



Transiciones de fase en los alimentos

Prof. Germán Ayala Valencia

Propiedades Físicas y Termofísicas de los Alimentos

Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis

2 Contenido

- Introducción a las transiciones de fase.
- Cambios físicos en los alimentos asociados con las transiciones de fase.
- Predicción de la temperatura de transición vítrea.
- Ejemplos de las transiciones de fase en alimentos.
- Lectura de artículos y análisis de resultados.

INTRODUCCIÓN A LAS TRANSICIONES DE FASE



4 Transiciones de fase

Fase

- Una fase se puede definir como un estado físico o químico homogéneo, claramente separado de otras fases.
- Durante la transición de fases, se puede observar un cambio en la energía interna, el volumen específico, el número de moles o la masa.
- El cambio de fase está asociado con cambios en la temperatura o la presión.



Fuente: Imágenes del Google

5 Diagrama de fase

Fase

Energía libre de Gibbs (G)

$$G = H - TS$$

$$H = U + PV$$

H = entalpia; T = temperatura; S = entropia

$dG < 0$; sistema espontáneo

$dG = 0$; sistema en equilibrio

$dG > 0$; sistema forzado



Fuente: Imágenes del Google

6 Diagrama de fase

Fase

Dos o más fases coexistiendo en la misma temperatura:

$$G = H - TS$$

Diferentes valores de entalpia y entropia.

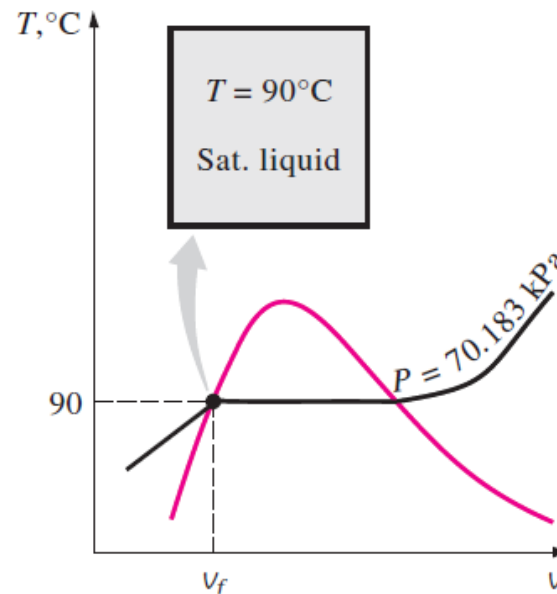


FIGURE 3-31

Schematic and T - v diagram for Example 3-1.

Fuente: Roos, 1995; Çengel & Boles, 2005.

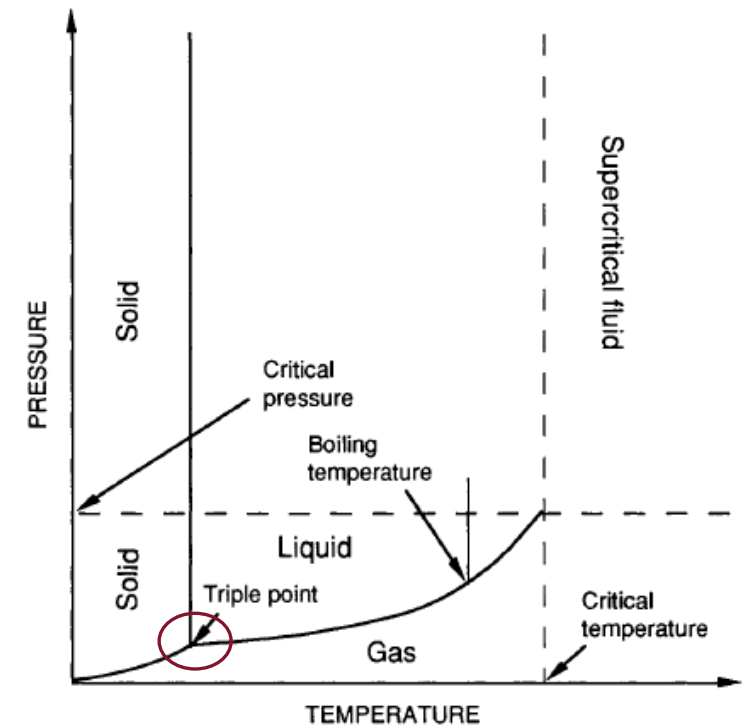


Figure 1.1 A schematic phase diagram showing the equilibrium curves between various physical states and their dependence on pressure and temperature.

7 Energía libre de Gibbs de las fases

- El equilibrio entre las fases existe sólo cuando no hay fuerzas que conduzcan al cambio de fase de las moléculas en el alimento.
- Las fuerzas desestabilizadoras son el potencial químico (energía libre de Gibbs), la temperatura y la presión.

$$G = H - TS$$

Fuente: Roos, 1995.

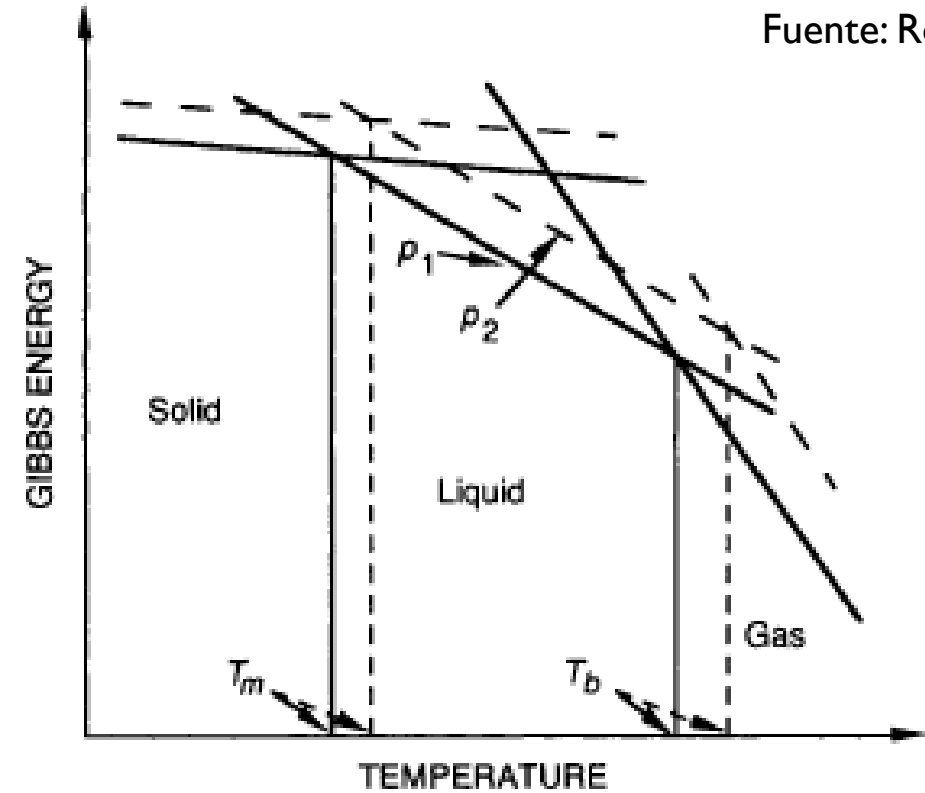


Figure 1.2 A schematic representation of Gibbs energy of phases for a pure compound as a function of temperature at a constant pressure. The Gibbs energy decreases with increasing temperature and is the same for two phases at the intercept of the lines, i.e., the Gibbs energy is the same for the solid and liquid states at the melting temperature, T_m , and for the liquid and gaseous states at the boiling temperature, T_b . At various temperatures the stable phase has the lowest Gibbs energy. An increase in pressure from p_1 to p_2 increases Gibbs energy and also T_m and T_b .

8 Efecto de la presión sobre la temperatura de transición

Ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{lv}}{T \Delta V_{lv}}$$

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_{lv}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ΔH_{lv} = calor latente; ΔV_{lv} = diferencia de volumen entre las dos fases.

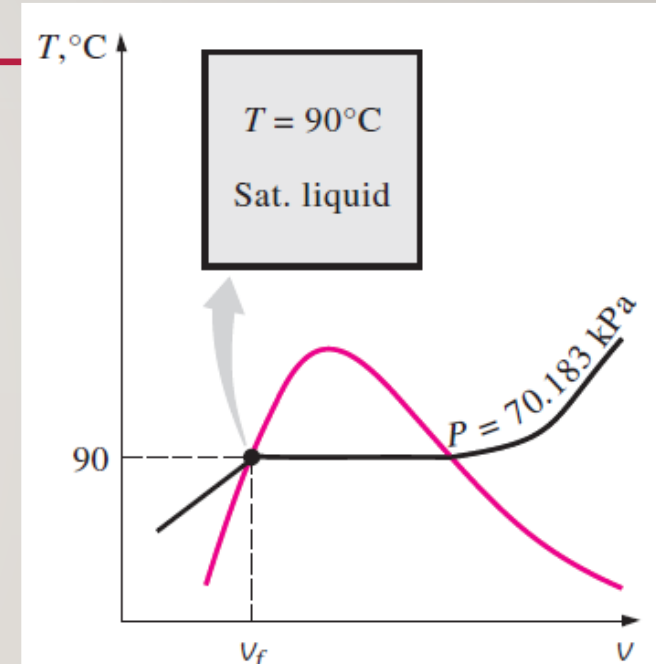


FIGURE 3–31

Schematic and T - v diagram for Example 3–1.

Fuente: Çengel & Boles, 2005.

9 Efecto de la composición sobre la temperatura de transición

Ley de Raoult: Relación entre la composición y la presión de vapor del agua de una solución diluida.

$$P = xP_o$$

P = presión del sistema; x = fracción molar; P_o = presión del vapor de agua (pura).

10 Transiciones de fase

Estabilidad de los alimentos

- Parámetro importante en la conservación de los alimentos.
- Normalmente, los alimentos no tienen equilibrio termodinámico (potencial químico $\neq$ energía libre de Gibbs).
- Las propiedades de los alimentos pueden cambiar con la humedad, la temperatura y el tiempo, alterando su vida útil.



Fuente: Imágenes del Google

II Clasificación de las transiciones de fase

- La clasificación de las transiciones de fase sirve para definir los fenómenos generales que rigen los alimentos.
- La energía libre de Gibbs se utiliza para clasificar las transiciones de fase.
- Para su clasificación, se observa la discontinuidad de la función de energía libre de Gibbs o sus derivadas en función de la temperatura.
- Las transiciones de fase se pueden clasificar como de primer orden, segundo orden, tercer orden, etc.



Fuente: Imágenes del Google

I2 Transición de fase de primer orden

- Discontinuidad en la primera derivada de la función de Gibbs.
- Cambios en entalpía, entropía y volumen.
- Ejemplos: cambios entre los tres estados de la materia.

$$G = H - TS$$

Fuente: Roos, 1995.

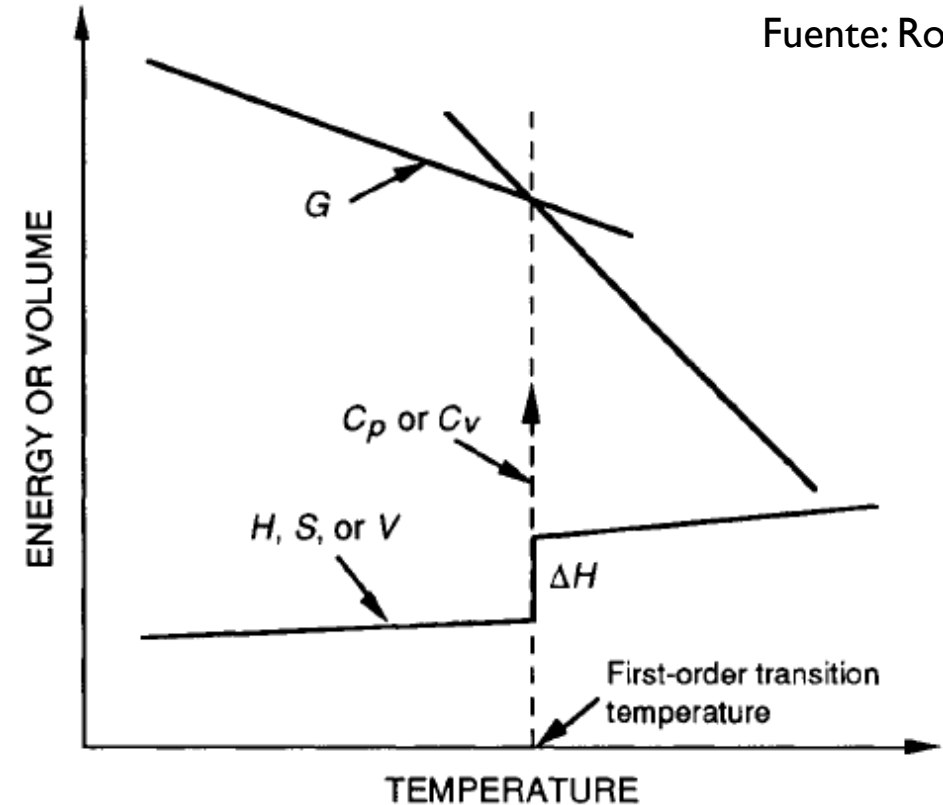


Figure 1.3 Changes in thermodynamic quantities at a first-order phase transition. Gibbs energy, G , is the same for both phases at the transition temperature. Enthalpy, H , entropy, S , and volume, V , show a step change at the transition temperature. The heat capacity, C_p or C_v , has an infinite value at a first-order phase transition temperature.

13 Transición de fase de segundo orden

- Discontinuidad en la segunda derivada de la función de Gibbs.
- No hay cambio de fase.
- Cambio en la capacidad calorífica.
- Ejemplos: temperatura de transición vítrea (T_g).

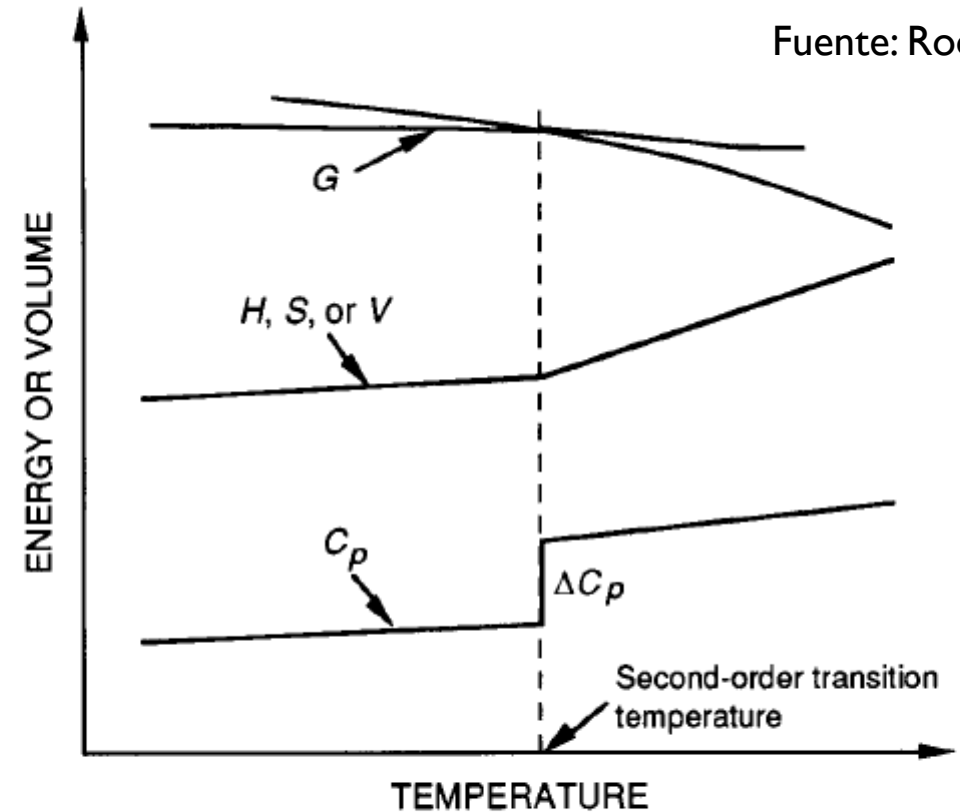


Figure 1.4 Changes in thermodynamic quantities at a second-order phase transition. Enthalpy, H , entropy, S , Gibbs energy, G , and volume, V , of the two phases are the same at the transition temperature. The second derivatives of the Gibbs energy are discontinuous at the transition temperature, and therefore a step change is observed in heat capacity, C_p .

14 Transiciones de fase

Estabilidad de los alimentos/Agua

- El agua es uno de los compuestos más importantes en los alimentos.
- El agua existe en los tres estados durante el procesamiento de alimentos.
- Importante para determinar la facilidad de proceso, estabilidad y calidad de los alimentos.
- Los cambios de fase del agua de líquido → sólido, líquido → vapor y sólido → vapor son transiciones de fases que influyen en la preservación de los alimentos congelados y deshidratados.
- Agua amorfa: Congelamiento rápido a -135°C .



Fuente: Imágenes del Google

15 Transiciones de fase en los alimentos

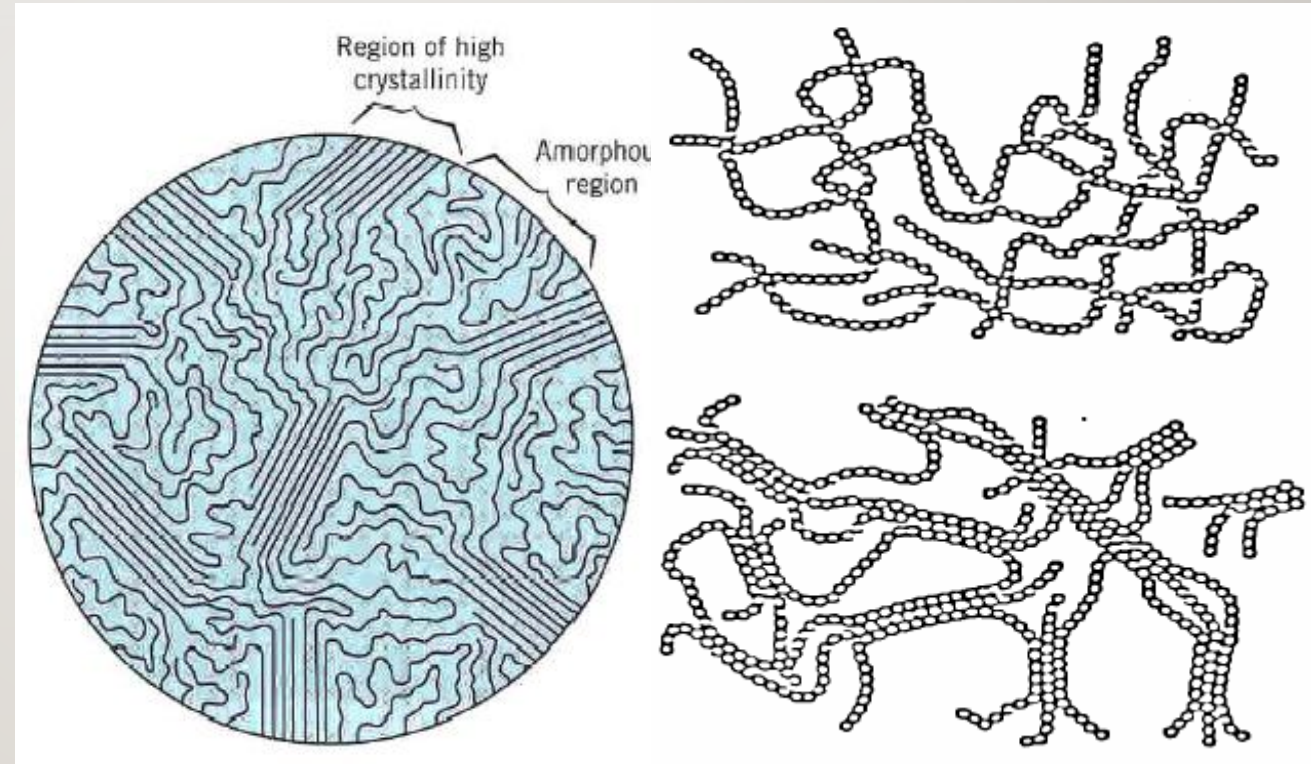
Estabilidad de los alimentos/Ingredientes

- Las transiciones de fase son cambios en el estado físico de los alimentos, estando asociados con alteraciones en sus propiedades físicas.
- Estos cambios se deben a alteraciones en la composición de los alimentos o la temperatura de almacenamiento, o incluso la presión.
- El cambio en el estado físico de los alimentos se puede caracterizar mediante diagramas de fase.



16 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

Propiedades térmicas de los alimentos y el efecto de la cristalinidad

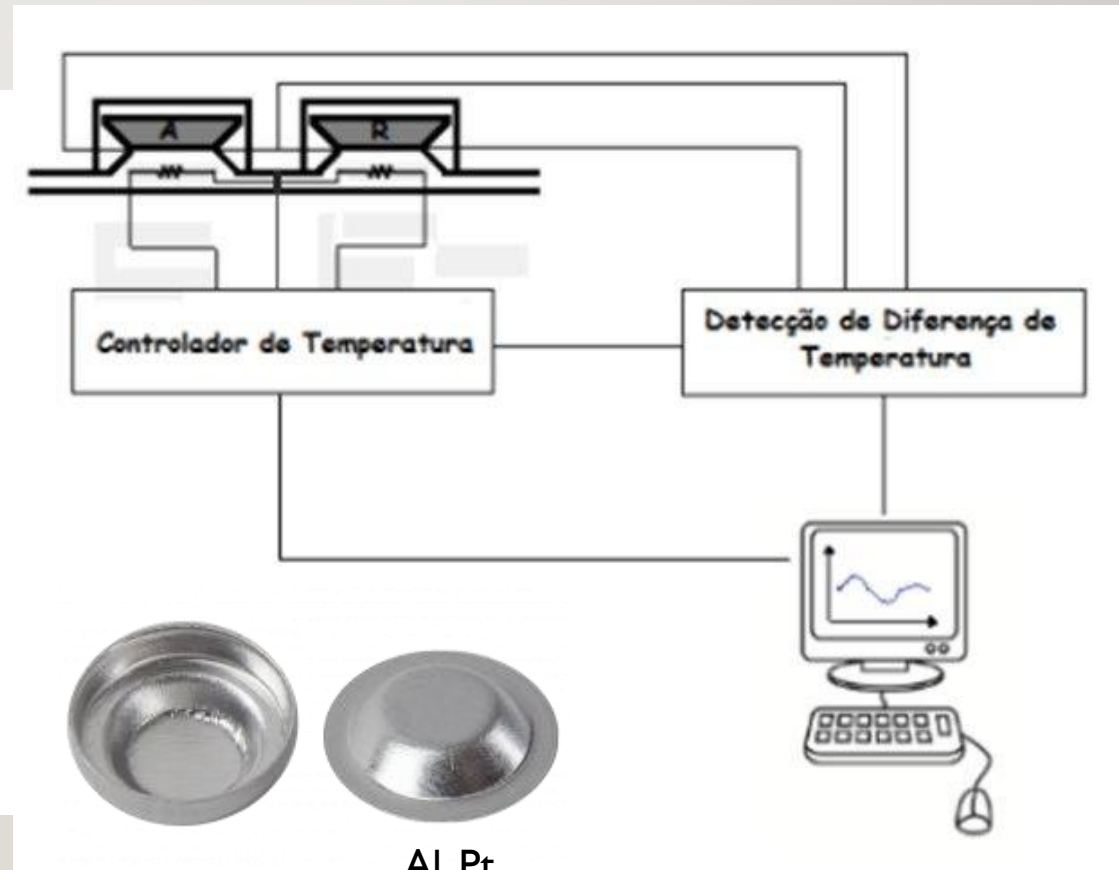


Fuente: Imágenes del Google

17 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)



Fuente: Imágenes del Google



Al, Pt

18 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

Fuente: Roos, 1995.

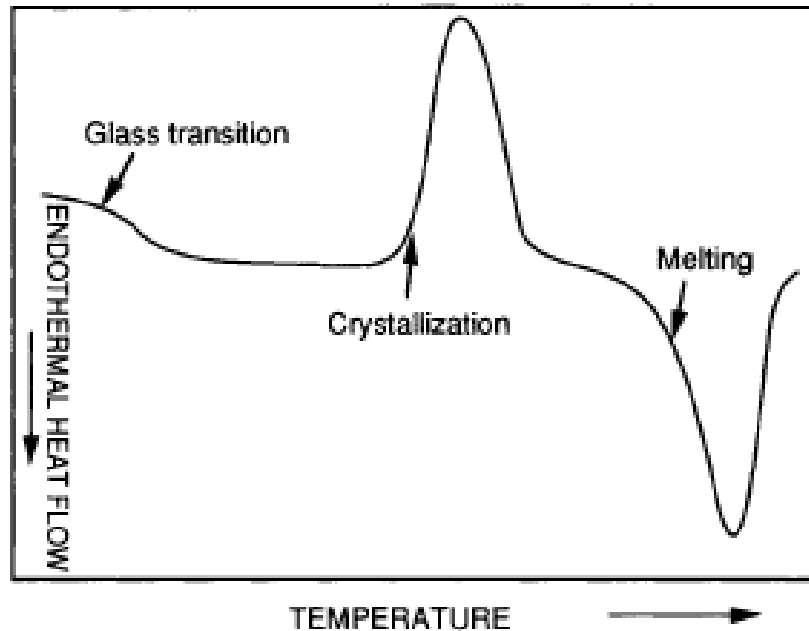
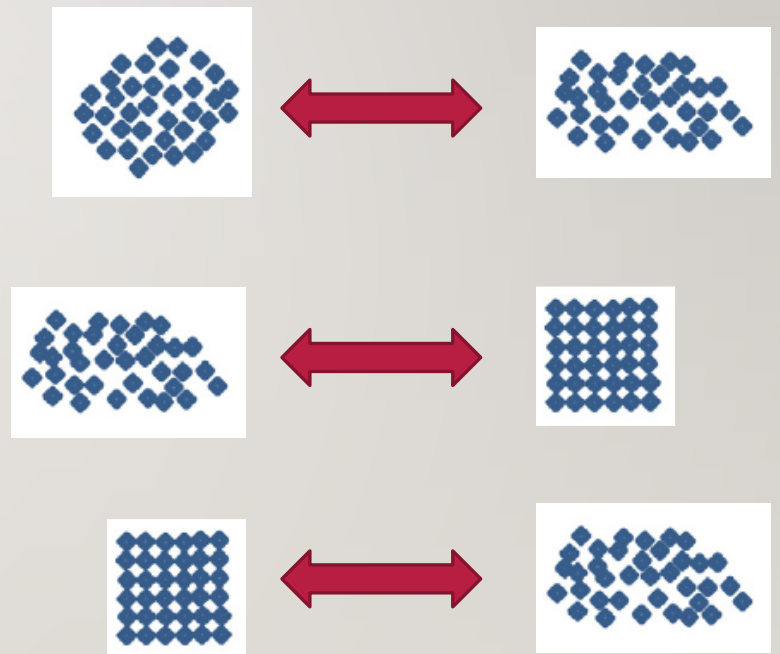


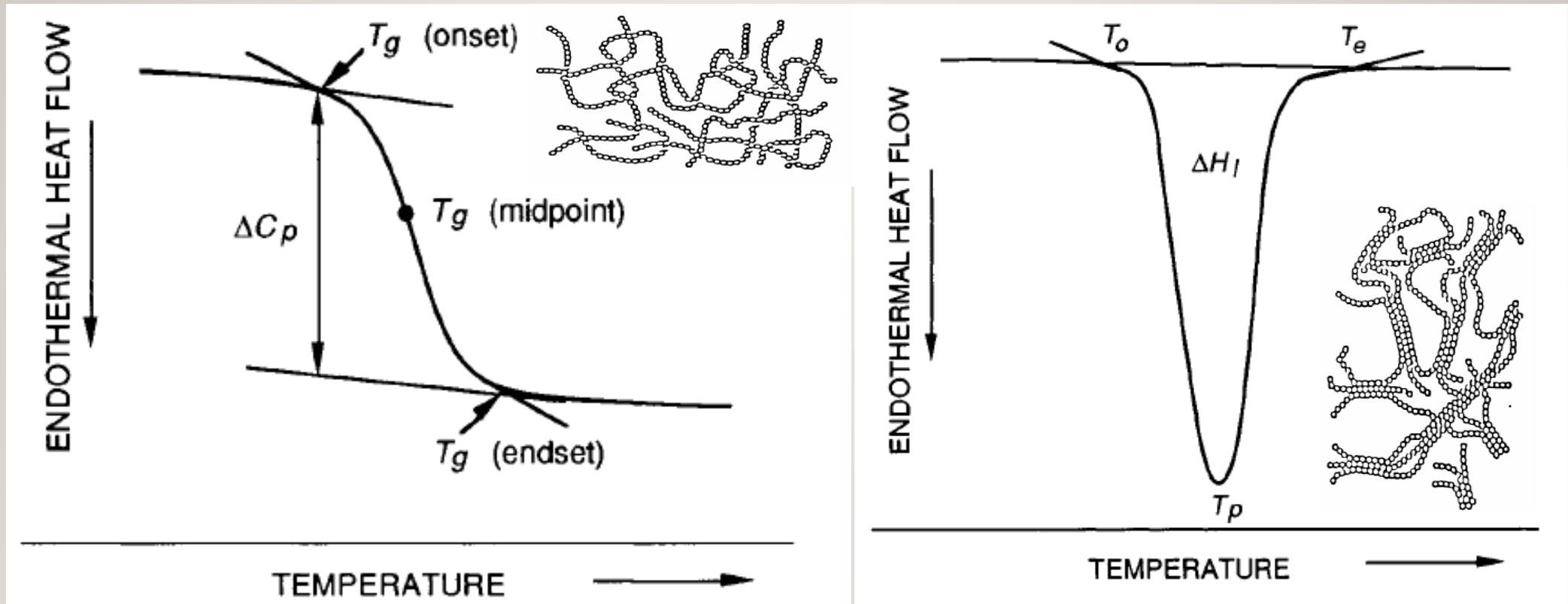
Figure 7.9 Schematic representation of a DSC thermogram that is typical of freeze-dried amorphous sugars. The amorphous materials show glass transition followed by a crystallization exotherm. Instant crystallization occurs and releases heat as the molecular mobility becomes sufficiently high to allow molecular arrangements to the crystalline form within the experimental time scale. The crystals formed during heating melt and produce the melting endotherm at the typical melting temperature of the material.



Fuente: Bhandari & Roos, 2017.

19 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

Propiedades térmicas de los alimentos y el efecto de la cristalinidad



Fuente: Roos, 1995.

20 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

Alimento	Transición vítrea (°C)	Alimento	Transición vítrea (°C)
Frutose	16	Sorbitol	-4
Glucose	36	Xilitol	-23
Galactose	38	Glicerol	-80
Sacarose	67	Almidón	243
Maltose	92	Helados	-34
Lactose	105	Miel	-40
Tetrose	107	Fresas secas	25
Ácido cítrico	12	Fresas hidratadas	-65
Ácido málico	-16	Manzana seca	4.5
Ácido láctico	-60	Manzana hidratada	-79
Maltiol	44	Pan	-12

Fuente: Bhandari & Roos, 2017.

21 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

Fuente: Roos, 1995.

Table 9.1 Glass transition temperatures (or onset of ice melting) of maximally freeze-concentrated solute matrices, T_g' (or T_m') for selected food materials according to Levine and Slade (1989).

Material	T_g' (°C)
Dairy foods	
Cottage cheese	-21
Cream	-23
Ice cream	-41 to -27.5
Skim milk	-27.5, -32 ^a
Skim milk with hydrolyzed lactose	-40 ^a
Whipped toppings	-34.5 to -31.5
Whole milk	-22
Fruits	
Apple	-42 to -41
Banana	-35
Blueberry	-41
Peach	-36.5
Strawberry	-41 to -33.5
Fruit juices	
Apple	-40.5
Lemon	-43±1.5
Orange	-37.5±1.0
Pear	-40
Pineapple	-37.5
Prune	-41
Strawberry	-41
White grape	-42.5
Vegetables	
Broccoli	-26.5
Cauliflower	-25
Potato	-16 to -11
Spinach	-17
Sweet corn	-14.5 to -8
Tomato	-41.5

^a Jouppila and Roos (1994)
Source: Levine and Slade (1989)

22 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

Propiedades térmicas de los alimentos y efecto de la cristalinidad

- Temperatura de transición vítrea
- Entalpía de fusión/cristalización (ΔH)
- Efecto de la humedad (plastificación)/aditivos
- Recristalización/retrogradación (%)

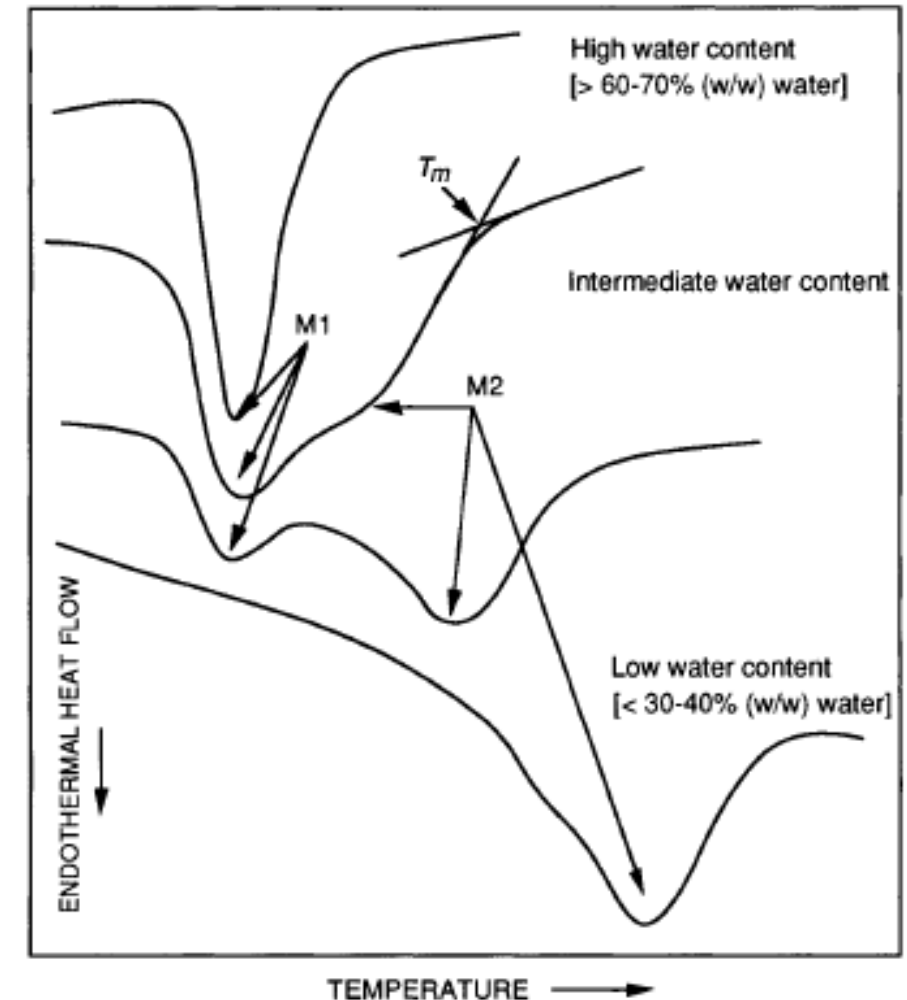


Figure 5.6 A schematic representation of DSC thermograms typical of starch when heated with various amounts of water. Heating at high water contents over the gelatinization temperature range produces a single endotherm, M1. At intermediate water contents another endotherm, M2, is observed as a shoulder of the M1 endotherm or as a separate endotherm. At low water contents only M2 is obtained. The melting temperature, T_m , increases with increasing water content.

23 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

Fuente: Donald, 2004.

- Efecto de la adición de aditivos en la microestructura de un alimento.

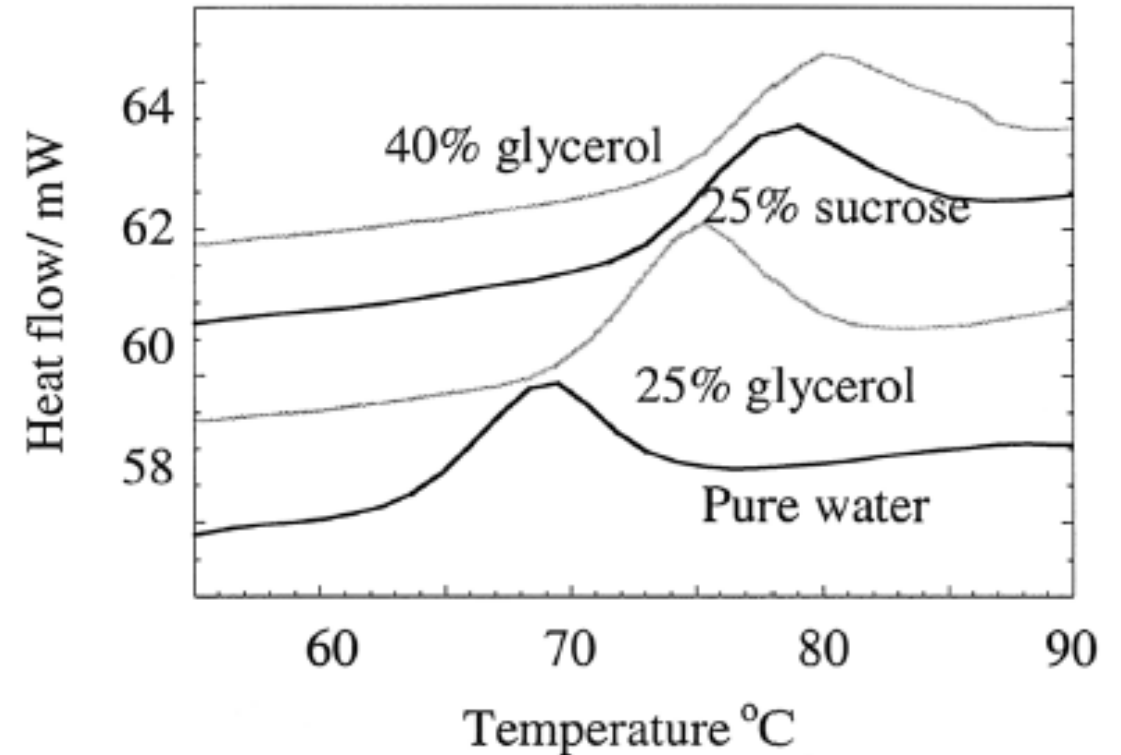


Fig. 5.10 Peak temperature of waxy maize starch gelatinisation as revealed by DSC traces for a range of aqueous solutions (after Perry and Donald, 2002).

24 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

- Interacción carbohidrato/lípidos.

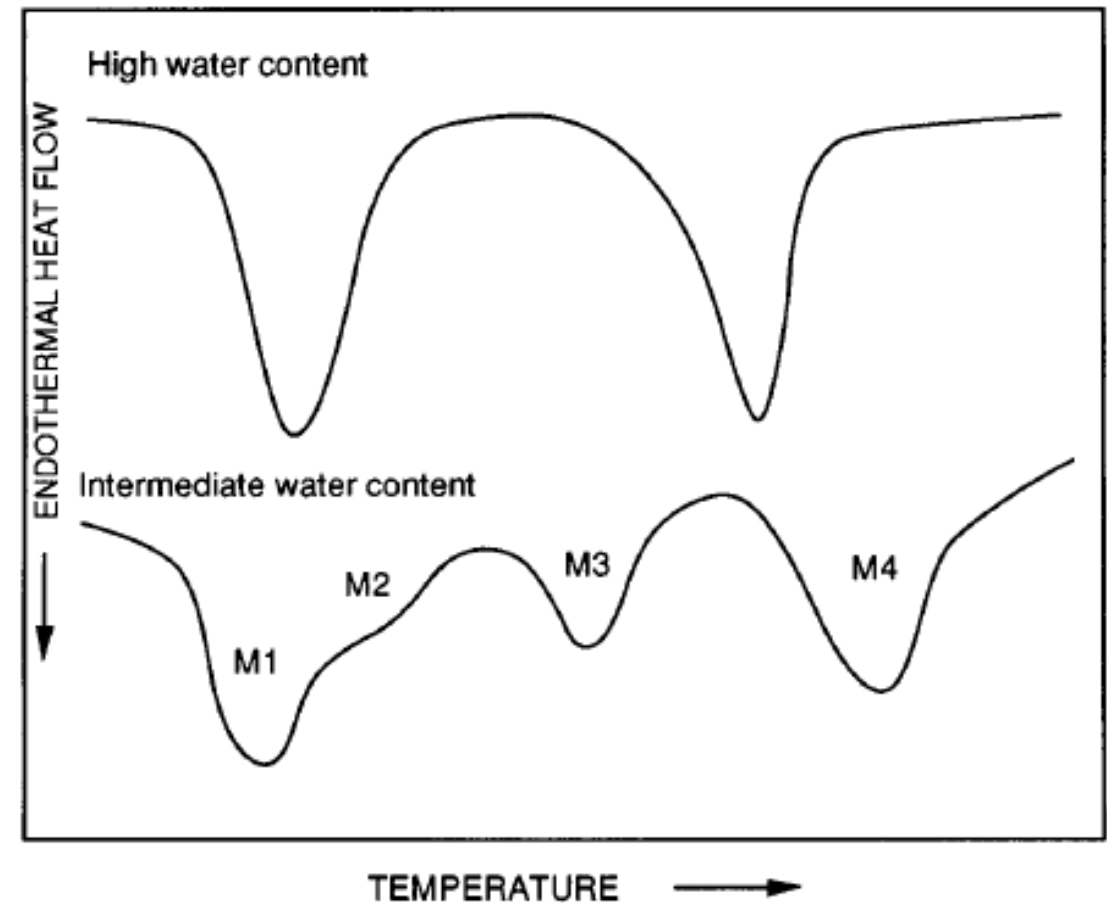


Figure 5.7 Thermal transitions observed with DSC during heating of starch in the presence of lipids. At intermediate water contents the endotherms M1 and M2 occur during gelatinization. The M3 and M4 transitions are due to melting of amylose-lipid complexes. An exotherm between the M3 and M4 transitions indicates recrystallization of the amylose-lipid complex melted at M3. At high water contents two separate endotherms are obtained due to starch gelatinization and melting of the amylose-lipid complexes, respectively.

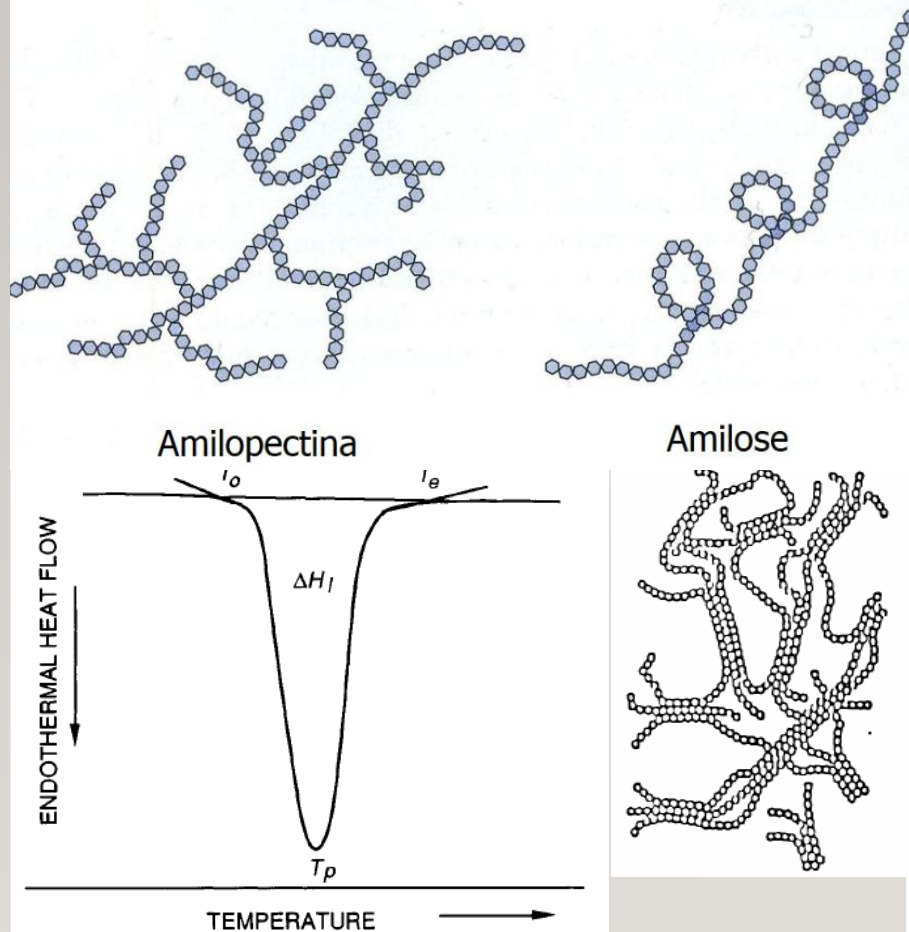
25 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

Fuente: Roos, 1995.

Table 5.4 Gelatinization temperature range, T_{gel} , of various starches as determined with microscopy and DSC. The heats of gelatinization, ΔH_{gel} , were obtained with DSC.

Starch	Amylose content (%)	Crystallinity (%)	T_{gel} (°C)	ΔH_{gel} (J/g)
Barley	22	-	51-60	-
Corn	23-28	40	62-76	13.8-20.5
High-amylose corn	52	15-22	67-86	28.0
Waxy corn	1	40	63-80	16.7-20.1
Oat	23-24	33	52-64	9.2
Pea	29	-	62	12.5
Potato	19-23	28	58-71	17.6-18.8
Rice	17-21	38	68-82	13.0-16.3
Waxy rice	-	37	69.5	-
Rye	27	34	49-70	10.0
Sorghum	25	37	68-78	-
Tapioca	17-18	38	63-80	15.1-16.7
Triticale	23-24	-	55-62	-
Wheat	23-26	36	52-66	9.7-12.0

Source: von Eberstein *et al.* (1980), Lineback (1986), Ring *et al.* (1988), and Zobel (1988a,b)



26 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

- Desnaturalación de proteínas

Fuente: Roos, 1995.

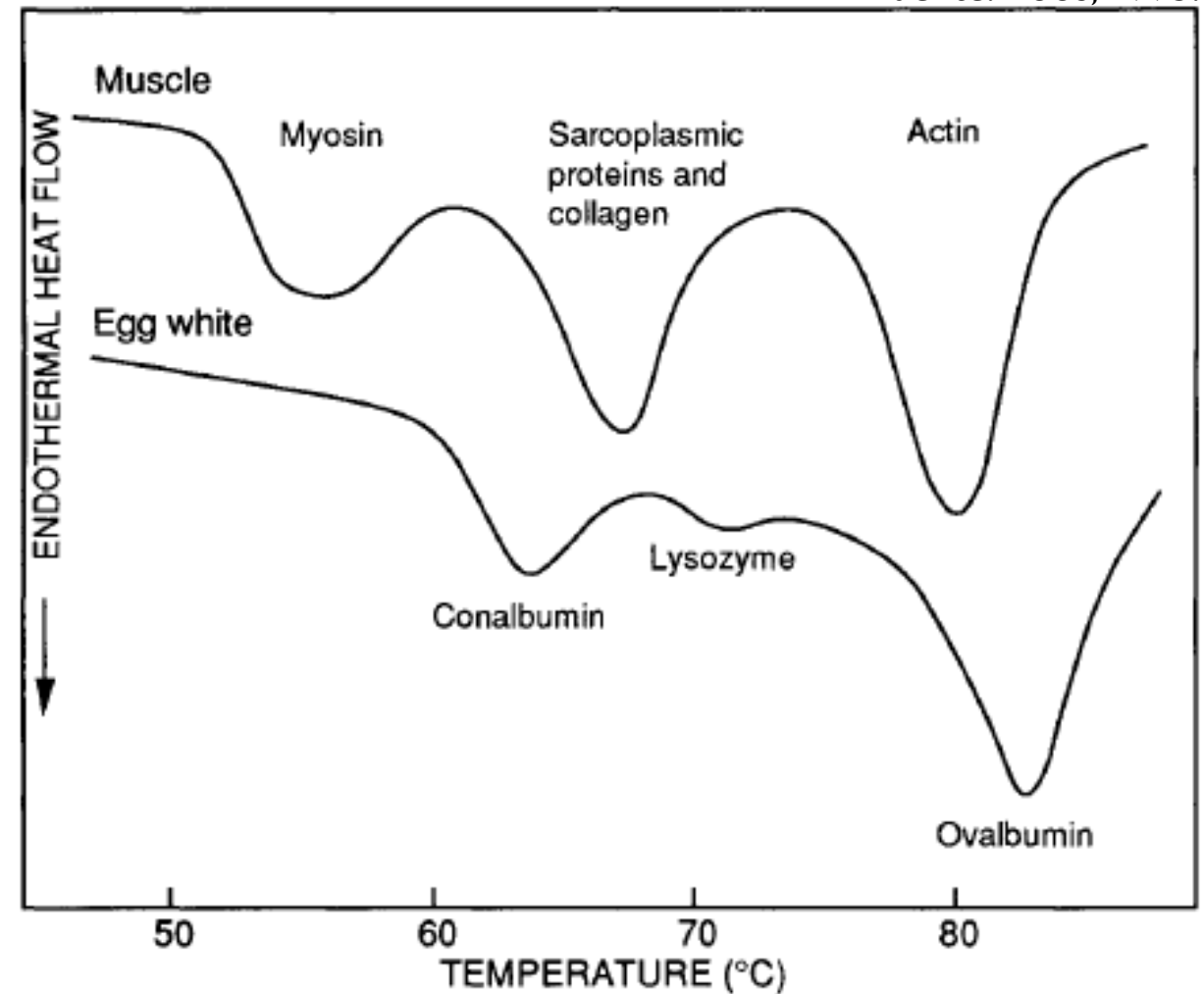


Figure 5.8 A schematic representation of DSC thermograms typical of muscle proteins and egg white. Both materials show three main endotherms due to the denaturation of the various protein fractions.

27 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

- Transición de fase en algunos alimentos.

Table 5.5 Denaturation temperatures, T_d , and heats of denaturation, ΔH_d , for proteins.

Protein	T_d (°C)	ΔH_d (J/g)	Reference
Cereal proteins			
Oat	112	18.8	Arntfield and Murray (1981)
Wheat gluten	88.4 and 101.4	0.25 and 0.13	Eliasson and Hegg (1980)
Egg white proteins			
Conalbumin	61	15.2	Donovan <i>et al.</i> (1975)
Globulins	92.5	11.8	
Lysozyme	75	28.2	
Ovomucoid	79	21.9	
Ovalbumin	84	15.2	
Legume proteins			
Fababean	88	18.4	Arntfield and Murray (1981)
Field pea	86	15.6	
Soybean	93	14.6	
Muscle proteins			
Actin	83.5	14.5	Wright <i>et al.</i> (1977)
Myofibrils	59.5 and 74.5	22.6	
Myosin	55	13.9	
Sarcoplasmic proteins	63, 67, and 75	16.5	
Whey proteins			
α -Lactalbumin	62	17.8	De Wit and Klarenbeek (1984)
β -Lactoglobulin	78	16.9	
Immunoglobulin	72	13.9	
Bovine serum albumin	64	12.2	
Whey protein concentrate	62/78	11.5	

Fuente: Roos, 1995.

28 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

- Polimorfos

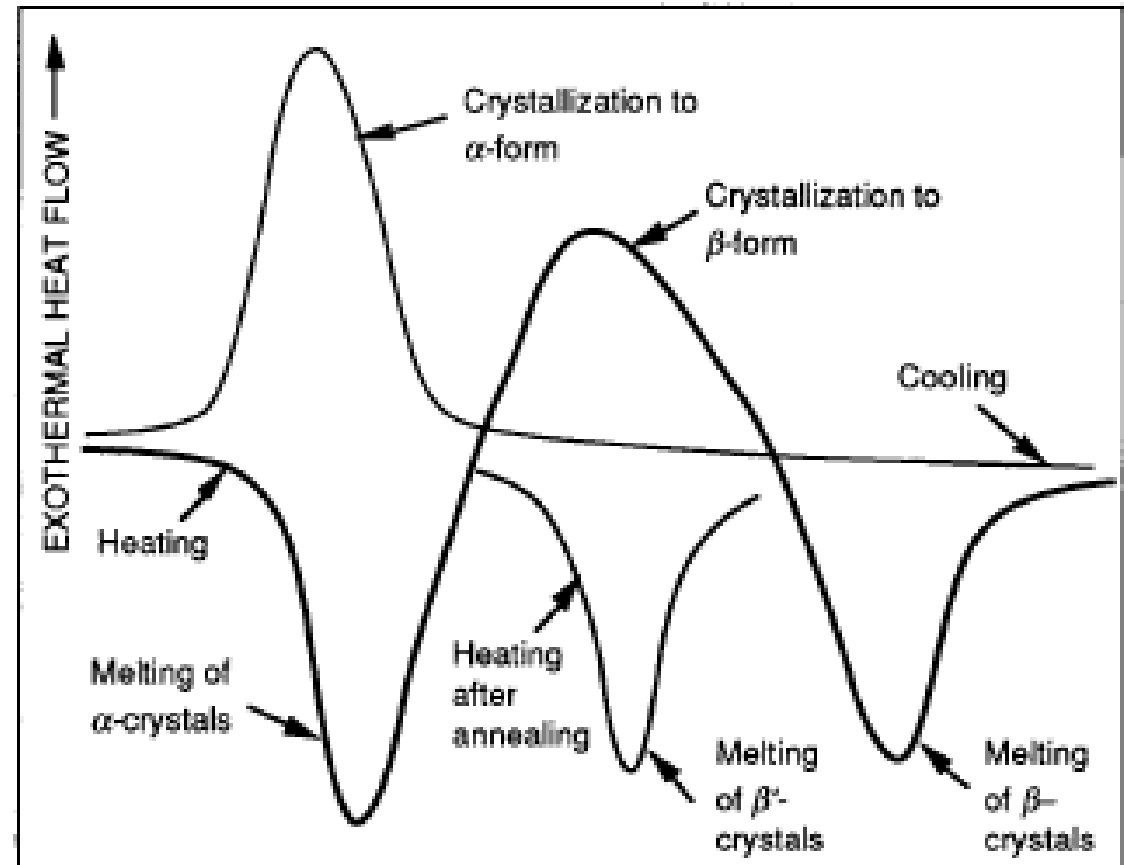


Figure 5.11 A schematic representation of DSC thermograms typical of fat crystallization and melting. The cooling curve shows an exotherm, which occurs due to crystallization of fat to the least stable α -form. The heating curve shows an endotherm indicating melting of the α -crystals followed by an exotherm due to the formation of the β -crystals, which produce another endotherm at their melting temperature. Crystallization to the β' -form may occur during annealing and the melting of the β' -crystals causes the appearance of an intermediate endotherm.

29 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

Propiedades térmicas de los alimentos y el efecto de la cristalinidad

Table 5.6 Typical melting temperatures, T_m , of natural fats and oils and the amount of palmitic, stearic, oleic, and linoleic acids of total fatty acids.

Fat or oil	T_m (°C)	Saturated acids (% w/w)		Unsaturated acids (% w/w)	
		Palmitic	Stearic	Oleic	Linoleic
Butterfat	32.2	22.5	8.4	21.1	3.5
Lard oil	30.5 ^a	22.1	10.6	32.2	5.7
Cocoa butter	34.1	19.6	26.1	27.6	2.1
Coconut oil	25.1	9.5	2.2	7.0	-
Corn oil	-20.0 ^a	9.3	2.9	33.2	25.5
Cottonseed oil	-1.0 ^a	19.0	1.1	18.6	32.3
Olive oil	-6.0 ^a	6.5	2.2	45.8	4.4
Palm oil	35.0	28.6	5.2	29.9	9.3
Palmkernel oil	24.1	8.1	1.3	15.6	0.7
Peanut oil	3.0 ^a	7.7	3.0	35.9	20.6
Rapeseed oil	-10 ^a	1.0	-	24.2	13.0
Sesame oil	-6.0 ^a	8.3	4.1	31.2	28.8
Soybean oil	-16.0 ^a	8.9	2.3	22.4	33.6
Sunflowerseed oil	-17.0 ^a	5.3	2.2	20.1	39.8

^a Solidification temperature
Source: Weast (1986)

Fuente: Roos, 1995.

CAMBIOS FÍSICOS EN LOS ALIMENTOS ASOCIADOS CON LAS TRANSICIONES DE FASE



3 | Alteraciones físicas de los alimentos

- Durante el tiempo de almacenamiento pueden ocurrir cambios en los alimentos.
- Estos cambios están relacionados con las alteraciones sensoriales de los alimentos (textura y aspecto visual).
- Igualmente, estos cambios se pueden relacionar con alteraciones en la temperatura (por encima o por debajo de T_g y T_p) o hidratación del producto durante el almacenamiento.



Fuente: Imágenes del Google

32 Alteraciones físicas de los alimentos

- El contenido de humedad y la temperatura determinan en qué estado se encontrará un alimento.
- Por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g), la cristalización y otros cambios ocurren lentamente porque los alimentos se asemejan al vidrio el cual tiene una viscosidad muy alta (10^{12} Pa.s).
- Por debajo de la T_g hay poca difusión y movimiento molecular.

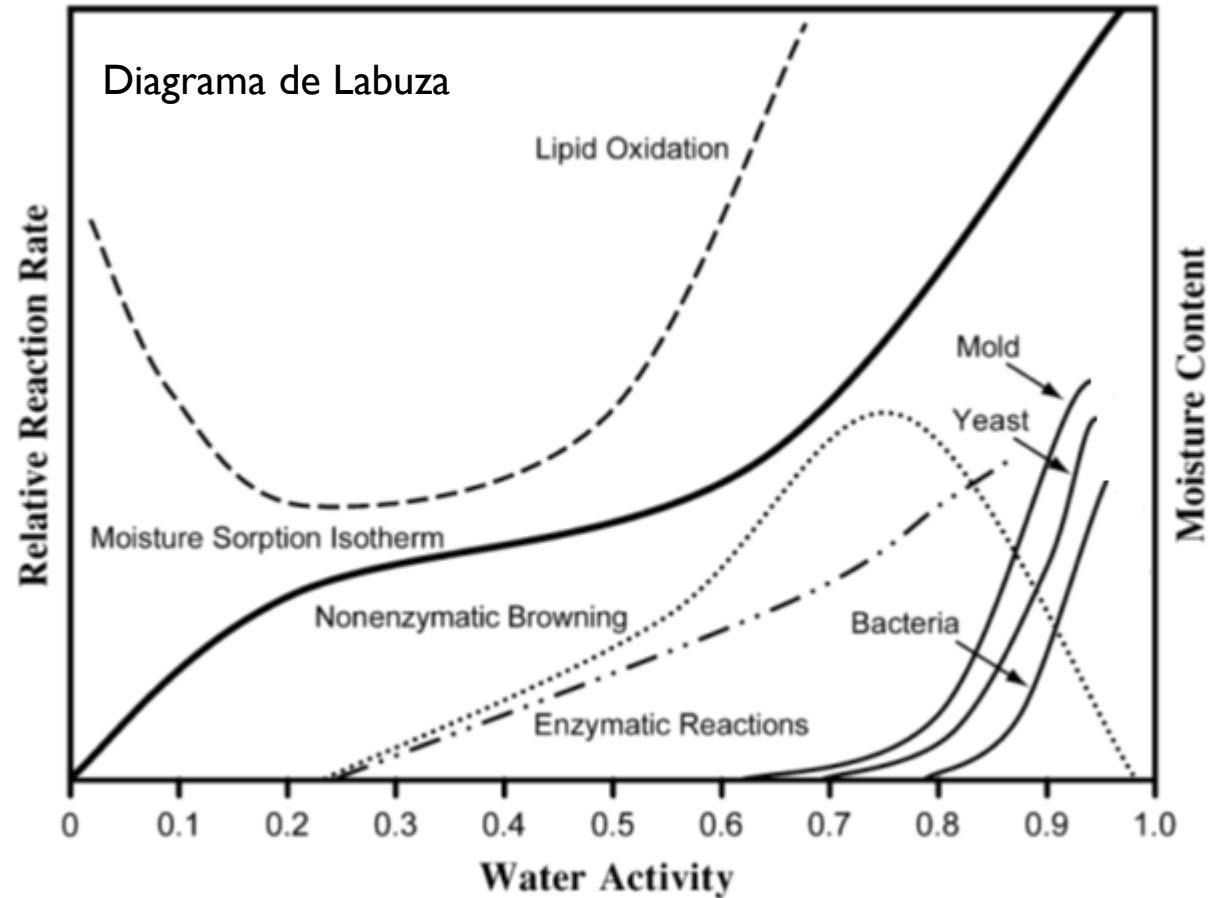


Figura 1. Representação da transição vítrea de um material amorfo.

Fonte: Labuza (2002).

33 Alteraciones físicas de los alimentos

Fuente: Barbosa-Cánovas et al. (2007)



Fuente: Roos, 1995.

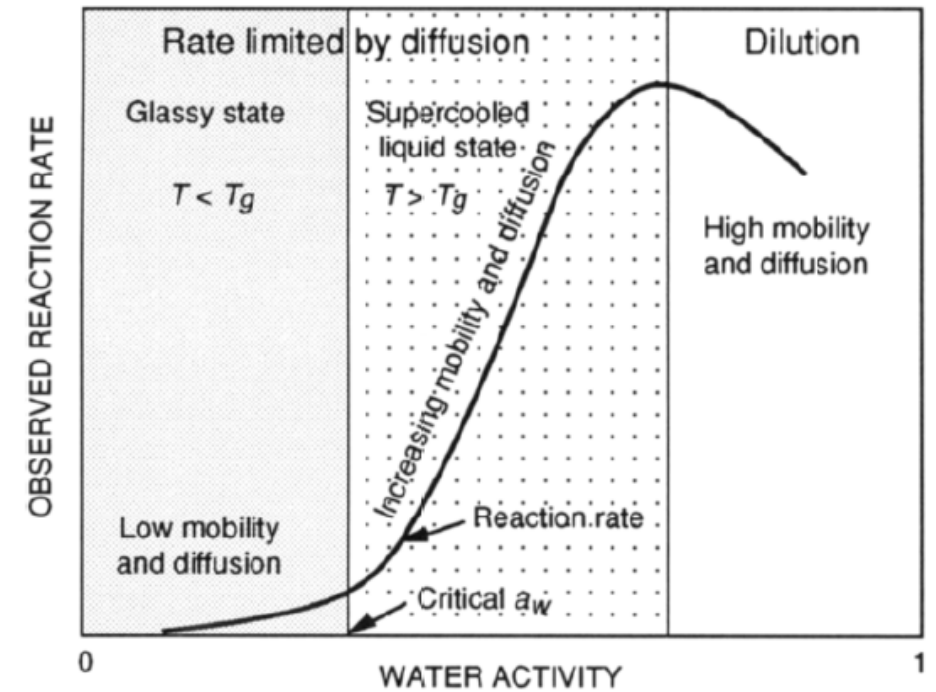


Figure 9.6 A schematic representation of the effect of water activity, a_w , on mobility and diffusion, and on observed reaction rates in amorphous food materials at a constant temperature. Rates of diffusion-limited reactions may become significantly reduced in the glassy state, which is typical of food materials at low water activities. An increase in a_w may enhance diffusion. The glass transition temperature, T_g , is depressed to below ambient temperature at a critical a_w , which increases diffusion and the observed reaction rate. An increasing reaction rate with increasing a_w is observed until dilution of reactants decreases the rate of the reaction at high water activities.

34 Alteraciones físicas de los alimentos

Fuente: Roos, 1995.

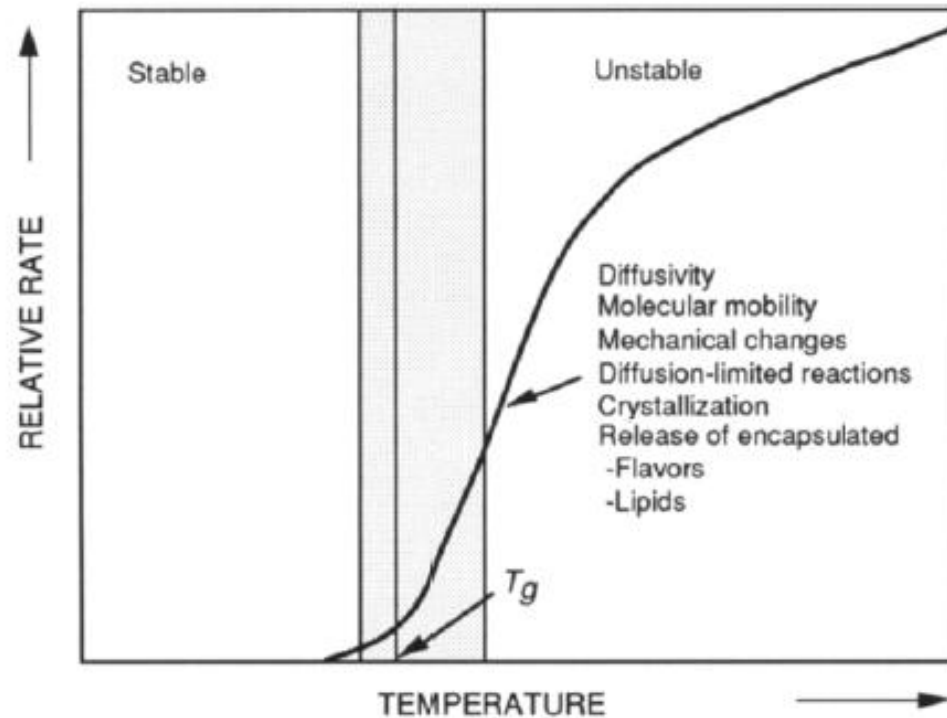
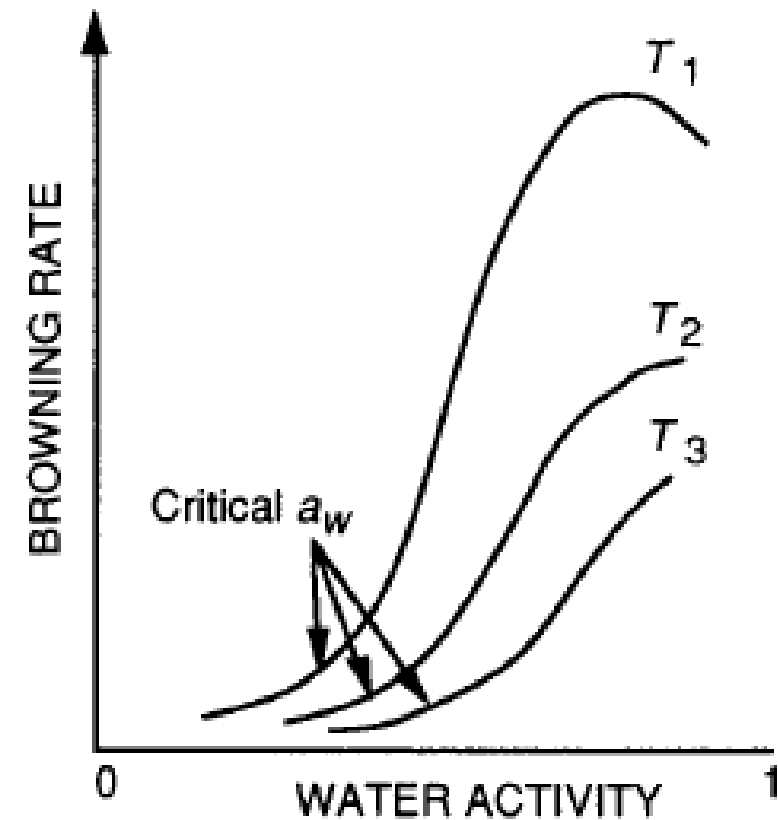


Figure 9.12 Stability map for amorphous foods that describes the effect of temperature on relative rates of changes which are controlled by the glass transition temperature, T_g .



35 Alteraciones físicas de los alimentos

Bloom del chocolate

- Ocurre en barras de chocolate almacenadas en ambientes con fluctuaciones de temperatura superiores a 22°C.
- Por encima de la temperatura ideal, los cristales de grasa se derriten y migran a la superficie del producto.
- Con el enfriamiento, la grasa derretida se solidifica (polimorfa), generando manchas en la superficie del producto.



Fuente: Imágenes del Google

36 Alteraciones físicas de los alimentos

Caking de productos en polvo

- Típico de alimentos deshidratados en polvo que contienen componentes amorfos.
- Los sólidos amorfos son susceptibles a un proceso de deterioro físico llamado apelmazamiento o aglomeración.
- Aglomeración de polvo resultante de la hidratación y transformación del material en un producto pegajoso, con pérdida de funcionalidad y calidad.
- Disminución de la T_g y deterioro del producto.

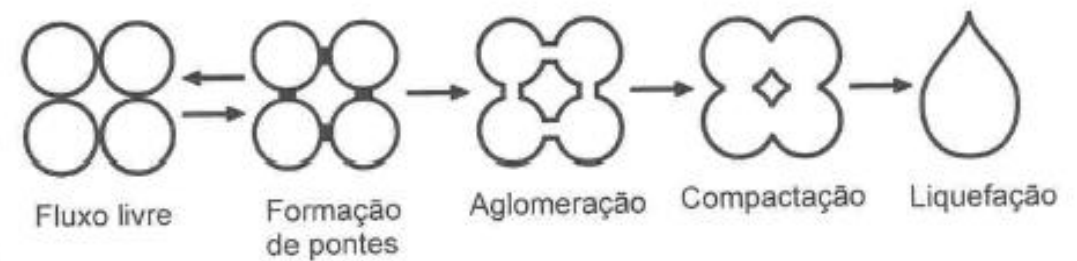


Figura 2. Alterações durante o processo de *caking*.

Fonte: adaptada de Aguilera et al. (1995).

Fuente: Azeredo, 2012.

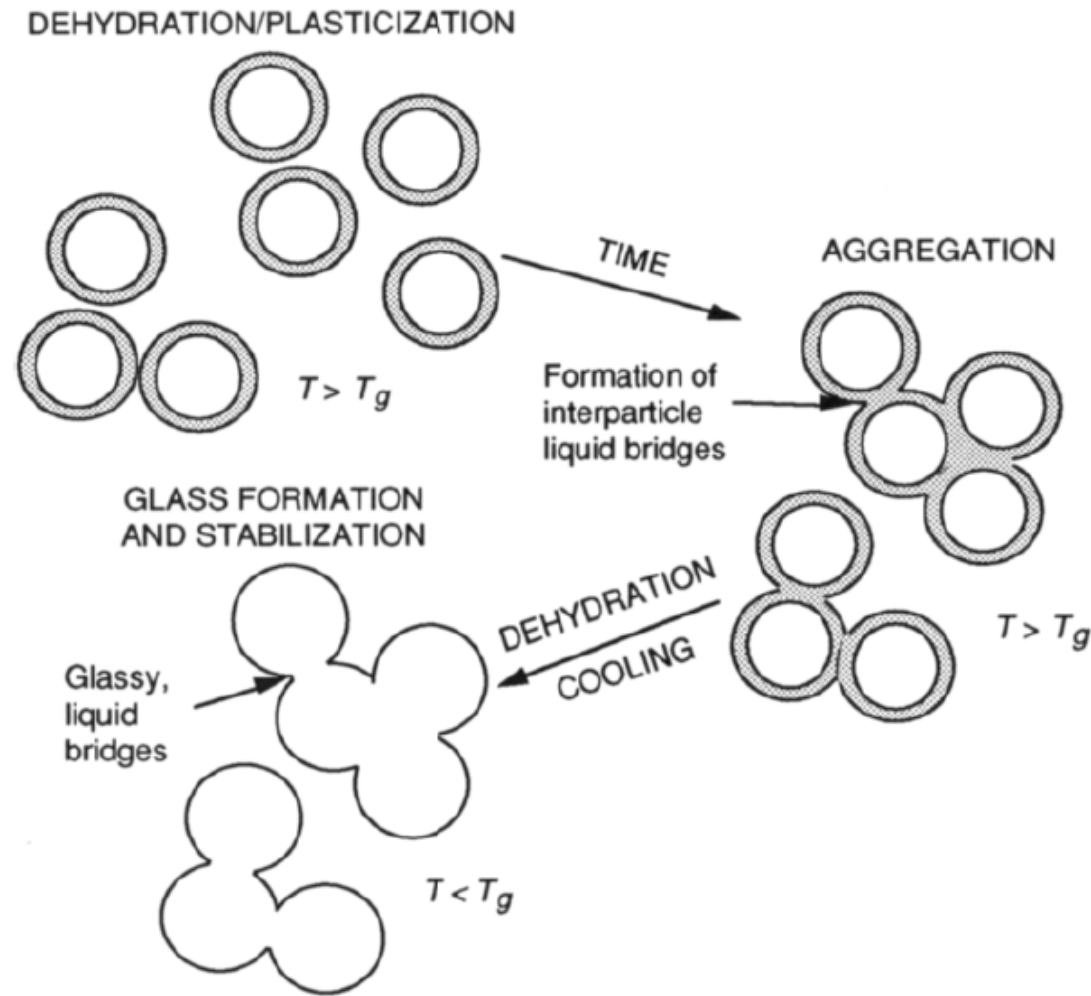


Figure 10.7 Controlled caking in agglomeration and production of instant food powders. Agglomeration requires plasticization of particle surfaces, which may be a result of rewetting and increasing of temperature or decrease of water content by spray-drying to produce sticky particles. Particles with sticky, plasticized surfaces are allowed to form aggregates by liquid bridging. Removal of the plasticizer (dehydration) and cooling are used to stabilize the agglomerated material into the glassy state. Thus, particle surfaces and interparticle liquid bridges are solidified and stickiness is lost.

Fuente: Roos, 1995.

38 Alteraciones físicas de los alimentos

Caking de productos en polvo

- Problema encontrado particularmente en productos ricos en azúcares y ácidos.
- Secado de jugos de frutas para producir polvo (secado por aspersión). Esto se debe a que los azúcares y ácidos de bajo peso molecular tienen una T_g baja.
- Una alternativa para aumentar la T_g es añadir adyuvantes como maltodextrinas de alto peso molecular ($T_g > 100\text{ °C}$).



Fuente: Imágenes del Google

39 Alteraciones físicas de los alimentos

Cristalización

- Los compuestos amorfos son metaestables, con tendencia a cristalizar durante el almacenamiento.
- La tasa de cristalización es una función de $T - T_g$. Ideal, estar 30 a 70 °C por debajo de T_g para evitar cristalización (siendo esta no deseada).
- La cristalización conduce a la migración de moléculas de agua dentro del alimento, induciendo el apelmazamiento.
- Textura arenosa del helado debido a la cristalización de la lactosa.
- Textura arenosa en malvaviscos (*marshmallows*) y en la miel por cristalización de azúcares.



Fuente: Imágenes del Google

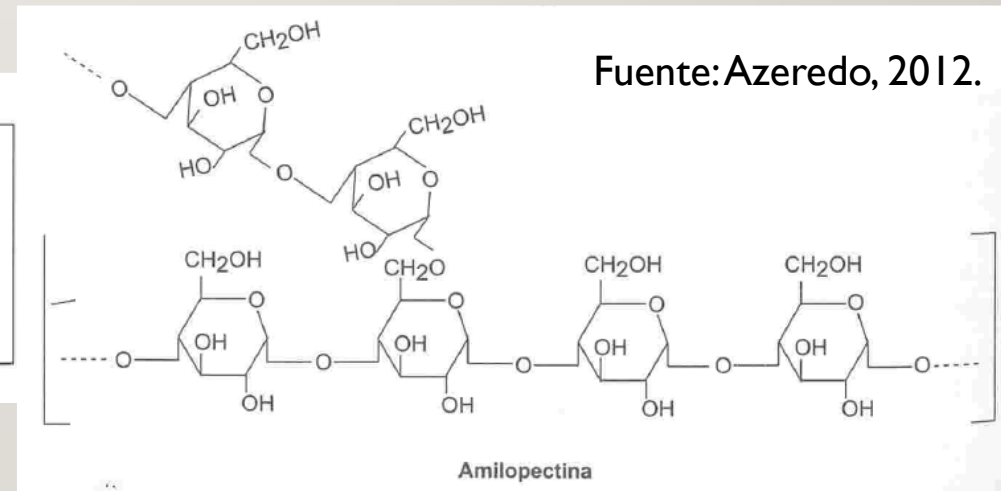
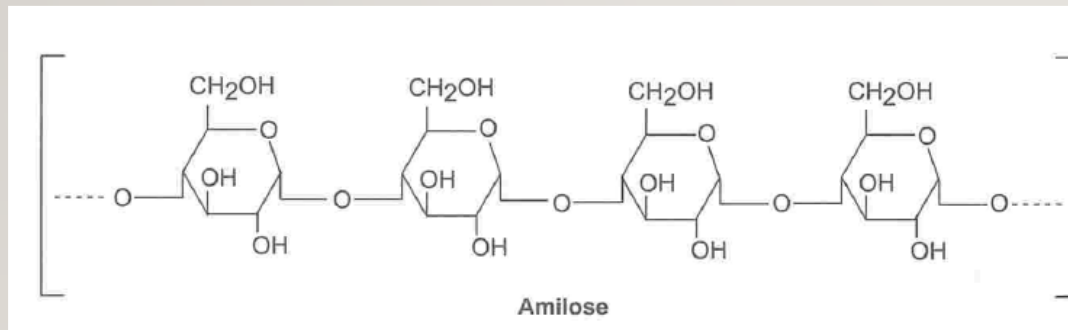
40 Alteraciones físicas de los alimentos

Cristalización/Retrogradación del almidón

- Carbohidrato bastante utilizado como componente alimentario.
- El almidón es insoluble en agua fría.
- Tiene una parte cristalina (amilopectina) y una parte amorfa (amilosa).



Fuente: Imágenes del Google

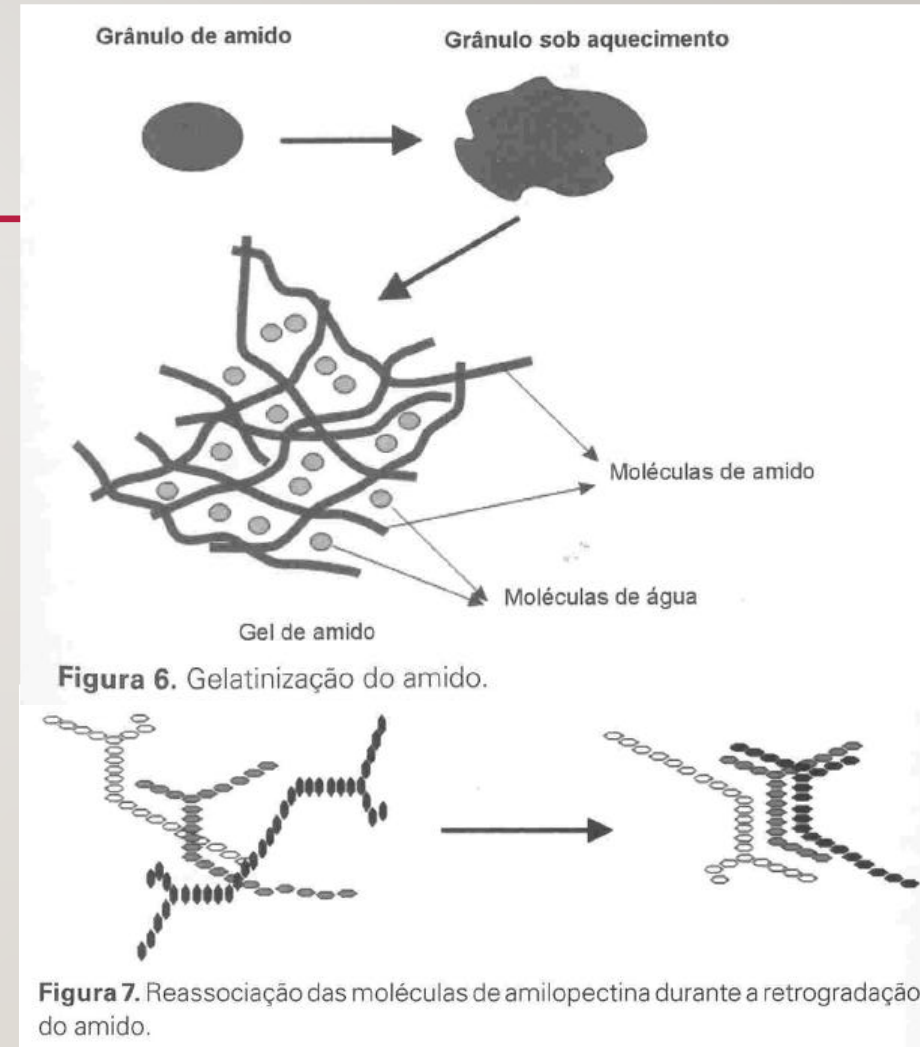


Fuente: Azeredo, 2012.

41 Alterações físicas de los alimentos

Cristalización/Retrogradación del almidón

- Proceso por el cual las cadenas de amilopectina comienzan a realinearse (enfriamiento).
- Insolubilización del almidón.
- Liberación de moléculas de agua asociado con cambios en la textura de los alimentos.
- Modificación del almidón para disminuir la retrogradación.



Fuente: Azeredo, 2012.

42 Alteraciones físicas de los alimentos

Ganancia o pérdida de humedad

- Cuando un alimento está en contacto directo con el aire atmosférico, la humedad relativa (HR) del ambiente determinará la HR de equilibrio del alimento.
- El concepto de actividad de agua (A_w) está relacionado con el de HR ($A_w = HR/100$). Si un producto con 70% de humedad y $A_w = 0,90$ es almacenado en un ambiente con HR = 80%, el producto irá a perder humedad ya que la HR del producto es 90%.
- El cambio de humedad modifica la transición vítrea de los alimentos (crujiente y duro).
- Importancia del envasado para garantizar la calidad de los alimentos. Por ejemplo, atributo de crujiente en las galletas, cereales, patatas fritas, barras de cereales, etc.
- Importancia del empaque para evitar la pérdida de peso en carnes frescas y quesos (textura), marchitez de frutas y verduras, endurecimiento y recristalización de pastas y dulces.



43 Alteraciones físicas de los alimentos

Congelamiento

- Crecimiento descontrolado de cristales de hielo.
- Las células vegetales son más susceptibles al congelamiento/descongelamiento (las fibras de la carne son flexibles).
- La formación de cristales de hielo comienza en los espacios intercelulares (agua libre).
- Disrupción celular y deshidratación.
- La recristalización de los cristales de hielo ($2\text{ }\mu\text{m} <$) conduce a la formación de cristales de agua más grandes.



Fuente: Imágenes del Google

44 Alteraciones físicas de los alimentos

Congelamiento

- Desnaturalización de proteínas (pérdida de estructura secundaria y terciaria).
- Concentración de sales orgánicas en fase líquida de sistemas congelados.
- Acción de proteasa.
- Congelación rápida (alternativa).

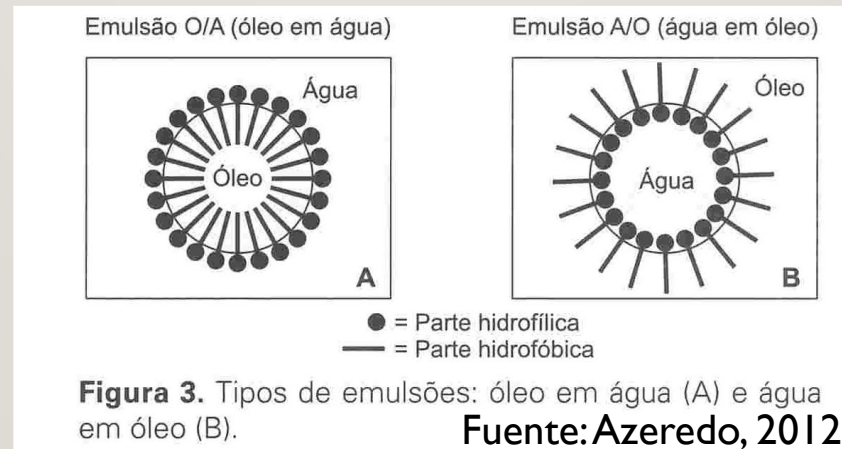


Fuente: Imágenes del Google

45 Alteraciones físicas de los alimentos

Coloides

- Sistemas en los que partículas con al menos una dimensión en el rango aproximado entre 1 nm y 1 μ m se encuentran dispersas en una fase continua.
- Las emulsiones son un tipo de dispersión coloidal en la que tanto la fase dispersa como la continua son líquidos inmiscibles.



Fuente: Azeredo, 2012.



Fuente: Imágenes del Google

46 Alteraciones físicas de los alimentos

Desestabilización de coloides

- Sedimentación: separación de fases provocada por la diferencia de densidades.
- Floculación: agregación de partículas debido a fuerzas de atracción entre coloides.
- Coalescencia: formación de gotas más grandes a partir de la colisión de dos más pequeñas.
- Inversión de fase de una emulsión de aceite en agua en una emulsión de agua en aceite (producción de mantequilla).



Fuente: Imágenes del Google

47 Alteraciones físicas de los alimentos

Coloides y espumas

- La desestabilización de las emulsiones ocurre debido a la inestabilidad termodinámica de las dos fases (disminución del área de contacto entre las fases).
- Emulsión de aire (hidrófobo) en agua. Ejemplos: tortas.
- Alta inestabilidad.
- Se debe aumentar la viscosidad (hidrocoloides como gelatina, almidón modificado y gomas).



Fuente: Imágenes del Google

PREDICCIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA



49 Predicción de la temperatura de transición vítrea (T_g)

- Ecuación de Couchman & Karasz: predicción de la T_g en sistemas binarios (1: sólidos; 2: agua). Compuestos miscibles.

$$T_g = \frac{x_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + x_2 \Delta C_{p2} T_{g2}}{x_1 \Delta C_{p1} + x_2 \Delta C_{p2}} \quad k = \frac{\Delta C_{p2}}{\Delta C_{p1}}$$

Donde x = fracción de masa; ΔC_p = calor específico; $T_{g2} = -135^\circ\text{C}$ (agua amorfa).

50 Predicción de la temperatura de transición vítrea (T_g)

- Ecuación de Gordon & Taylor: predicción de la T_g en sistemas binarios (1: sólidos; 2: agua). Compuestos miscibles.

$$T_g = \frac{x_1 T_{g1} + k x_2 T_{g2}}{x_1 + k x_2} \quad k = \frac{\Delta C_{p2}}{\Delta C_{p1}}$$

- La ecuación de Gordon & Taylor sirve para predecir el efecto plastificante del agua en sistemas binarios que contienen principalmente carbohidratos, proteínas y fibras.

51 Predicción de la temperatura de transición vítrea (T_g)

- Gordon & Taylor: predicción de la T_g en sistemas binarios (1: sólidos; 2: agua).

TABLE 3 Gordon-Taylor Model k -values for Various Binary Solids Mixtures (Truong, 2003)

Mixtures	k value
Glucose-fructose	2.48
Sucrose-fructose	1.49
Sucrose-glucose	1.30
Sucrose-water	4.42
Glucose-water	4.07
Fructose-water	3.16
Tartaric acid-water	2.59
Citric acid-water	3.31

Fuente: Bhandari & Roos, 2017.

52 Predicción de la temperatura de transición vítrea (T_g)

- Couchman & Karasz modificada: predicción de la T_g en sistemas ternarios (1: agua; 2: primer sólido; 3: segundo sólido).

$$T_g = \frac{x_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + x_2 \Delta C_{p2} T_{g2} + x_3 \Delta C_{p3} T_{g3}}{x_1 \Delta C_{p1} + x_2 \Delta C_{p2} + x_3 \Delta C_{p3}}$$

Utilizada para calcular la T_g de sistemas ternarios, por ejemplo: agua, amilopectina y caseína/frutosa, etc.

53 Predicción de la temperatura de transición vítrea (T_g)

- Ecuación de Fox: predicción de la T_g en sistemas binarios (1: agua; 2: sólido). Esta ecuación tiene en consideración la regla de la mezcla inversa.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g1}} + \frac{x_2}{T_{g2}}$$

Utilizada para hacer el calculo de la T_g de sistemas binarios.

54 Predicción de la temperatura de transición vítrea (T_g)

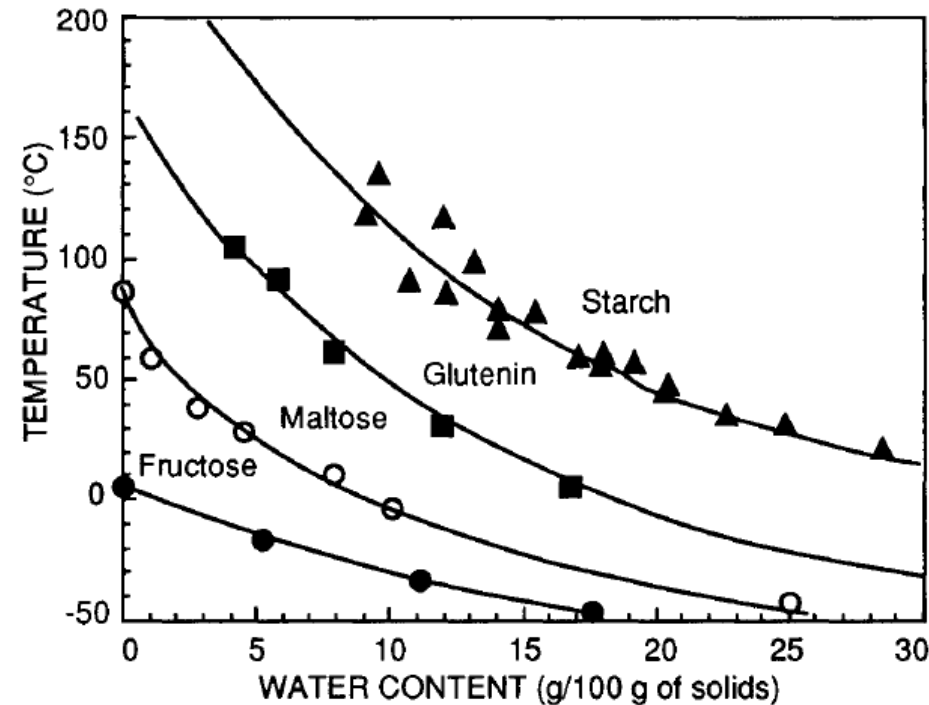


Figure 4.11 Water plasticization observed from experimental glass transition, T_g , data for amorphous fructose (Roos and Karel, 1991d), maltose (Roos and Karel, 1991e), glutenin (Cocero and Kokini, 1991), and starch (Laine and Roos, 1994). The T_g of biopolymers and amorphous foods decreases dramatically with increasing water content, especially at low water contents.

Fuente: Roos, 1995.



Contents lists available at ScienceDirect

Food Research International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/foodres



Physicochemical properties, structural transformation, and relaxation time in strength analysis for honey powder models



Fanghui Fan^{a,*}, Yrjö H. Roos^b

^a Department of Food Science and Engineering, College of Chemistry and Environmental Engineering, Shenzhen University, Guangdong, China

^b School of Food and Nutritional Sciences, University College Cork, Cork, Ireland

ARTICLE INFO

Keywords:

Powdered honey
Crystallization
Glass transition
Structural relaxation time
Strength
State diagram

ABSTRACT

Present study developed a strength analysis for relaxation time (τ) in characterizing physicochemical properties and structural transformation of freeze-dried honey/whey protein isolate (H/WPI) and honey/maltodextrin (H/MD) models based on water sorption, time-dependent crystallization, glass transition, and α -relaxation at various water activities ($0.11a_w$ to $0.76a_w$) and 25°C . Water sorption data of two models explained WPI was a more effectiveness drying stabilizer than MD as H/WPI model owned higher monolayer water content. Crystallization was observed in prepared models with drying-aids content below 50% of mass ratios at water activity above $0.44a_w$ and 25°C , whereas the extent of crystallization and structural collapse were inhibited by WPI and MD addition based on sorption isotherms. Glass transition temperature, α -relaxation temperature, and τ for two models were composition-dependent and altered by water, WPI, and MD at water activity below $0.44a_w$. According to strength analysis of τ , the S for H/WPI and H/MD models was affected by drying-aids and could give a quantitative measure to estimate compositional effects on τ . Moreover, a S -involved state diagram was established to determine the critical parameters (water content and S) for controlling structural transformation of honey powder models during production and storage, i.e., collapse and stickiness.

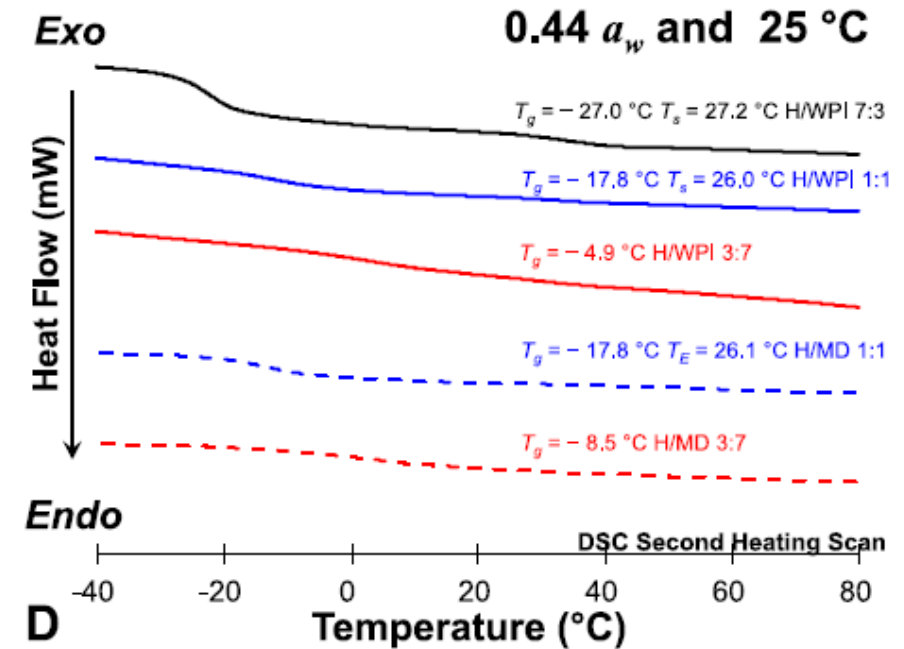
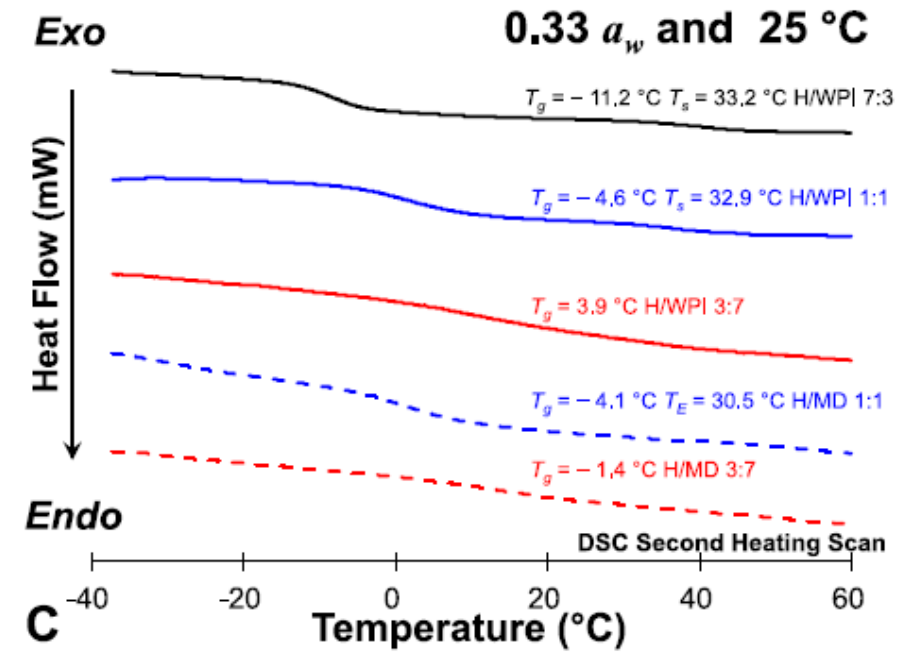
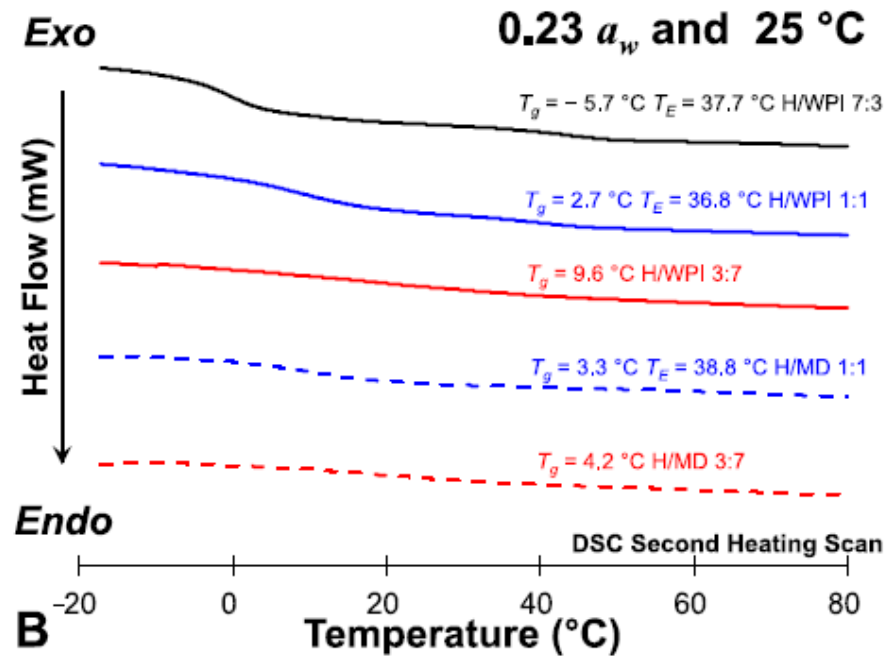
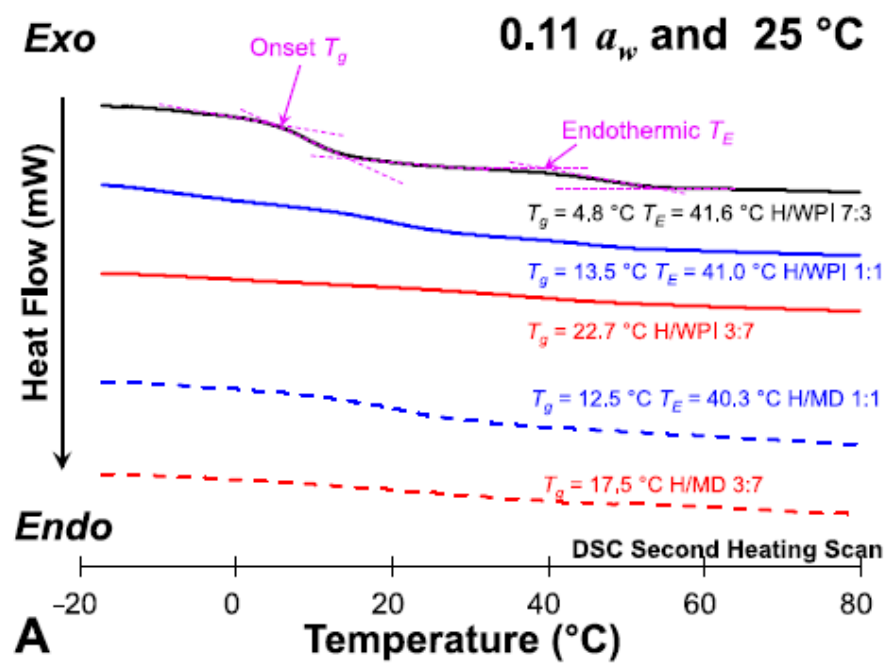


Fig. 3. DSC thermograms derived from second heating scan for H/WPI (7:3, 1:1, and 3:7 in mass with solid line) and H/MD (1:1 and 3:7 in mass with dash line) models after storage at water activity below 0.44 a_w and 25 °C, respectively.

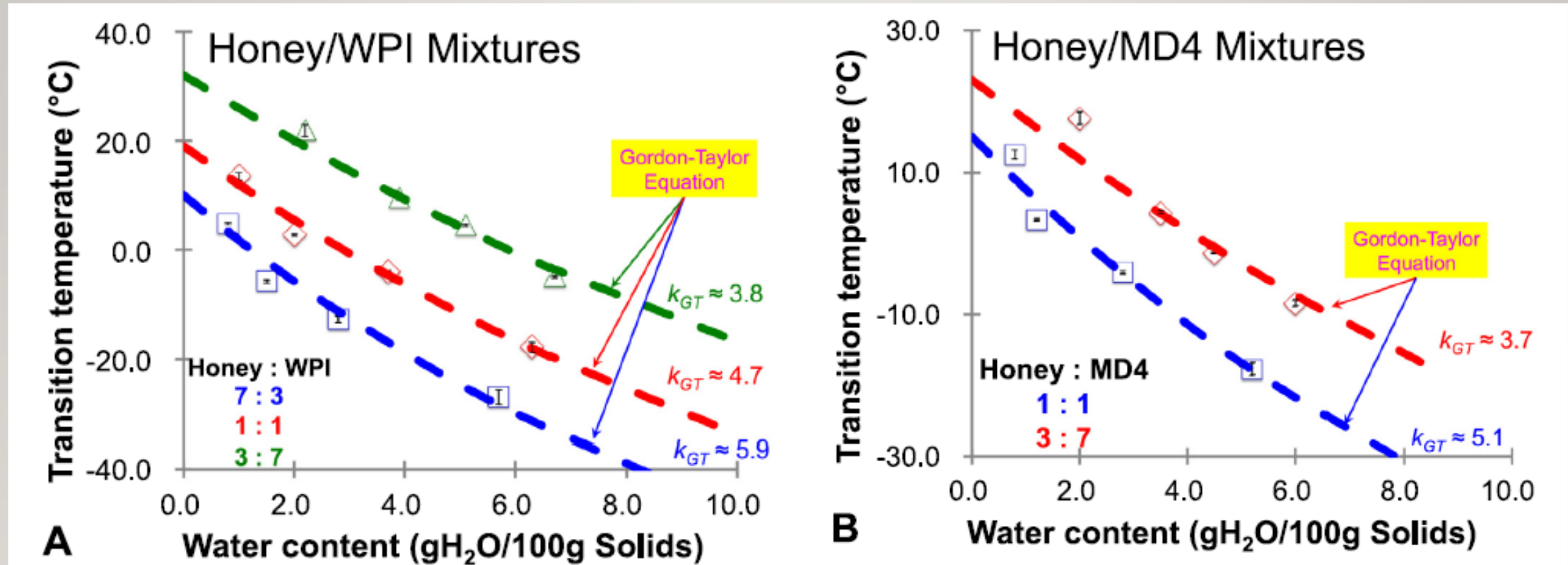


Fig. 4. Calorimetric onset T_g for H/WPI (7:3, 1:1, and 3:7 in mass respective from left to right) in (A) and H/MD (1:1 and 3:7 in mass respective from left to right) in (B) models at water activity below $0.44a_w$ at 25°C . The T_g values were fitted by GT relationship (Eq. (2)).

58 Diagrama de estado

<https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.06.003>

Thermochimica Acta 666 (2018) 166–173



Contents lists available at ScienceDirect

Thermochimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tca



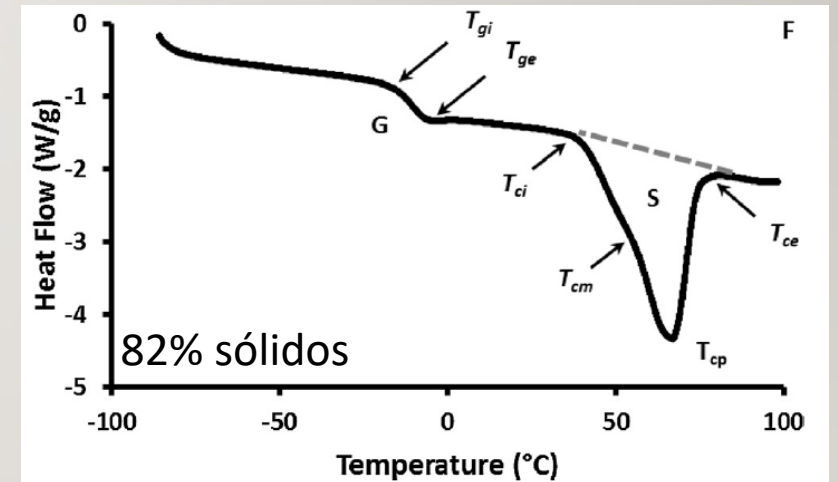
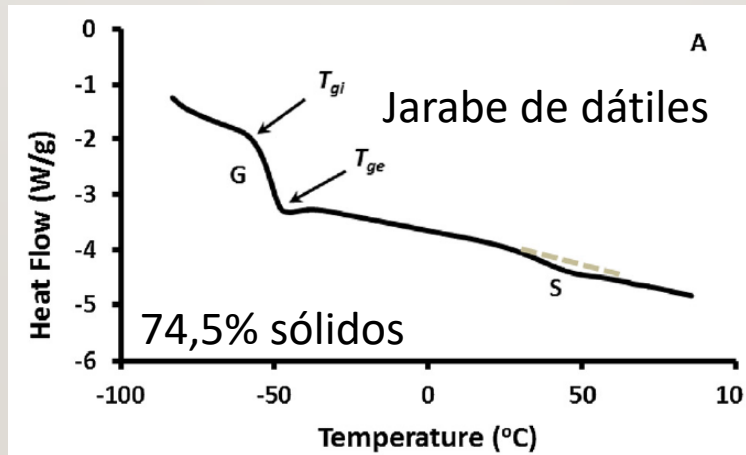
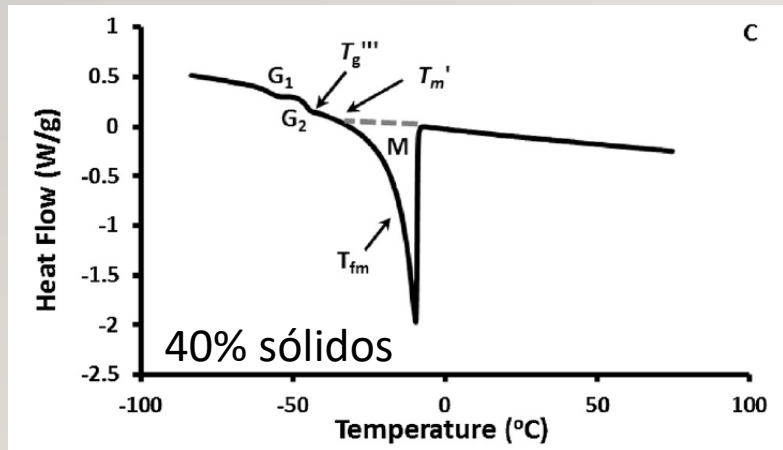
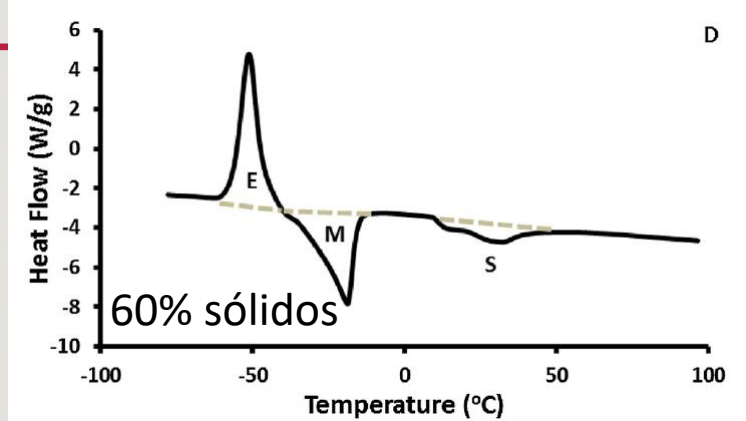
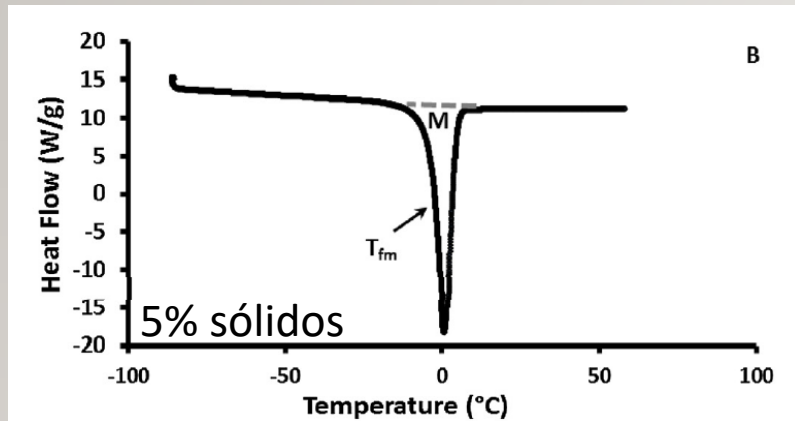
State Diagram of Crystallized Date-Syrup: Freezing Curve, Glass Transition, Crystals-Melting and Maximal-Freeze-Concentration Condition



Kutaila Abbas Al-Farsi*, Nasser Abdullah Al-Habsi, Mohammad Shafiur Rahman

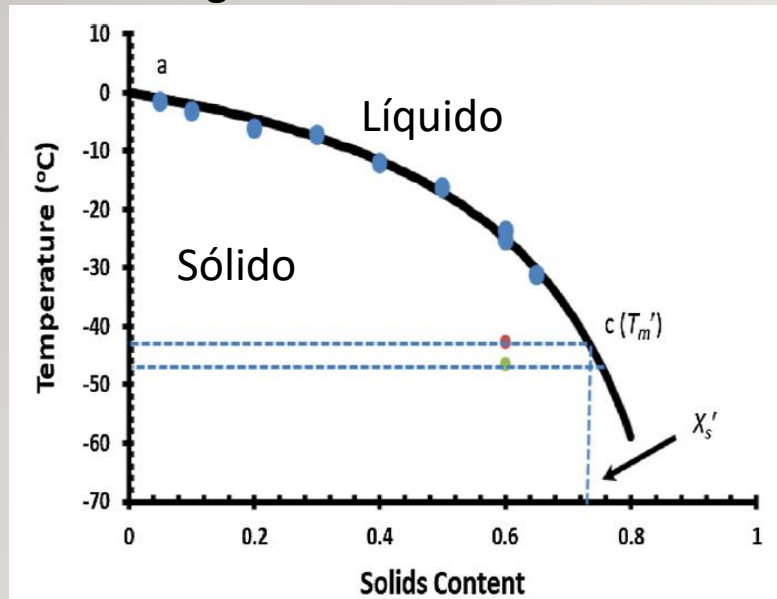
Department of Food Science and Nutrition, College of Agricultural and Marine Sciences, Sultan Qaboos University, P. O. Box 34-123, Al-Khod 123, Oman

59 Diagrama de estado



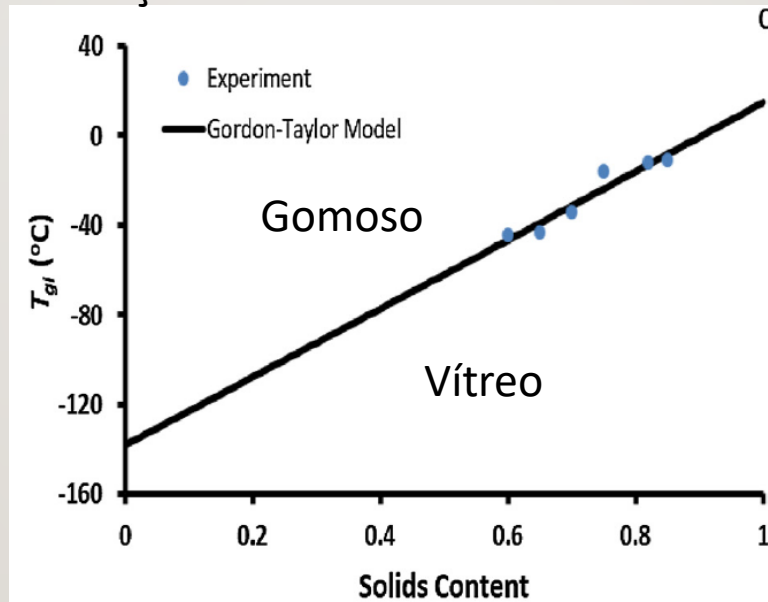
60 Diagrama de estado

Fusão do gelo



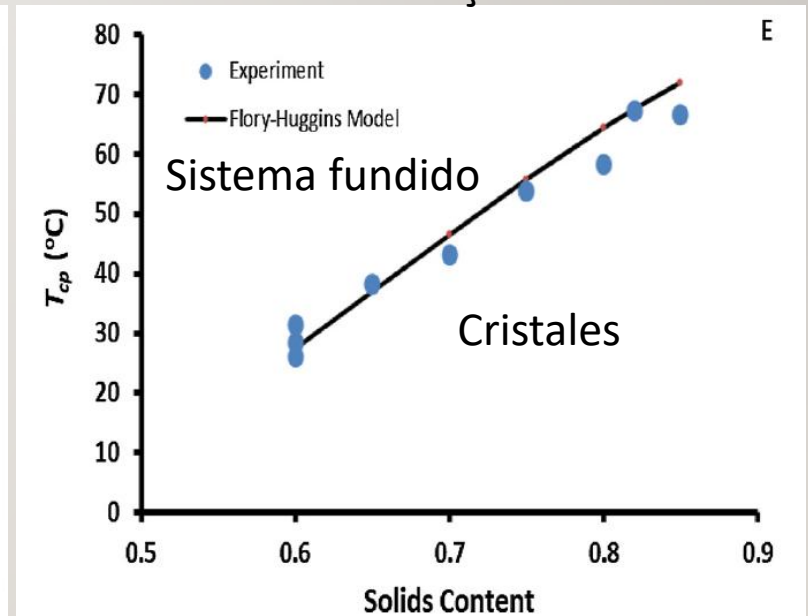
1

Transição vítrea



2

Fusão dos cristais de açúcar



3

61 Diagrama de estado

- Freezing curve (a-b-c)
- Glass line (d-e)
- Crystal melting line (b-f)
- Maximal freezing concentration conditions (c)
- Eutectic point (b)
- Maximal concentration of amorphous solids ($X_s = 0.4$)

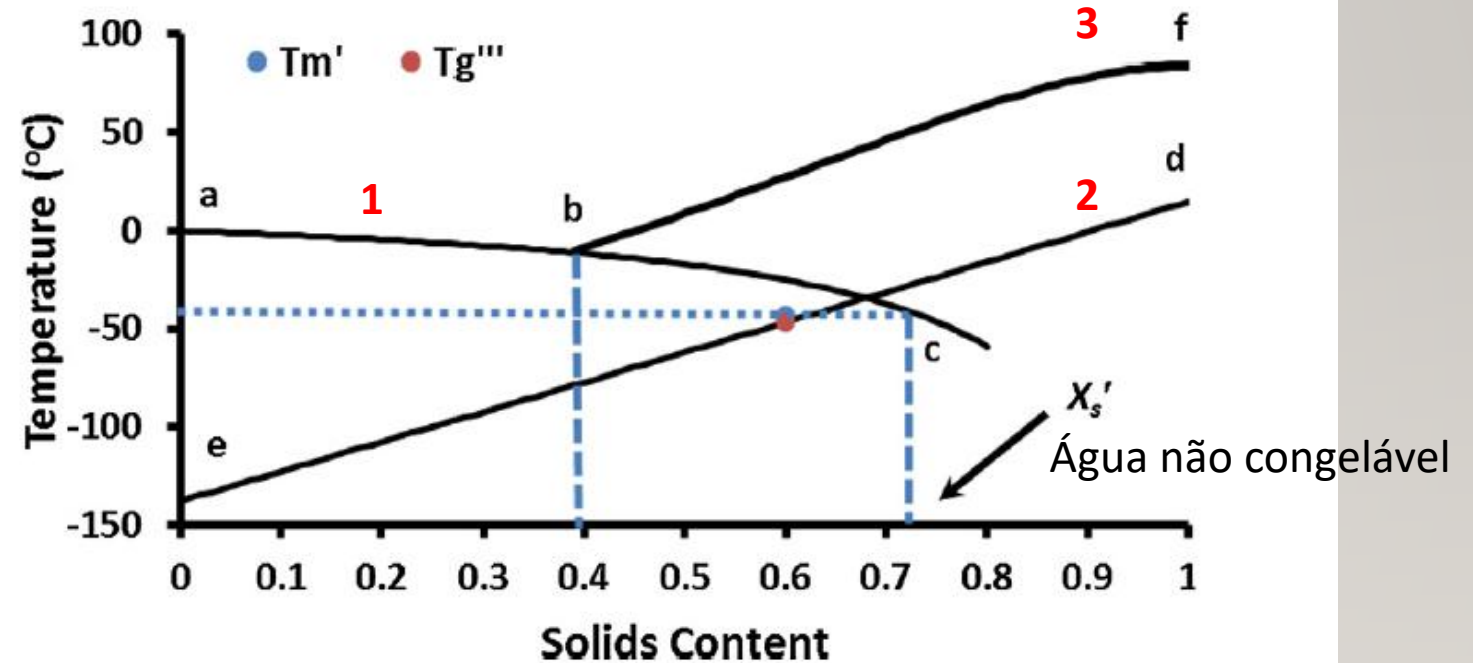


Fig. 4. State diagram of crystallized date-syrup (abc: freezing curve, g: $(T_m)_{\text{u}}$, de: glass line, c: maximal-freeze-concentration conditions, bf: sugar crystals melting line, b: eutectic point).

62 Diagrama de estado

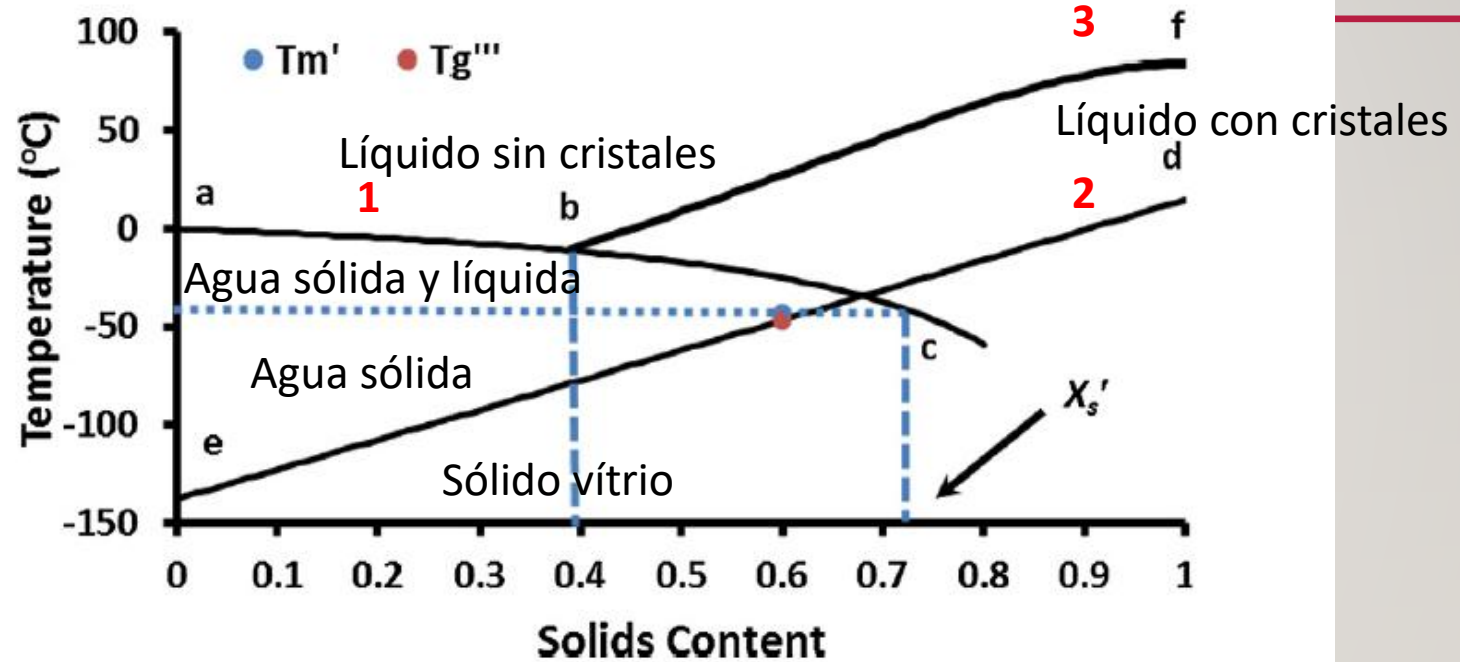


Fig. 4. State diagram of crystallized date-syrup (abc: freezing curve, g: $(T_m)_{\text{w}}$, de: glass line, c: maximal-freeze-concentration conditions, bf: sugar crystals melting line, b: eutectic point).

63 Conclusiones

- Las transiciones de fase son cambios en el estado físico o químico de un sistema (alimento) en estudio.
- Para el entendimiento de las transiciones de fase se utiliza la ecuación de Gibbs.
- Las transiciones de fase en alimentos se pueden clasificar como de primer y segundo orden.
- Las transiciones de fase de primer orden están asociadas con el cambio de fase del sistema en estudio (sólido, líquido, gas).
- La transición de fase de segundo orden no está correlacionada con cambio de fase y sí con aumento de la movilidad molecular.

64 Bibliografía

- Azeredo, H.M.C. Fundamentos de estabilidade de alimentos. EMBRAPA, 2016.
- Donald, M. Understanding starch structure and functionality. In: Starch in Food, Woodhead Publishing Limited, 2004.
- Hilares, R.T., Souza, R.A., Marcelino, P.F., Silva, S.S., Dragone, G., Mussatto, S.I., Santos, J.C. Food Chemistry, 2018, 245, 786-791.
- Roos, I. Phase transitions in foods. Academic Press Inc, 1995.
- Bhandari, B., Roos, I. Introduction to Non-Equilibrium States and Glass Transitions-The Fundamentals Applied to Foods Systems. Woodhead, 2017.
- Barbosa-Cánovas, G., Fontana, A.J., Schmidt, S.J., Labua, T.P. Water activity in Foods. IFT Press, 2007.