

CONGELAMENTO

Operazione unitaria che consiste nell'abbassare la temperatura dell'alimento al di sotto del suo punto di congelamento.

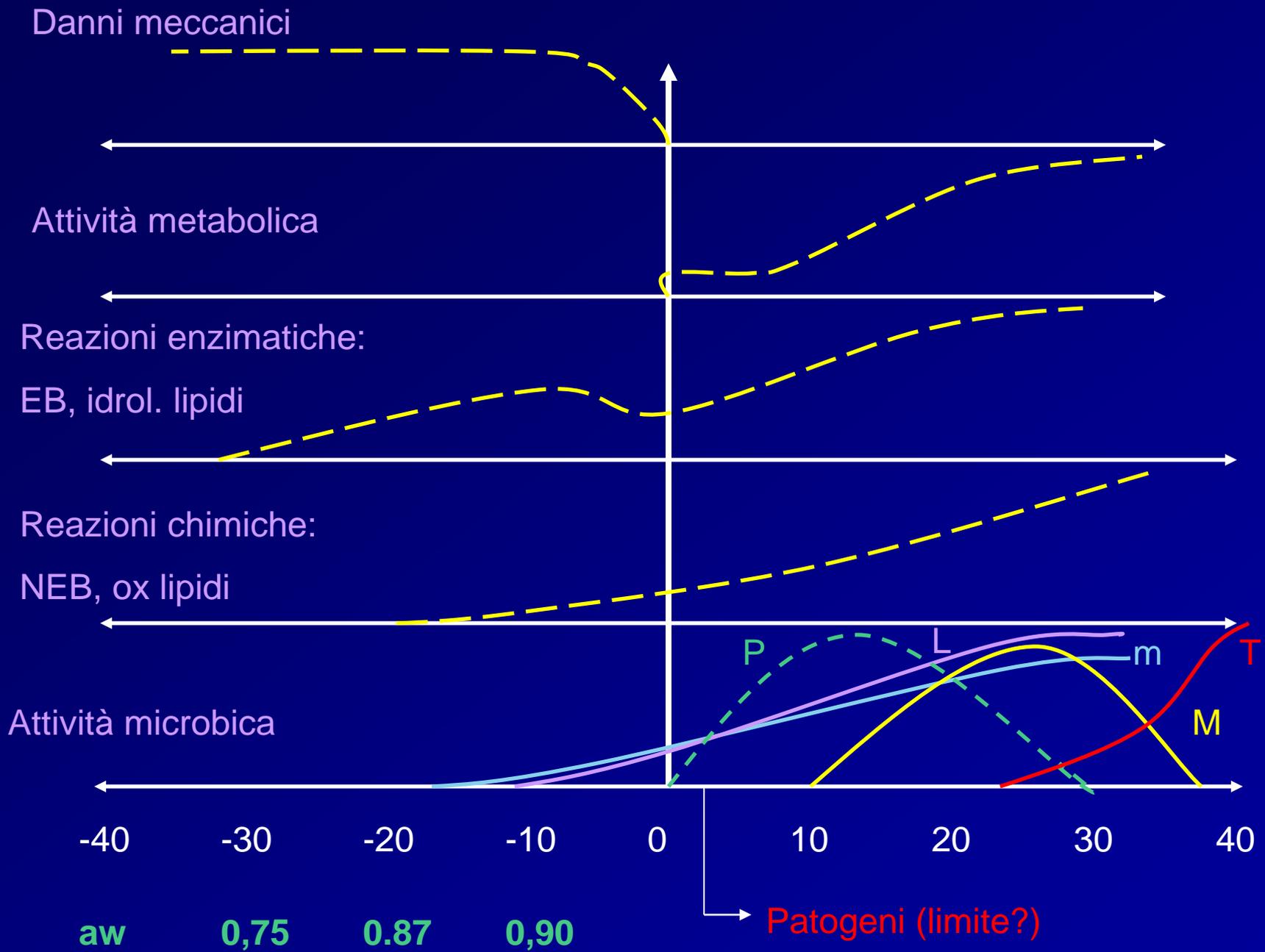
Durante il congelamento una parte dell'acqua dell'alimento viene immobilizzata sotto forma di ghiaccio con conseguente aumento della concentrazione dei soluti nella frazione di acqua incongelata.

L'azione conservante del congelamento si esplica mediante la combinazione di una serie di fattori:

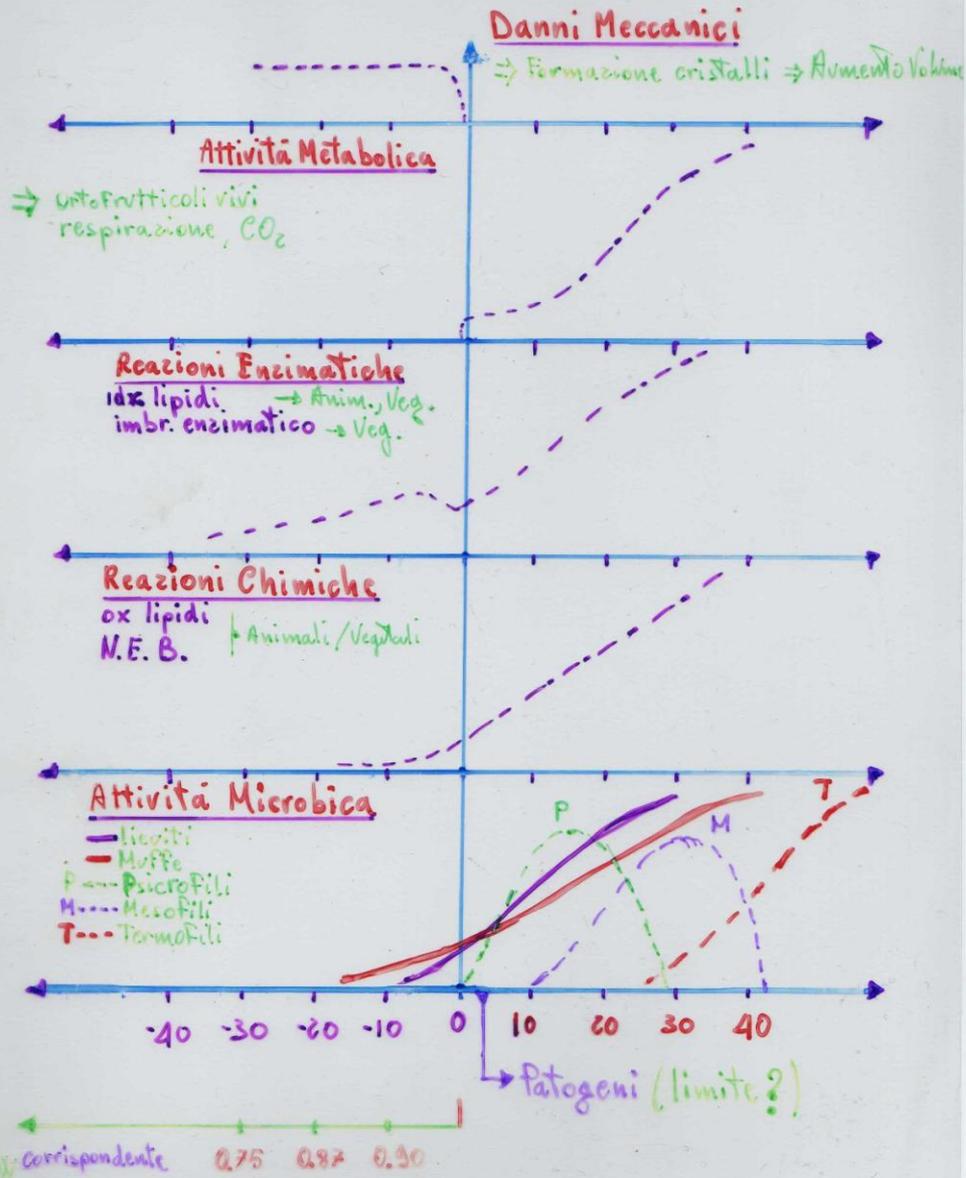
- Bassa temperatura (bisogna sottrarre calore sensibile e calore latente di solidificazione)
- Riduzione dell'attività dell'acqua
- Eventuali pretrattamenti (blanching)

Le conseguenze del congelamento sono:

- Blocco dello sviluppo microbico.
- Sensibile rallentamento delle reazioni chimiche ed enzimatiche.



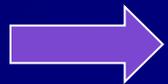
Cause Alterazioni: Velocità relativa / Temperatura



Freddo non è microbicide

- Blocco della proliferazione
- No morte
- Piccola riduzione della carica totale
- Allo scongelamento ripresa attività

CONGELAMENTO *assimilabile a* DISIDRATAZIONE



↓ DISPONIBILITA' D' ACQUA
METABOLISMO RALLENATATO

Arresto produzione di tossine:

Stafilococcus aureus: + 10 °C

Cl. Botulinum: + 10 °C

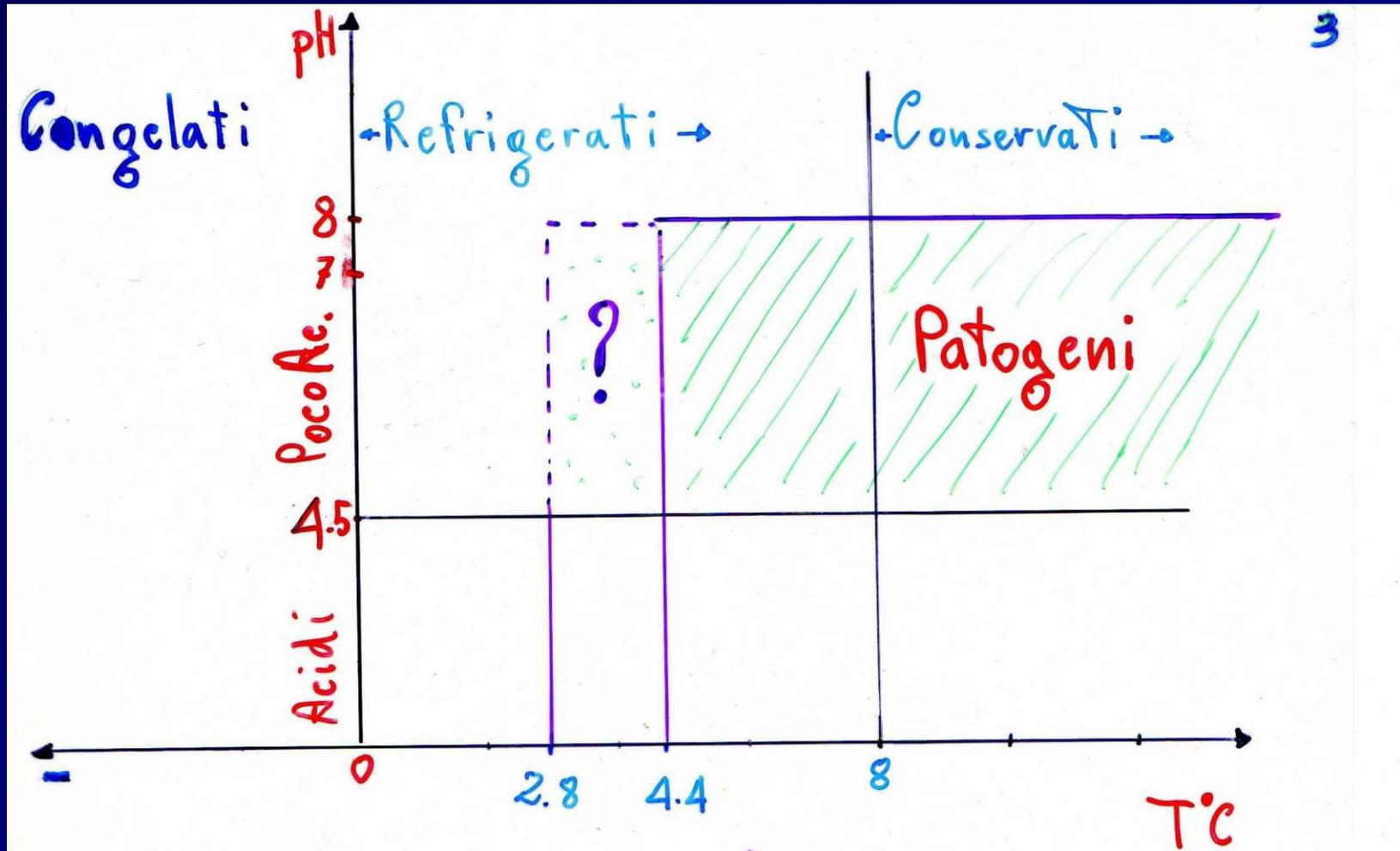
Cl. Perfringens: + 5 °C

Blocco della proliferazione:

Stafilococco: + 6 - 7 °C

Salmonella: +5°C

Effetto combinato pH - temperatura



? → HACCP → Hazard Analysis Critical Control Points

↙ Yersinia enterocolitica, Aereomonas, Listeria monocytogenes

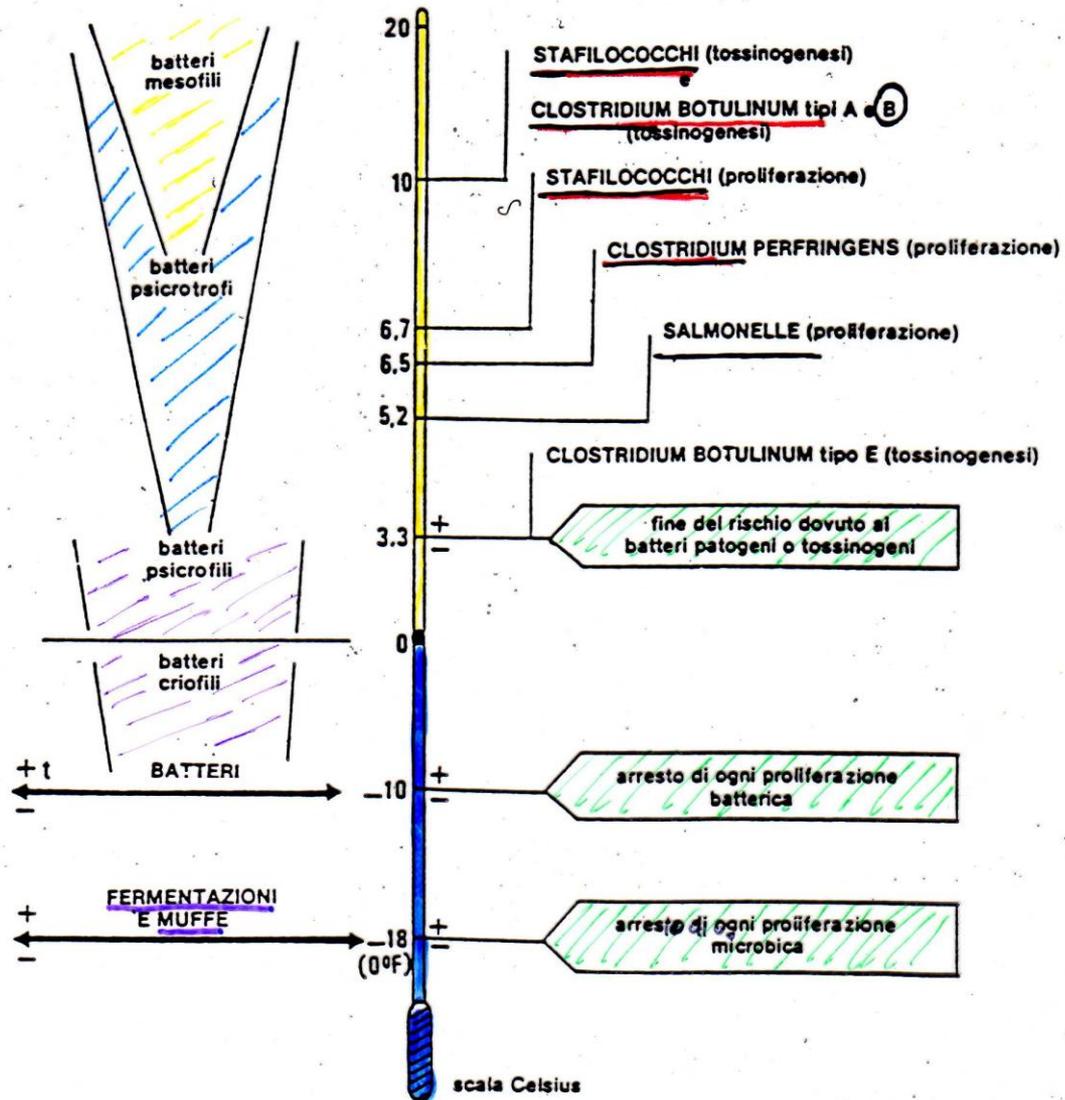


figura 2
 Effetto della temperatura sulla proliferazione e la tossinogenesi dei microorganismi contaminanti i prodotti alimentari

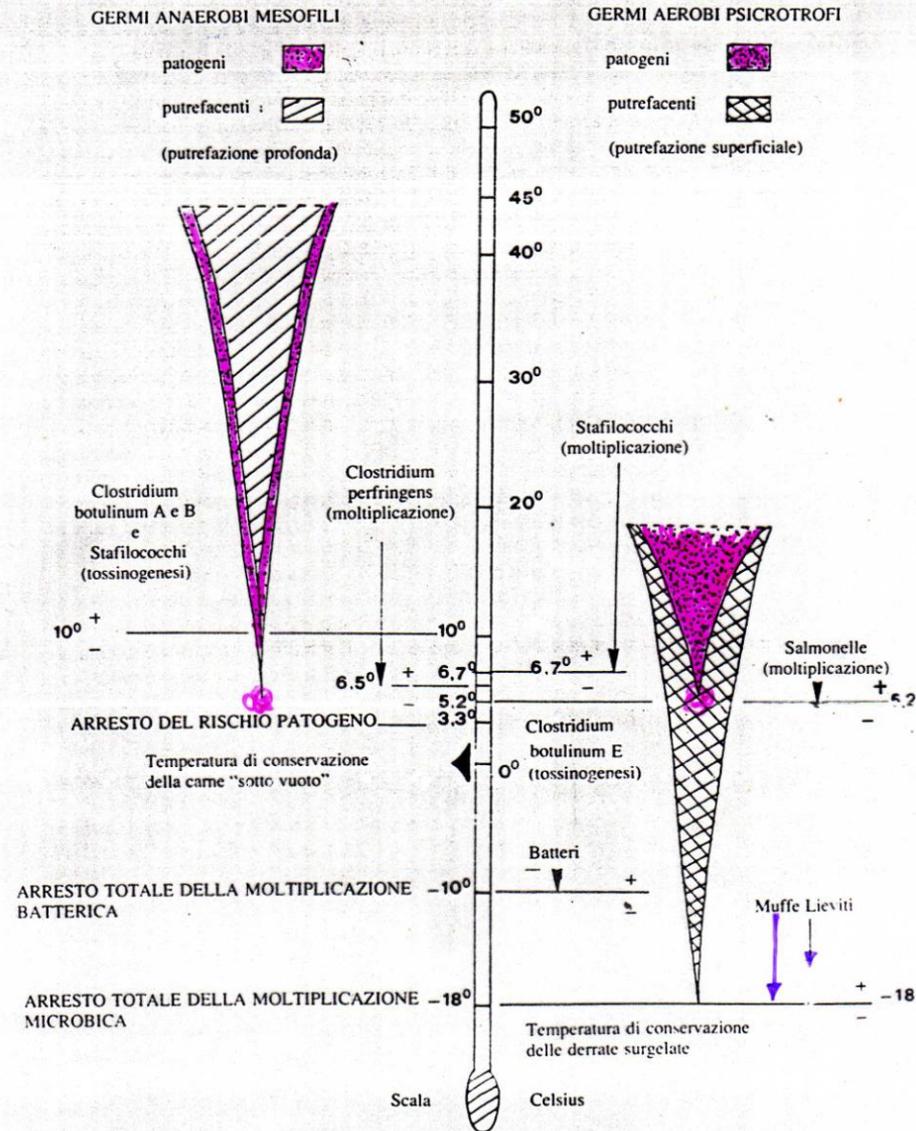


Figura 3

Influenza della temperatura sullo sviluppo dei germi patogeni e putrefacenti
(da R. Rosset, 1978)

ASPETTI TEORICI

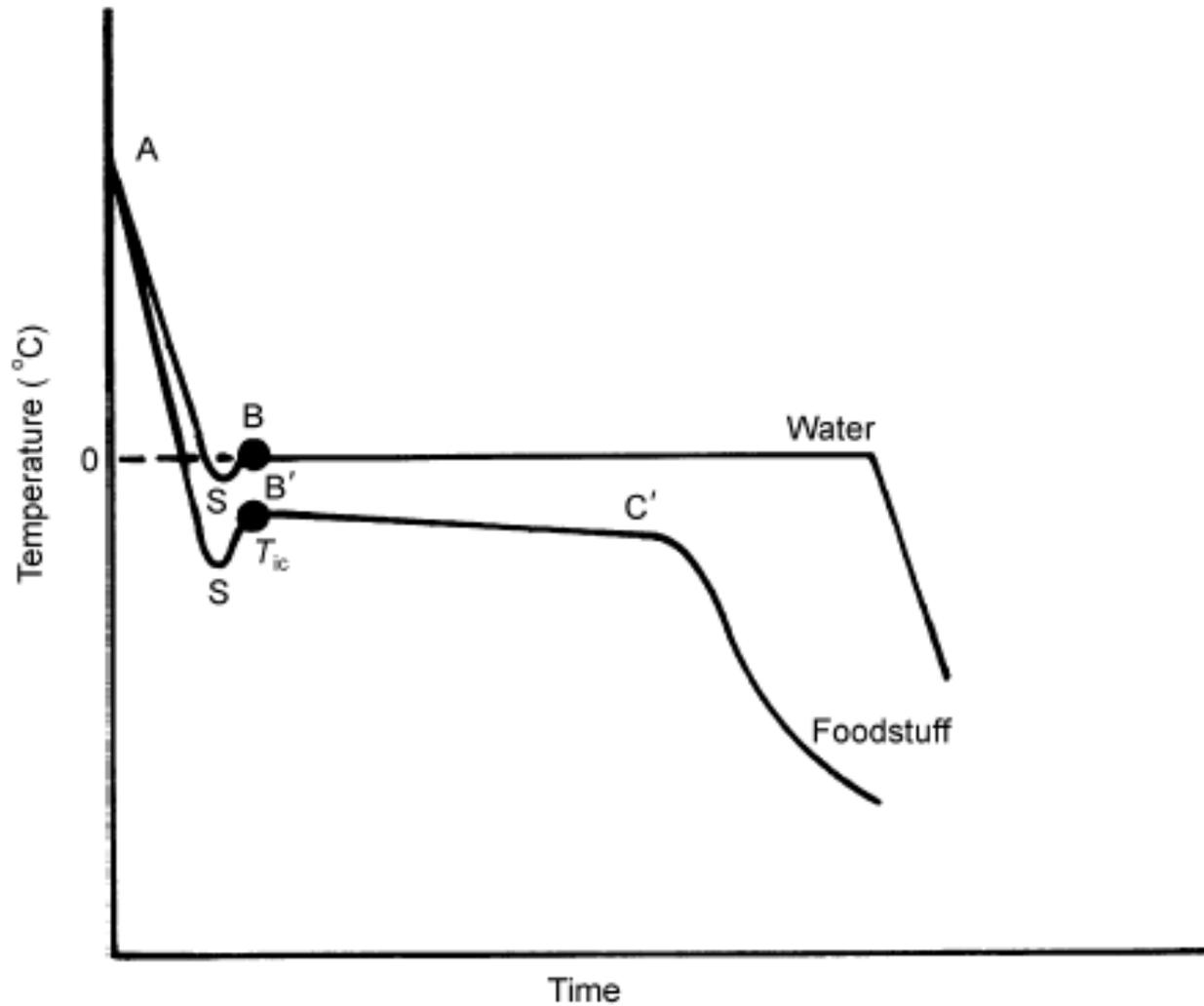
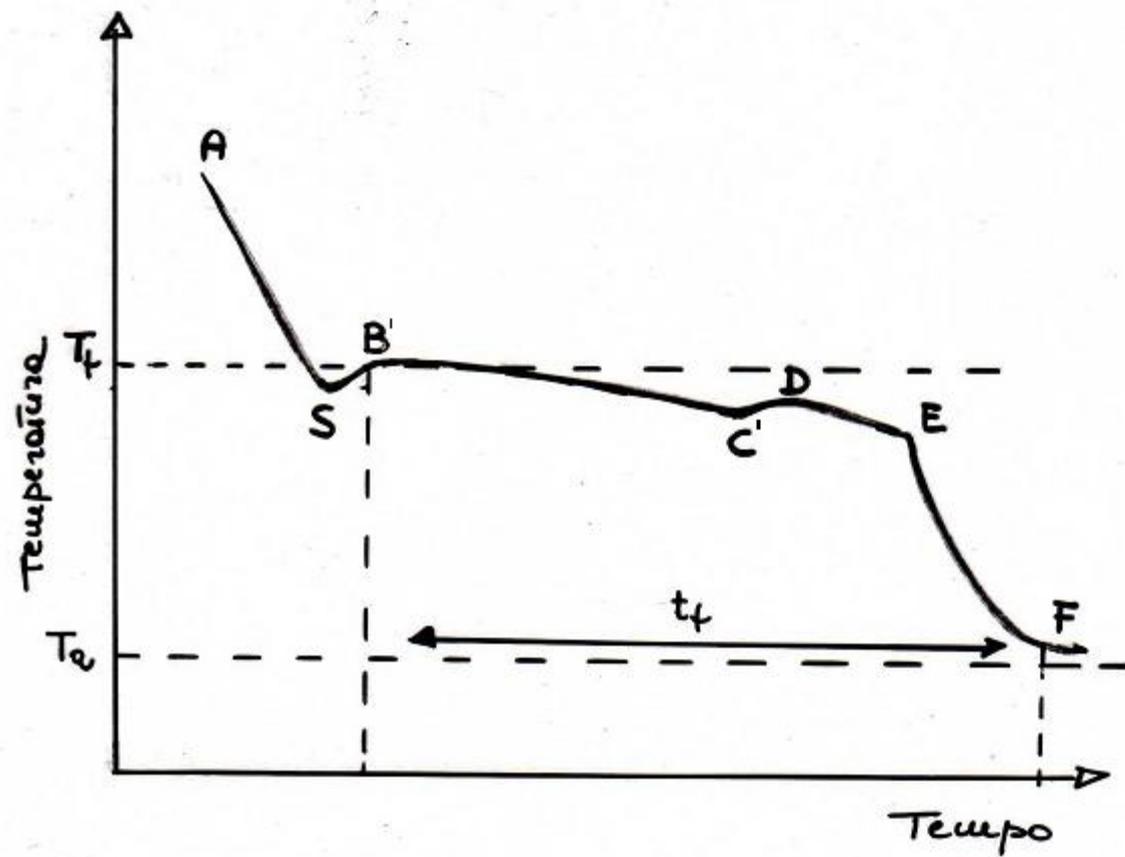


Fig. 7.2 Temperature-time curves for (a) pure water, (b) a foodstuff.

ACQUA

- AB: rimozione del calore sensibile $4,18 \text{ KJ/Kg}^\circ\text{C}$
- S: picco di sottoraffreddamento ;
- SB: la T torna a 0°C (iniziano a formarsi i primi nuclei di ghiaccio (processo esotermico, il sistema acquista calore);
- BC: la T rimane costante fino a quando tutta l'acqua non è convertita in ghiaccio (calore latente di fusione per l'acqua è di 333.15 J/g).



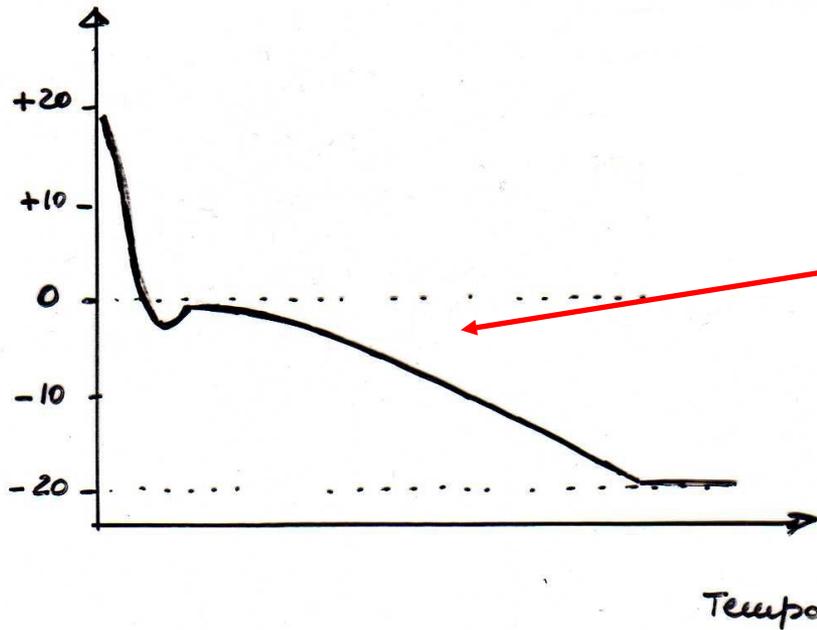
ALIMENTI

- AB' rimozione del calore sensibile;
- S: picco di sottoraffreddamento;
- SB': la T torna a raggiungere l'iniziale punto di congelamento (iniziano a formarsi i primi nuclei di ghiaccio (processo esotermico, il sistema acquista calore));
- B'C': continua a formarsi del ghiaccio. La temperatura non rimane costante a causa della progressiva diminuzione della T_f per l'aumento della concentrazione dei soluti;
- CD: Uno dei soluti diviene soprasaturo e cristallizza; il calore latente di cristallizzazione determina un piccolo aumento di T;
- DE: ulteriore formazione di ghiaccio;
- EF: La T dell'alimento si porta a quella del congelatore; eventuale formazione di miscele eutettiche e complessi solidi.

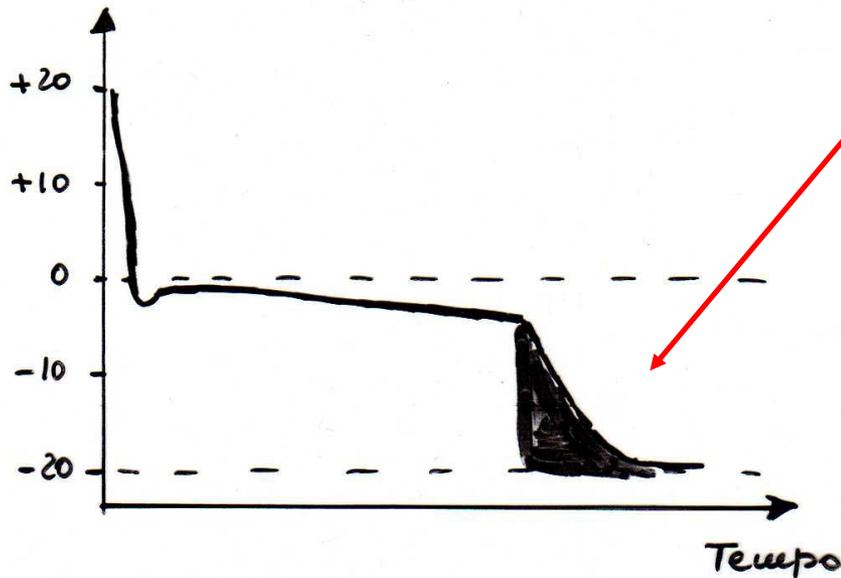
Table 7.1 Initial freezing point of different foods

Type of food	Initial freezing point (°C)
Beef	-1.1
Common fruits	-0.9 to -2.7
Common vegetables	-0.8 to -2.8
Eggs	About -0.5
Milk	About -0.5

Source: adapted from Fennema.¹



Formazione continua e progressiva del ghiaccio fino a -20°C (T di freezer)



Il ghiaccio non si forma più perché la soluzione residua è talmente viscosa da impedire la cristallizzazione dell'acqua

N.B. la presenza di un impedimento cinetico (cioè l'alta viscosità che inibisce la mobilità dei soluti) blocca la formazione di ulteriore ghiaccio e altri fenomeni quali ad es. la formazione di eutettici)

FORMAZIONE DEI CRISTALLI DI GHIACCIO

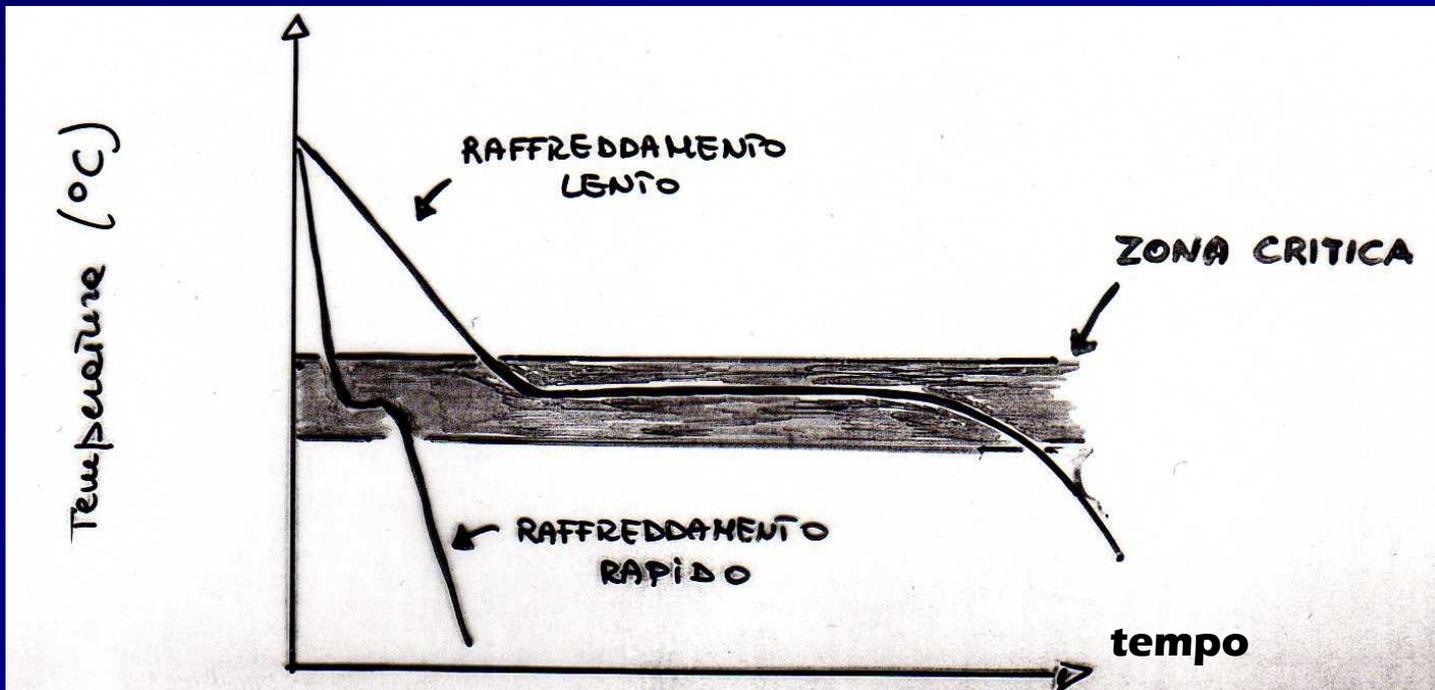
La formazione di ghiaccio richiede la presenza di minuscoli nuclei

NUCLEAZIONE OMOGENEA: formazione di nuclei di sole molecole d'acqua.

NUCLEAZIONE ETEROGENEA: formazione di nuclei attorno a particelle sospese o pareti cellulari → è il tipo di nucleazione che interessa gli alimenti nel corso di sottoraffreddamento.

Congelamenti rapidi favoriscono la formazione di una elevata quantità di nuclei e quindi la formazione di piccoli cristalli di ghiaccio.

Il tempo richiesto per attraversare la cosiddetta zona critica influenza sia il **numero** che le **dimensioni** dei cristalli di ghiaccio



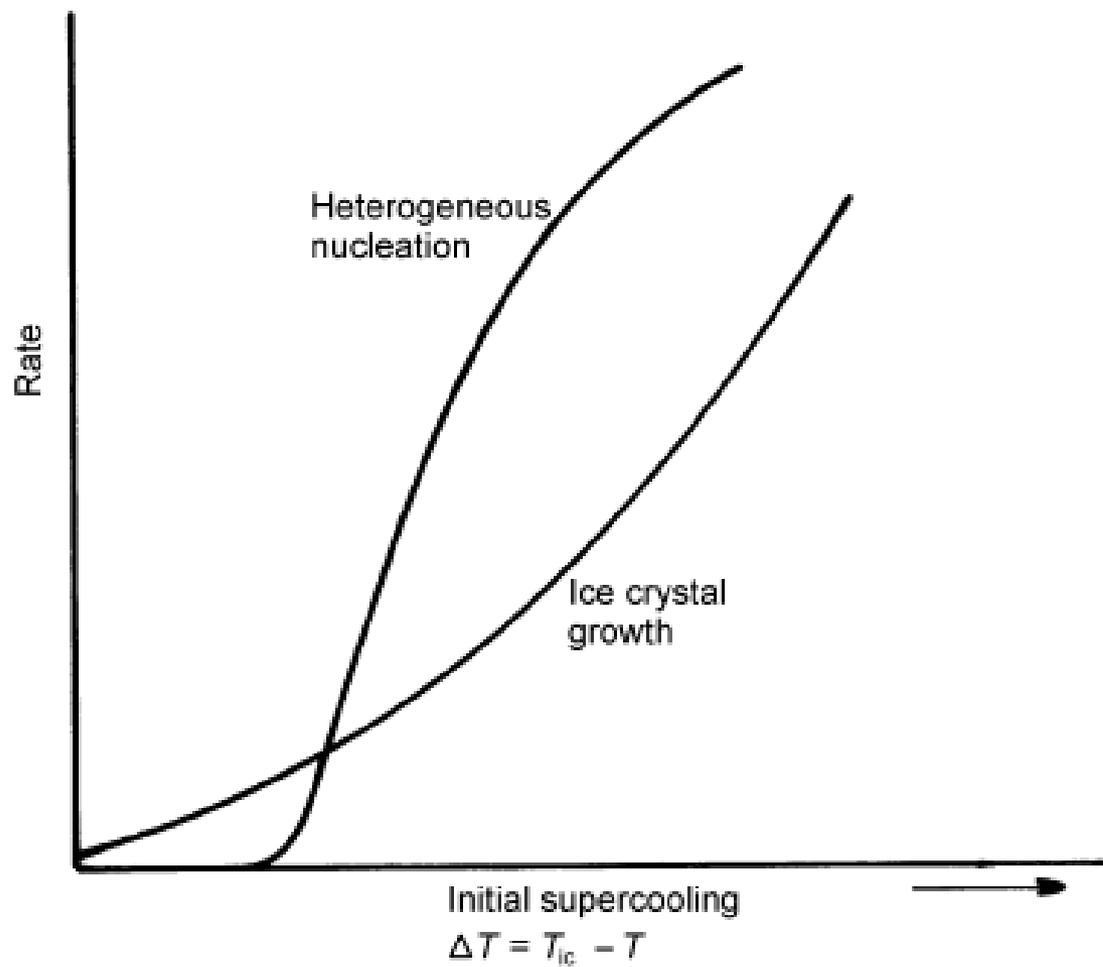
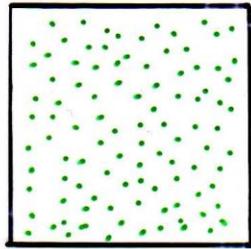


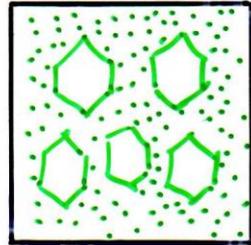
Fig. 7.1 Schematic curves for ice nucleation and crystal growth.

Acque + soluti :

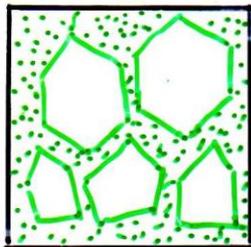
Se ci sono soluti il punto di congelamento si abbassa (i soluti "lupano" l'acqua) proporzionalmente alla concentrazione (Legge di Raoult)



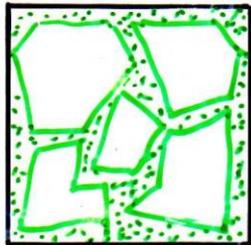
0°C conc. 10%
p. cong. - 0.5 °C
 η 10 cp



-1°C conc. 20%
p.c. -1°C
 η 50 cp



-10°C conc 50%
p.c. -10°C
 η 1000 cp



-20°C conc. 70%
p.c. -20°C
 $\eta = 1.000.000$ cp

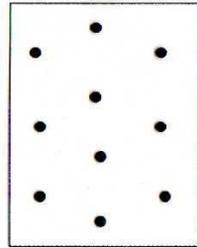
La separazione di ghiaccio si arresta quando η della fase liquida raggiunge 10^8 cp - Questo avviene tra -20 e -45°C con concentrazioni intorno a 75-80%.

+25 °C

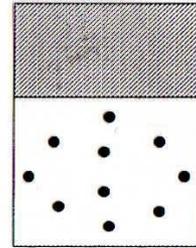
-10 °C

-30 °C

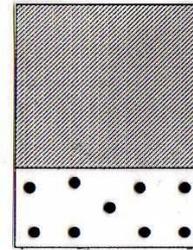
Glicerolo



3 cP

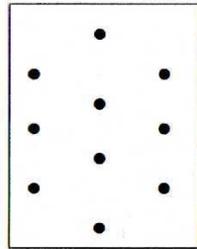


10 cP

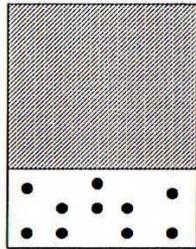


1200 cP

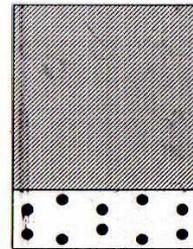
Fruttosio



2.5 cP

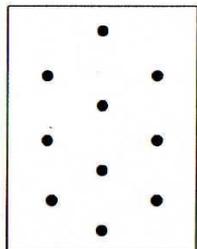


100 cP

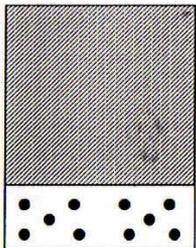


630.000 cP

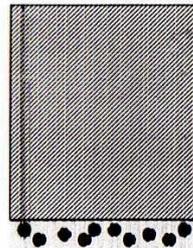
Saccarosio



2 cP



700 cP



3.000.000.000 cP

CAMBIAMENTI DI VOLUME

Il volume del ghiaccio è superiore del 9 % rispetto a quello dell'acqua allo stato liquido. Le variazioni di volume degli alimenti congelati possono dipendere:

- Contenuto in umidità (ovviamente $>$ è il livello di umidità $>$ è il grado di espansione)
- Organizzazione cellulare → la presenza di spazi intercellulari “assorbe” in parte l'aumento di volume; es. nelle fragole intere l'aumento di volume è del 3%; l'aumento di volume di una purea di fragole è invece dell' 8.2%.
- Concentrazione di soluti → alte concentrazioni abbassano la T_f fino a ridurre al minimo la formazione di ghiaccio.
- Temperatura di congelamento → determina la quantità di acqua incongelata.

Table 7.2 Effect of temperature on frozen water percentage

Product	Total water content %	Frozen water in % of total water					Non-freezable water in % of total water
		-5C	-10C	-15C	-20C	-30C	
Lean beef	74	74	82	85	87	88	12
Haddock	83.5	80	87	89	91	92	8
Cod	80.5	77	84	87	89	91	9
Whole eggs liquid	74	85	89	91	92	93	7
White bread	40	15	45	53	54	54	46
Fruit juice	88	72	85	90	93	96	3
Spinach	90	88	93	95	96	97	2

Source: adapted from IIR.⁵

- Il rapporto ghiaccio/soluzione residua varia in funzione della T e della concentrazione iniziale di soluti;
- Ad ogni temperatura si ha una certa massa di ghiaccio in equilibrio con la soluzione non congelata.

Concentrazione dei soluti

- Causa variazioni di pH, viscosità potenziale redox della soluzione incongelata residua.
- Alcuni soluti possono raggiungere il punto di saturazione e cristallizzare. La temperatura di equilibrio del soluto in forma cristallina con la soluzione incongelata è detta **TEMPERATURA EUTETTICA** (Te glucosio -5°C ; saccarosio -14°C).
- Spesso questi soluti non cristallizzano a causa dell'elevata viscosità della soluzione incongelata.

Fasi :

Raffreddamento :

- Fornitura calore sensibile
- Fenomeni di sottoraffreddamento

Congelamento primario

- congelazione acqua libera
- nucleazione
- formazione cristalli (*micro o macrocristallizzazione*)
- trasformazioni chimico-fisiche (modificazione *pH* e *forza ionica*)
- formazione soluzioni concentrate
- aggregazione e insolubilizzazione proteine
- precipitazione sali e zuccheri
- modificazioni istologiche e strutturali
- fenomeni osmotici

Fenomeni limitati da alte velocità di congelamento

Congelamento secondario :

- congelazione acqua trattenuta ;
- indurimento liquidi interstiziali ;
- aumento volume (dal 4 al 9%) \Rightarrow lacerazioni tessuti;
- cristallizzazione extracellulare \Rightarrow disidratazione cellule
- *plasmolisi*
- *liberazione enzimi*
- migrazione soluti

La velocità di raffreddamento dipende da diversi fattori :

- Impianto utilizzato
- Natura del mezzo raffreddante
- T del mezzo raffreddante
- Differenza di temperatura tra prodotto e mezzo refrigerante
- Eventuale sistema di agitazione
- Caratteristiche termiche del prodotto
- conducibilità termica e densità del prodotto
- coefficiente di trasmissione del calore
- Caratteristiche compositive, morfologiche e strutturali del prodotto (forma, dimensioni, composizione)
- Quantità di prodotto

Velocità di raffreddamento si può esprimere come :

- Velocità media di avanzamento del fronte del ghiaccio
- tempo per ridurre di X gradi la temperatura al cuore del prodotto

In termini pratici valore più usato



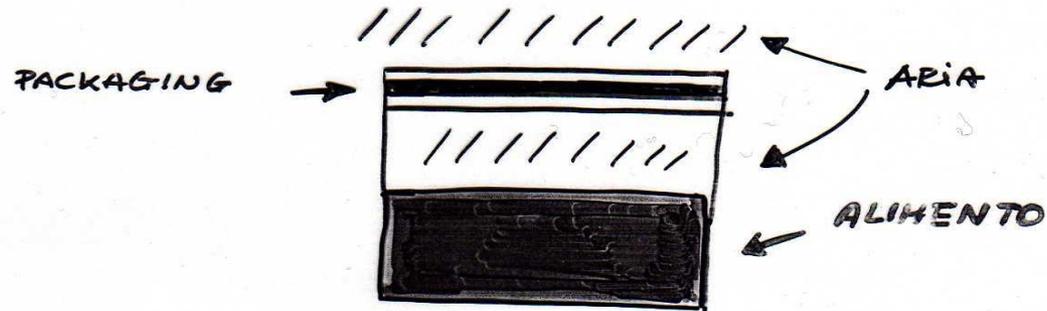
tempo di congelamento

CALCOLO DEL TEMPO DI CONGELAMENTO

(t_f)

I fattori che influenzano la velocità di trasporto del calore sono:

- Conducibilità termica dell'alimento;
- Superficie dell'alimento;
- Spessore dell'alimento;
- Differenza di temperatura tra prodotto e il fluido criogenico;
- L'effetto isolante dell'aria e del packaging che circonda il prodotto.



Equazione di Plouk (1913)

$$t_f = \frac{\rho \lambda}{T_f - T_a} \left(\frac{PL}{hc} + \frac{R L^2}{k} \right)$$

P = densità

λ = calore latente di cristallizzazione

T_f, T_a = T di congelamento e T del fluido criogenico

P e R 0 costanti che dipendono dalla geometria del prodotto

L = dimensioni dell'alimento

h = Coeff. Di trasporto del calore

K = conducibilità termica

Temperatura e velocità di raffreddamento

☞ La quantità di acqua che passa allo stato solido dipende dalla temperatura raggiunta

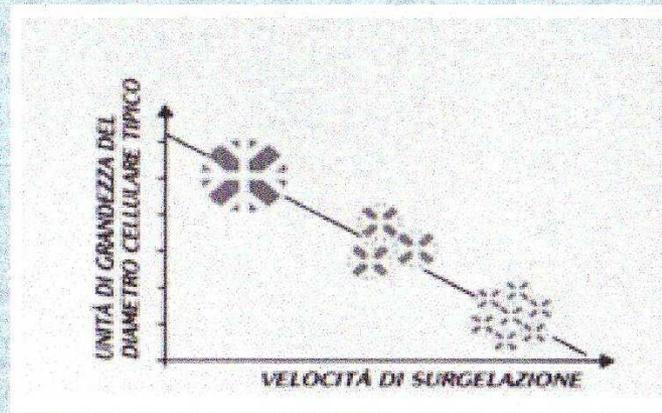
☞ **PASSAGGIO DI STATO DISTINTO IN DUE FASI**

➤ *nucleazione*

➤ *accrescimento* dei cristalli di ghiaccio.



Il *numero di nuclei di cristallizzazione* è tanto più elevato quanto maggiore è la *velocità di raffreddamento* e il livello di *concentrazione dei soluti*



N.B. Velocità di raffreddamento troppo elevate possono tuttavia determinare dei fenomeni che portano ad uno scadimento qualitativo dei prodotti congelati:

■ FENOMENI DI ROTTURA (a carico dei tessuti).

La formazione di una “crosta di ghiaccio superficiale” durante il congelamento funge da “guscio” e previene ulteriori espansioni di volume. Quando la parte interna dell’alimento cambia di stato, se la pressione interna dovuta all’aumento di volume vince la durezza della porzione congelata, il prodotto durante il congelamento subirà delle fratture.

➤ Alimenti con elevata porosità mostrano una maggiore probabilità che lo stress interno si dissipi anziché accumularsi per cui i fenomeni di rottura sono minori.

➤ Il preraffreddamento previene questo fenomeno perché riduce la differenza di T tra il prodotto ed il mezzo refrigerante e perché riduce il ritardo tra il congelamento della superficie e di centro del prodotto

■ MIGRAZIONE DI UMIDITÀ

Durante il congelamento il raffreddamento del contenuto cellulare può determinare una migrazione di umidità data da fenomeni osmotici.

Durante lo stoccaggio, la forza motrice di tale fenomeno è la differenza di temperatura che a sua volta determina una differenza di tensione di vapore.

CONSEGUENZE:

■ disidratazione superficiale;

■ bruciature da freddo; prodotte quando i tessuti congelati vengono stoccati senza un' adeguata barriera all'umidità; è causata dalla sublimazione dell'acqua che si verifica quando la tensione di vapore del ghiaccio è $>$ rispetto a quella dell'ambiente circostante. Rende la superficie del prodotto disidratata ed opaca.

N.B. Questo stesso fenomeno, in alimenti confezionati porta alla comparsa di ghiaccio all'interno della confezione.

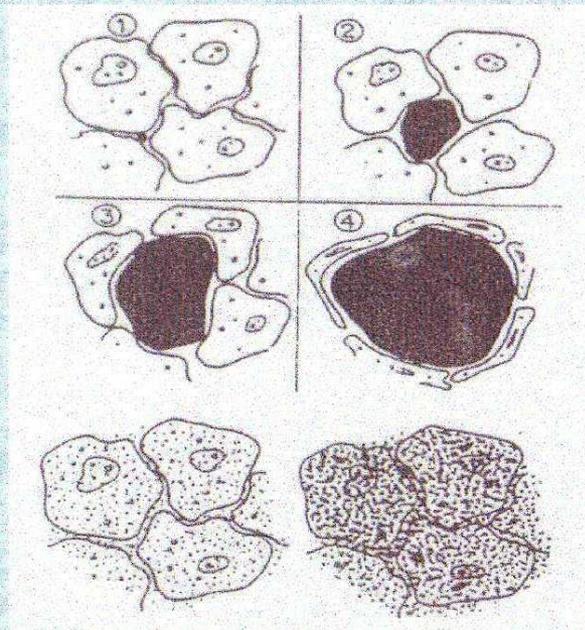
Importanza della velocità di raffreddamento

Con raffreddamento lento

formazione di cristalli molto grandi e di forma allungata situati negli spazi extracellulari del tessuto vegetale



rotture delle pareti cellulari e disidratazione progressiva delle cellule come conseguenza di processi osmotici



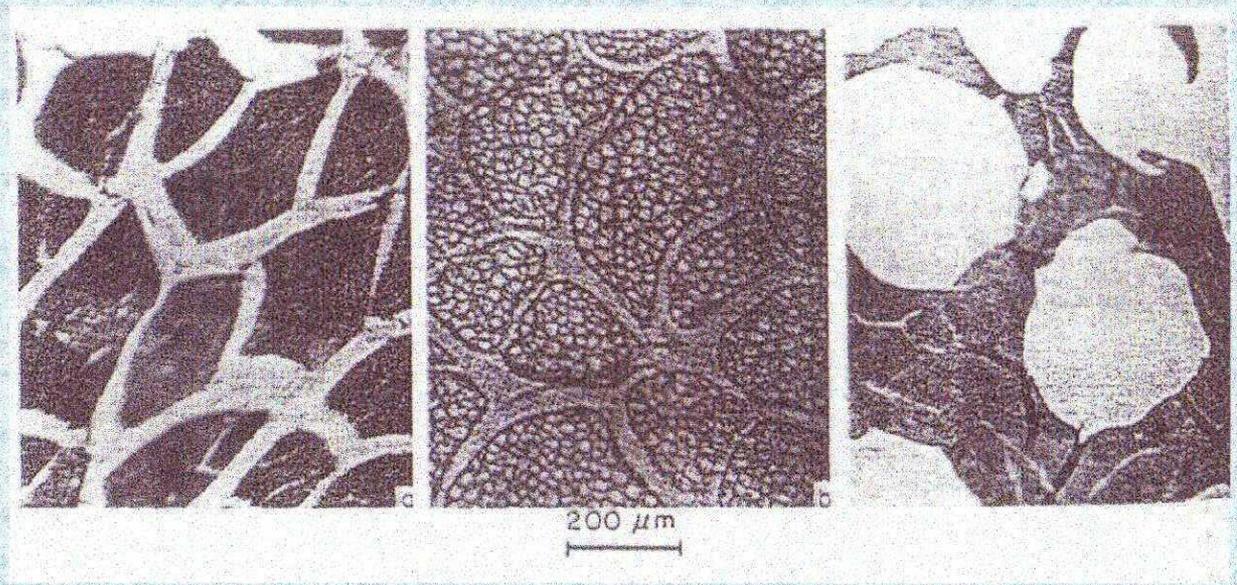


Con velocità di raffreddamento elevate (**surgelazione**) si ha:

- ☞ **formazione di molti cristalli**
- ☞ **di piccole dimensioni**
- ☞ **distribuiti uniformemente** nella matrice alimentare.



al momento dello scongelamento, l'acqua torna a far parte dei sistemi colloidali originari e l'alimento rimane integro





I surgelati sono prodotti alimentari:

- ✓ sottoposti ad un processo di congelamento ... che permette di superare con la rapidità necessaria ... la zona di cristallizzazione massima e di mantenere la temperatura del prodotto in tutti i suoi punti ... ininterrottamente a valori pari o inferiori a -18°C ;
- ✓ commercializzati come tali;
- ✓ Le materie prime devono essere sane, in buone condizioni igieniche, di adeguata qualità merceologica e devono avere il necessario grado di freschezza



Possibili cambiamenti durante lo stoccaggio dei vegetali surgelati



☞ **Ricristallizzazione migrante**

☞ **Ossidazioni (*chimiche ed enzimatiche*)**

☞ **Decolorazioni**

LA CATENA DEL FREDDO

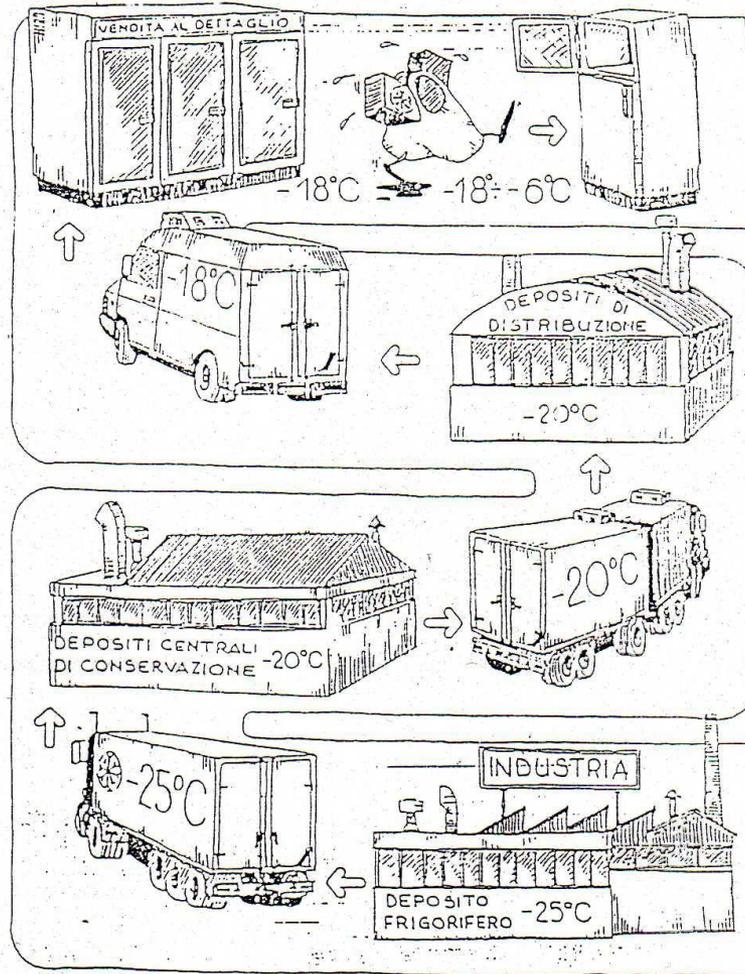


Fig. 3 - La catena del freddo. Per assicurare una buona conservazione dell'illuminato è necessaria un'attenta controllo delle temperature nei depositi e durante i trasporti.

Cosa succede durante la conservazione? I surgelati si modificano nel tempo?



Oscillazioni di temperatura

Sono il maggior pericolo e possono portare a una parziale perdita di acqua nel prodotto (es. quando trovate ghiaccio sul contenitore)



Modificazioni chimiche

Nel tempo si hanno degradazione di pigmenti, vitamine, degradazione delle proteine, ossidazioni lipidiche...

Noi lavoreremo proprio sui problemi durante la conservazione dei prodotti congelati.

SHELF-LIFE DI ALCUNI PRODOTTI SURGELATI

Storage Life of Frozen Foods at -18° (0° F)^a

Products with storage lives of 3 months or less

Mammalian meats	Pork liver and heart, sweet breads, brains, tripe, special sausage or delicatessen meats, precooked Canadian bacon, precooked sliced ham, precooked sausage
Bakery products	Sponge cake, spice cake

Products with storage lives of 3-6 months

Mammalian meats	Pork (ground, sausage, bacon); beef, lamb, or veal livers and hearts; tongue; kidneys; precooked whole hams
Poultry	Precooked turkey

Products with storage lives of 6-12 months

Vegetables	Asparagus, green beans, brussels sprouts, corn on the cob, french fried potatoes
Fish	Fatty types, raw or precooked (6-8 months); lean types, raw (10-12 months); lobsters (8-10 months)
Mammalian meats	Beef (ground), veal (ground, thin cutlets, or cubes); lamb (ground), pork (roasts, chops, smoked ham), precooked meat pies
Poultry	Raw, eviscerated; fried chicken; precooked chicken pies
Bakery products	Cakes (except sponge and spice cakes)

Products with storage lives of 12 months or more

Fruits (sugared)	Apricots with ascorbic acid, peaches with ascorbic acid, raspberries, strawberries
Vegetables	Lima beans, broccoli, cauliflower, cut corn, carrots, green peas, spinach
Mammalian meats	Beef (roasts, steaks); lamb (roasts, chops)
Fish	Precooked, lean
Eggs	Whole, yolk, white
Bakery products	Precooked bread, rolls and waffles; cookie dough

^a Average time products can be maintained in "good condition" when processed and packaged in accordance with accepted procedures. ASHRAE Guide and Data Book - Applications [5]; Tressler et al. [85].

SCONGELAMENTO

Fornire energia



Fusione

Tempo di scongelamento dipende da :

- quantità di ghiaccio ($>$ energia $>$ t scongelamento);
- dimensione cristalli ($>$ dimensione $>$ t scongelamento);
- $T_s - T_i$;
- Conducibilità termica del prodotto;
- modalità.

Scongelamento rapido Vantaggi :

- minori rischi microbiologici ;

Scongelamento lento Vantaggi :

- parziale riassorbimento acqua scongelata ;
- < separazione liquido ;
- < differenza consistenza tessuti ;
- mantenimento viscosità ;
- < cambiamenti organolettici ;

➤ Praticamente meglio scongelamento lento a bassa temperatura (4-5°C)

➤ A livello industriale e per piccole dimensioni :

→ dall'esterno con *aria calda, piastra radiante, acqua calda (confezioni)*

→ dall'interno *microonde*

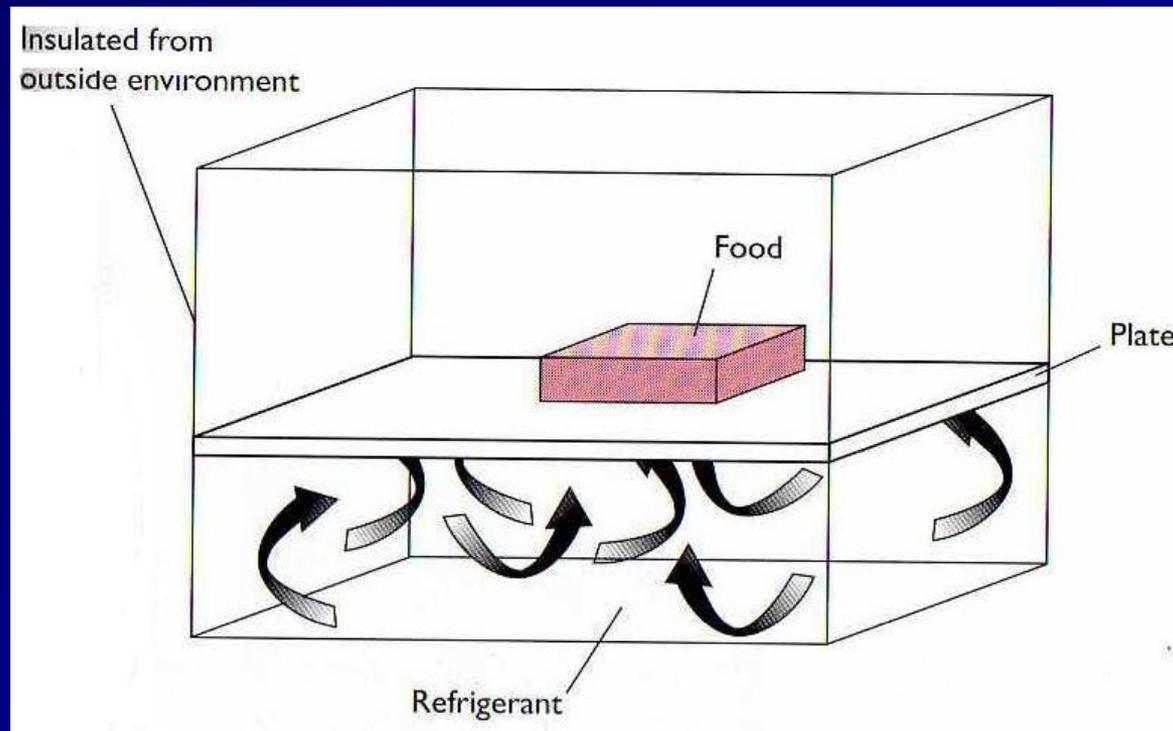
COME SCONGELARE?

- T AMBIENTE 
- IN FRIGORIFERO 
- COTTURA DIRETTA 
- IN ACQUA CORRENTE 
- BAGMONARIA 

SISTEMI DI CONGELAMENTO

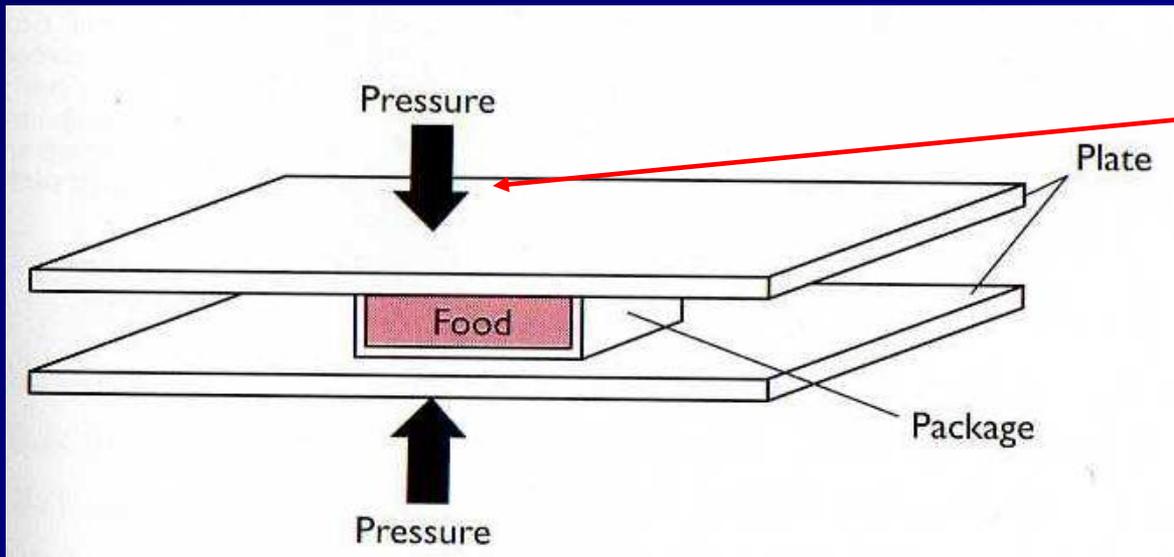
➤ SISTEMI A CONTATTO INDIRECTO

Prevedono la separazione del prodotto dal fluido refrigerante attraverso una barriera fisica.

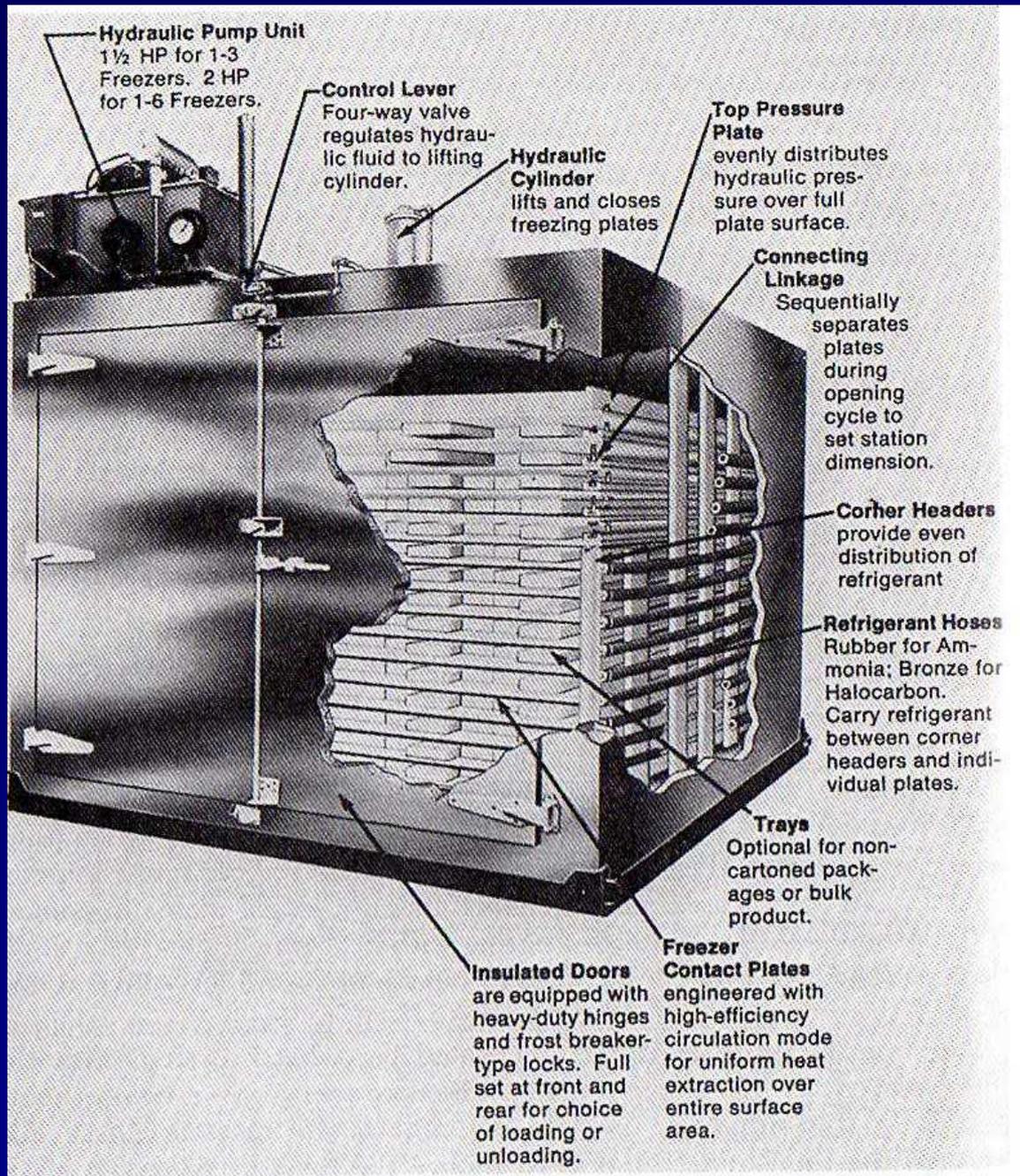


Freezer a piatti

- Il prodotto viene congelato mentre è tenuto tra due piatti refrigerati.
- In molti casi la barriera tra il prodotto e il refrigerante include i piatti e lo stesso materiale di confezionamento del prodotto.
- Possono essere discontinui o continui.

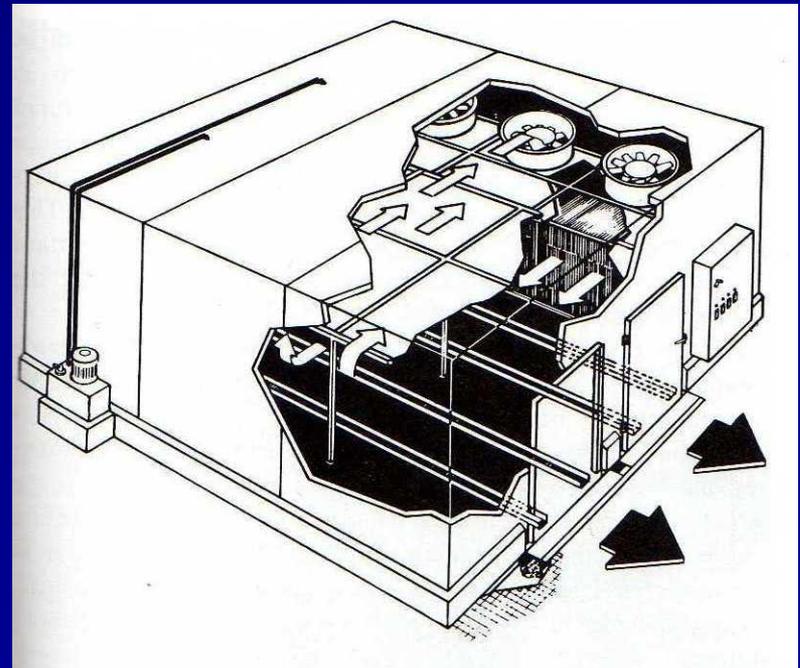


Usata a volte per ridurre la resistenza al trasferimento di calore

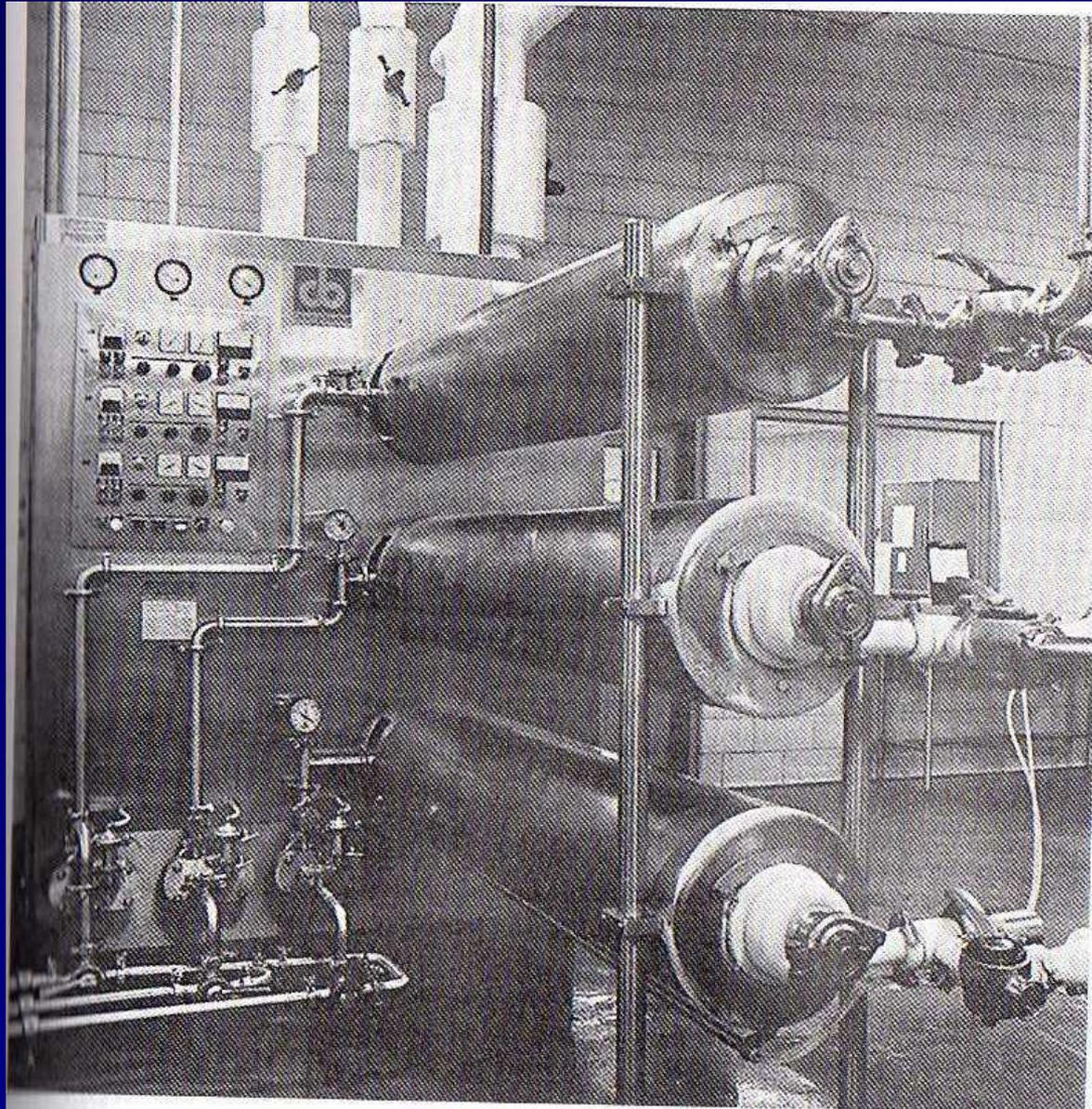


Freezer a corrente d'aria

- Utilizzati soprattutto quando la forma e dimensione dell'alimento non permettono l'uso di sistemi a piatti refrigerati.
- Il film usato per il confezionamento rappresenta solitamente la barriera fisica.
- Sistemi continui (il prodotto si muove attraverso una corrente d'aria a bassissima T e ad alta velocità) e discontinui (tempi più lunghi, gradiente termico ridotto tra T_p e T_a ; uso della camera anche come cella per lo stoccaggio del prodotto).



Freezer per alimenti liquidi

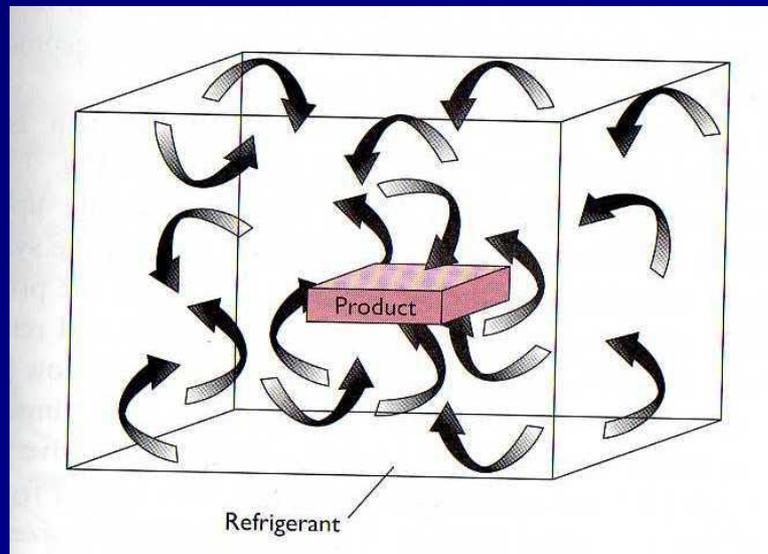


➤ SISTEMI A CONTATTO DIRETTO

Fluido refrigerante e prodotto entrano in contatto diretto; sono più efficienti rispetto a quelli a contatto indiretto poiché non esistono barriere al trasferimento di calore.

I refrigeranti usati possono essere aria a bassa temperatura e ad alta velocità o refrigeranti liquidi che a contatto con la superficie del prodotto cambiano di stato (es. azoto liquido, CO₂ solida).

N.B. il congelamento è molto rapido (IQF)



Freezer a corrente d'aria

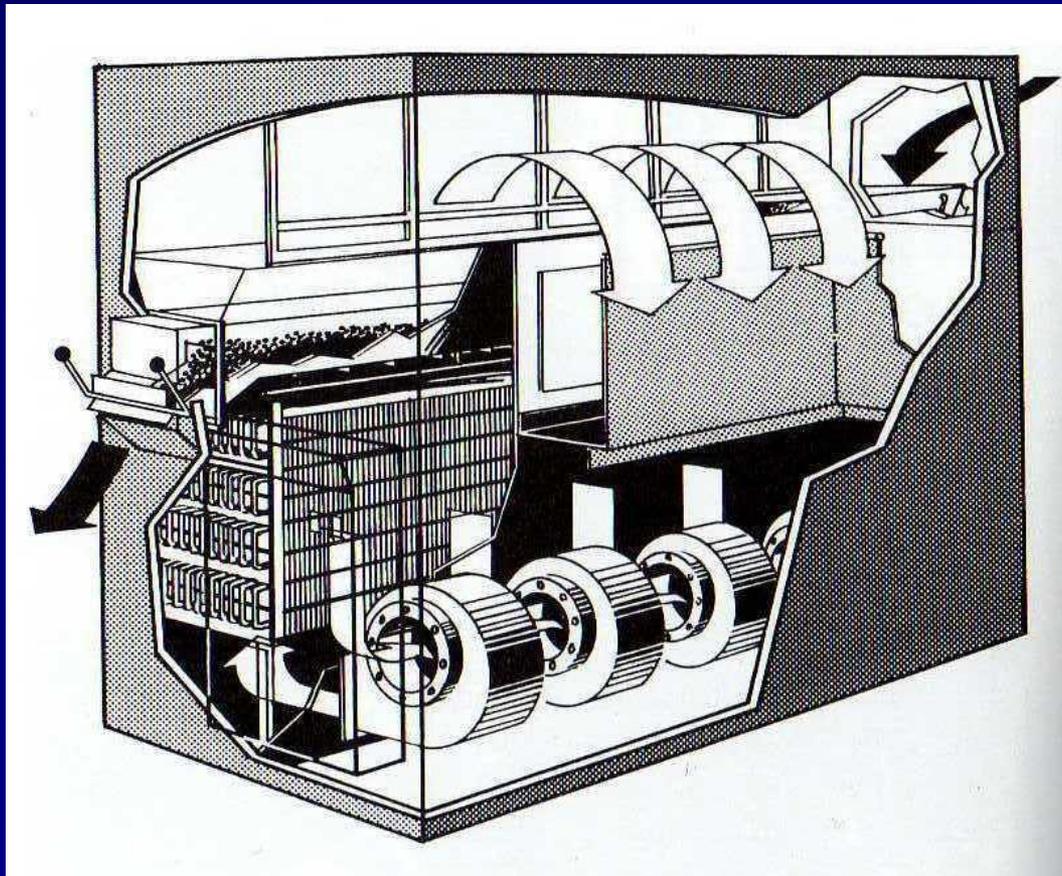
■ L'utilizzo di aria a bassa temperatura e ad alta velocità a contatto diretto con prodotti di piccole dimensioni costituisce una forma di **tecnologia IQF** (individual quick freeezing)



Tecnologia che permette di avere un congelamento molto rapido ed un prodotto finale di ottima qualità.

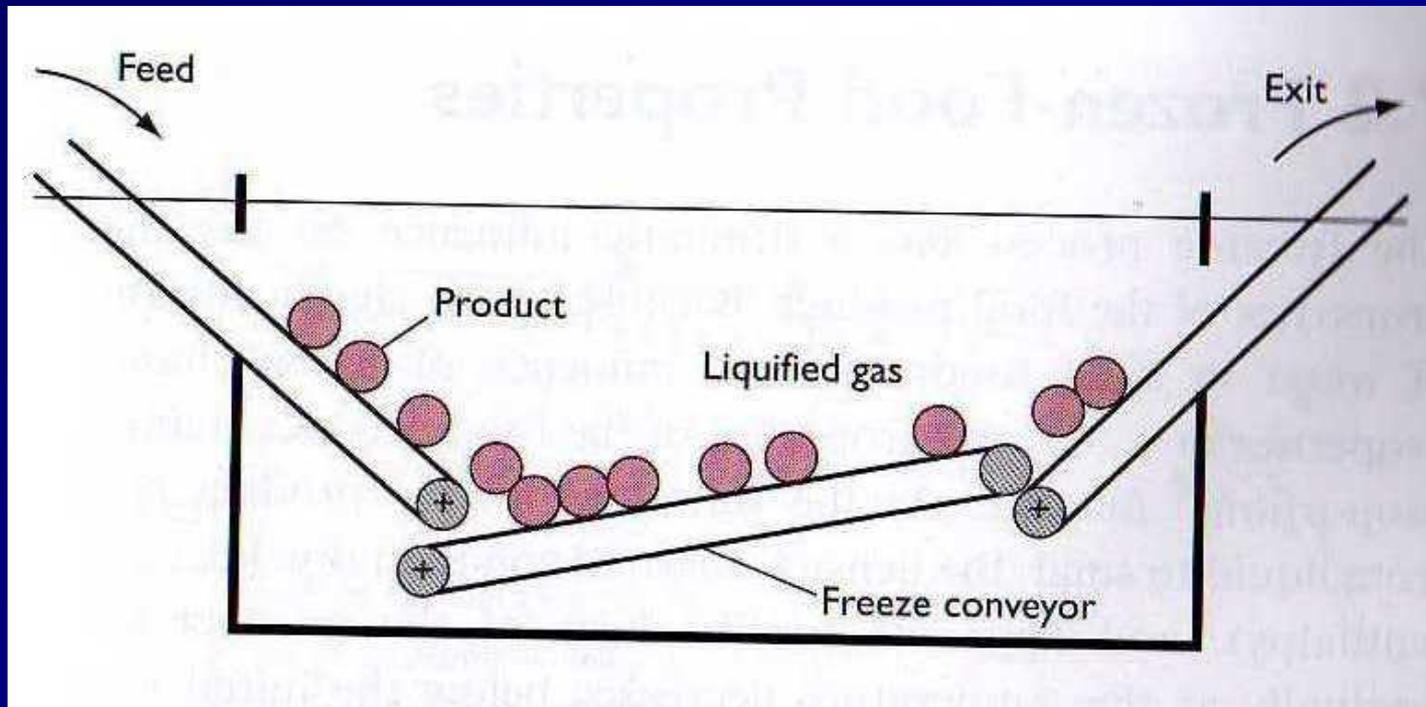
Freezer a letto fluido (IQF)

■ Rappresenta un sistema modificato rispetto a quello a corrente d'aria.



Freezer a immersione (IQF)

Il prodotto viene immerso nel liquido refrigerante; il refrigerante a contatto con la superficie del prodotto acquistando calore e passa dallo stato liquido a quello di vapore.



- prodotto immerso e spruzzato col refrigerante

