiento de los alimentos por alta presión. Patente nº P200400547, CSIC, España.
- Delgado, A., & Da-Wen, S. (2011). Ultrasound-Accelerated Freezing. In *Handbook of Frozen Food Processing and Packaging*, Second Edition (pp. 645-666): CRC Press.
- Fikiin, K. (2003). Novelties of food freezing research in Europe and beyond. Flair-Flow Europe Synthetic Brochure for SMEs. nº 10 (ISBN: 2-7380-1145-4), INRA: Institut National de la Recherche Agronomique, Paris (France).
- Fikiin, K.A. (2008). Emerging and novel freezing processes. En J.A. Evans (Ed.), *Frozen Food Science and Technology* (pp. 101-123). Blackwell Publishing: Oxford.
- Glen, G. (2006). Preservation perfected: CAS benefits. Japan Inc communications, Wntr 2006 issue, http://findarticles.com/p/articles/mi_m0NTN/is_66/ai_n16063583/?tag=content;col11. <http://www.japaninc.com/print/146>.
- Inada, T., Zhang, X., Yabe, A., & Kozawa, Y. (2001). Active control of phase change from supercooled water to ice by ultrasonic vibration 1. Control of freezing temperature. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44(23), 4523-4531.
- Kaku, M., Kamada, H., Kawata, T., Tai, M., Kono, S., Motokawa, M., Tohma, Y., Fujita, T., Ohtani, J., Tsuka, N., Ohwada, T., Tanne, K. (2007). Cryopreservation of PDL cells by use of program freezer with magnetic field for teeth banking. *Dentistry in Japan*, 43, 82-86.
- Kawata, T., Kaku, M., Fujita, T., Ohtani, J., Motokawa, M., Tanne, K. (2010). Water molecule movement by a magnetic field in freezing for tooth banking. *Biomedical Research*, 21, 351-354.
- Kiani, H., & Sun, D. W. (2011). Water crystallization and its importance to freezing of foods: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 22(8), 407-426.
- Li, B., & Sun, D.-W. (2002a). Effect of power ultrasound on freezing rate during immersion freezing of potatoes. *Journal of Food Engineering*, 55(3), 277-282.
- Li, B., & Sun, D.-W. (2002b). Novel methods for rapid freezing and thawing of foods – a review. *Journal of Food Engineering*, 54(3), 175-182.
- Mermelstein, N. H. (2001). What's happening in freezing research. *Food Technology*, 55(10), 81-83.
- Mohanty, P. (2001). Magnetic resonance freezing system. *AIRAH Journal*, 55, 28-29.

- Mortazavi, A., & Tabatabaie, F. (2008). Study of ice cream freezing process after treatment with ultrasound. *World Applied Sciences Journal*, 4(2), 188-190.
- Norio, O., Satoru, K. (2001). Method and apparatus for quick freezing. Patente europea N° EP 1135999 A1.
- Otero, L., Ousegui, A., Urrutia Benet, G., Elvira, C., Le Bail, A., & Sanz, P.D. (2007) Modelling industrial scale high-pressure-low-temperature processes. *Journal of Food Engineering*, 83(2), 136-141
- Otero, L. & Sanz, P. D. (2011). High-Pressure Shift Freezing. En: *Handbook of Frozen Food Processing and Packaging*. Second Edition. Contemporary Food Engineering Series. Da-Wen Sun, Series Editor. Pp. 667-708.
- Puad, M., Wille, H.-J. E., Knorr, D., & Volkert, M. High pressure freezing of frozen desserts. (2007) Patente n° EP 1 854 364 A1 Nestec SA, Suiza, (2009) Patente n° US 2009/0202701 A1, Winston & Strawn LLP Patent department, EEUU.
- Petzold, G., & Aguilera, J. M. (2009). Ice morphology: Fundamentals and technological applications in foods. *Food Biophysics*, 4(4), 378-396.
- Roca, S., Montes, P. (2010). Nuevas tecnologías de congelación: congelaciones electromagnéticas. *Alimentación, Equipos y Tecnología*, 255, 51-53.
- Sanz, P.D., Guignon, B., & Otero, L. Método de criocentración de líquidos. (2011) Patente n° ES 2350428 A1, CSIC, España.
- Sanz, P. D., Otero, L., Molina-García, A.D., Guignon, B., Fernández, P. P., & Aparicio, C. (2005) Congelación de alimentos bajo alta presión, *CTC Alimentación*, 26, 37-42.
- Sun, D.-W., & Li, B. (2003). Microstructural change of potato tissues frozen by ultrasound-assisted immersion freezing. *Journal of Food Engineering*, 57(4), 337-345.
- Tanaka, S., Chihiro, I., & Hiroshi, O. (2002). Low temperature and high pressure method for fish meat and/or kneaded fish meat products. Patente n° US 6 440 484 B1, Hokurei Co. Ltd, Japón.
- Vives, P. (2012). Balance y oportunidades para el sector congelados. In *Alimentaria 2012. Salón Internacional de la Alimentación y Bebidas*. Barcelona.
- Woo, N.M., Mujumdar, A.S. (2010). Effects of electric and magnetic field on freezing and possible relevance in freeze drying. *Drying Technology*, 28, 433-443.
- Yamamoto, N., Tamura, S., Matsuhita, J., Ishimura, K. (2005). Fracture properties and microstructure of chicken breasts frozen by electromagnetic freezing. *J. Home. Econ. Jpn.* Vol. 56. No 3. 141-151.
- Zhang, X., Inada, T., Yabe, A., Lu, S., & Kozawa, Y. (2001). Active control of phase change from supercooled water to ice by ultrasonic vibration 2. Generation of ice slurries and effect of bubble nuclei. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44(23), 4533-4539.
- Zheng, L., & Sun, D.-W. (2005). 23 - Ultrasonic Assistance of Food Freezing. In S. Da-Wen (Ed.), *Emerging Technologies for Food Processing* (pp. 603-626). London: Academic Press.
- Zheng, L., & Sun, D. W. (2006). Innovative applications of power ultrasound during food freezing processes - A review. *Trends in Food Science and Technology*, 17(1), 16-23.

TABLA 1

Tipos de ondas acústicas en función de su frecuencia

| FRECUENCIA | TIPO DE ONDA ACÚSTICA |
|-------------------|------------------------------|
| < 20 Hz | Infrasonidos |
| 20 Hz-20 kHz | Ondas sonoras |
| 20 kHz-100 kHz | Ultrasonidos de potencia |
| 100 kHz-20 MHz | Ultrasonidos de señal |

FIGURA 1

Diagrama esquemático del proceso de congelación con sus etapas correspondientes. T_0 : Temperatura inicial del producto; T_c : Punto de congelación del producto y ΔT : Grado de subenfriamiento alcanzado antes de la nucleación.



FIGURA 2

Esquema descriptivo de la cavitación provocada en líquidos por ultrasonidos (Figura adaptada de Zheng y Sun, 2005).

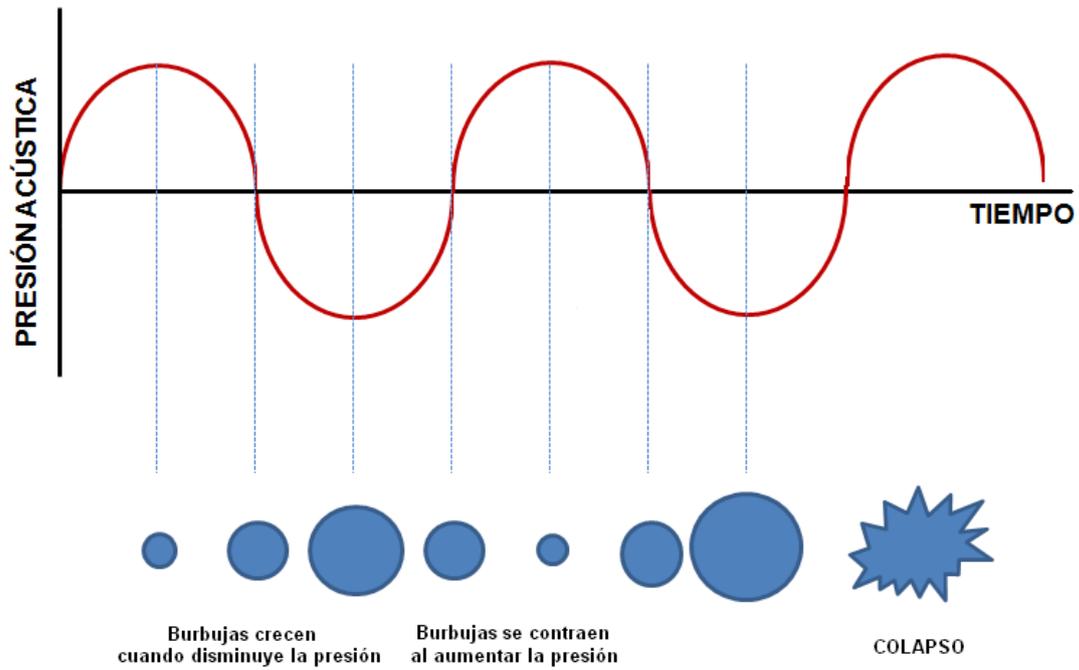


FIGURA 3

Esquema de una instalación de alta presión

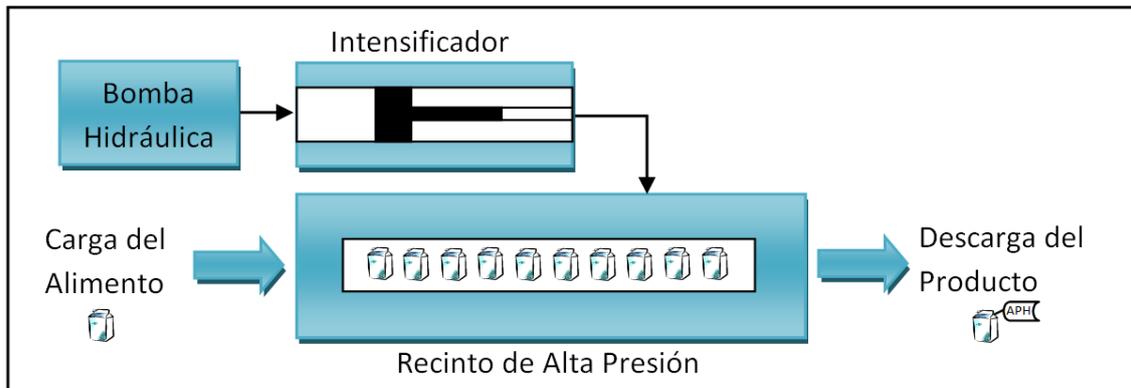


FIGURA 4

Combinación presión-temperatura sobre el diagrama de fases del agua para llevar a cabo procesos a alta presión de descongelación (rosa), de higienización en estado congelado (violeta), de congelación asistida (verde) y de congelación por cambio brusco de presión (azul).

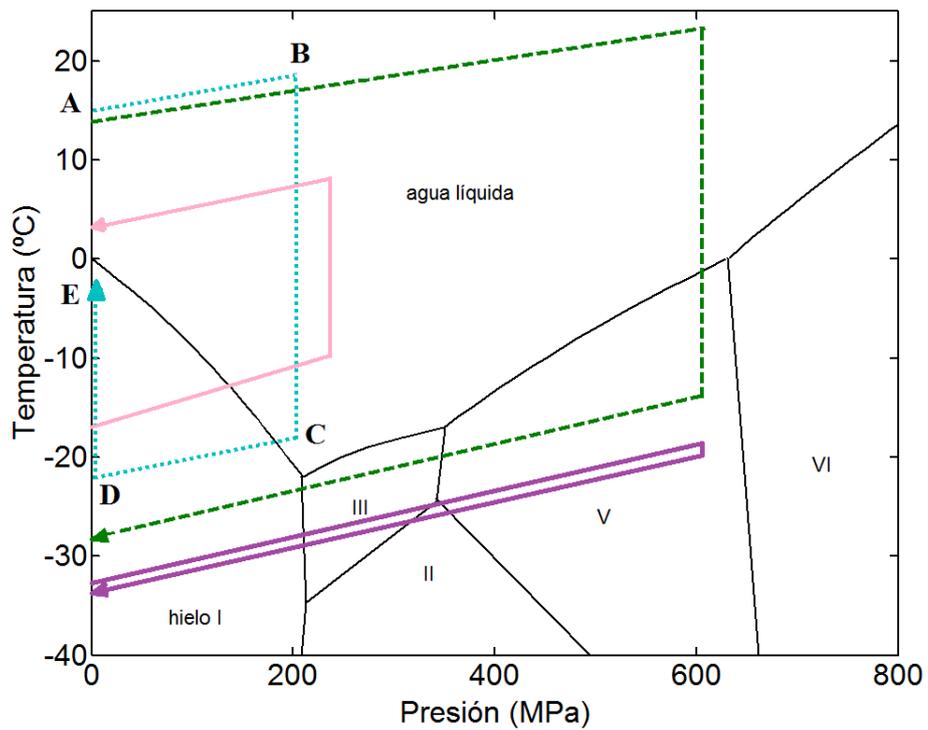


FIGURA 5

Micrografías de la estructura de una muestra de gelatina al 10 % w/w: A. Fresco, B. Congelado por túnel a -20°C , C. Congelado por cambio brusco de presión desde (-20°C ; 210 MPa). La escala es de $50\ \mu\text{m}$.

