

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 841**

51 Int. Cl.:

A23L 3/32 (2006.01)
A23B 4/015 (2006.01)
A23L 3/3445 (2006.01)
A23B 4/16 (2006.01)
A23L 3/34 (2006.01)
A23L 3/3418 (2006.01)
A23L 3/3409 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2011 E 11811599 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2654465**

54 Título: **Generación de plasma de CO para envasado en atmósfera modificada**

30 Prioridad:

20.12.2010 US 973321

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.03.2015

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS
GEORGES CLAUDE (100.0%)
75, Quai d'Orsay
75007 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**RASANAYAGAM, VASUHI y
SUNDARAM, MEENAKSHI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 530 841 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Generación de plasma de CO para envasado en atmósfera modificada

Antecedentes

5 Hay dos pigmentos que se considera generalmente que contribuyen al color de la carne roja, mioglobina y hemoglobina. Ambos pigmentos son de color púrpuro con la hemoglobina en la sangre y la mioglobina en el tejido. Dado que un animal tal como una vaca, cerdo, cordero, cabra, o pollo se sangra típicamente cuando se sacrifica, la mayor parte del pigmento de color que queda en la carcasa es mioglobina. La carne roja cruda que está recién cortada es característicamente de color púrpuro, principalmente como resultado de la presencia de mioglobina. La exposición de la mioglobina a un suministro adecuado de oxígeno da como resultado la formación de oximioglobina que da el deseable color rojo de la carne. El mismo tipo de reacción y cambio de color ocurre con la hemoglobina, de modo que para el pescado entero que no ha sido sangrado de la misma manera que una vaca, cerdo, oveja, cabra, o pollo, la exposición de la mioglobina y hemoglobina da como resultado la formación de oximioglobina y oxihemoglobina.

15 Con un suministro adecuado de oxígeno, la mioglobina y hemoglobina se convierten en metmioglobina y methemoglobina. La metmioglobina y la methemoglobina son de color gris pardusco o azul pardusco, es decir, el color que se ve comúnmente en las superficies de la carne o pescado que son viejos. Algunas películas de envasado de alimentos transparentes son relativamente impermeables al oxígeno y el color rojo de la oximioglobina y oxihemoglobina cambia gradualmente a gris pardusco o azul pardusco y la carne o el pescado envasado en ellas se vuelve invendible, a veces tan rápido como dos o tres días después del envasado.

20 El monóxido de carbono (CO) actúa como estabilizador del color en la carne roja uniéndose con la mioglobina y hemoglobina creando carboximioglobina y carboxihemoglobina, respectivamente, que son de color rojo cereza. El CO es un gas incoloro inodoro, aunque muy tóxico para los seres humanos y animales. En los Estados Unidos, se ha aprobado el uso de CO (en cantidades de hasta 0,4% o 4.000 ppm) para envasado de carne fresca y aplicaciones de envasado para venta al por menor.

25 Hay una demanda creciente de compañías de alimentación para usar CO para la estabilización del color de la carne. Sin embargo, las compañías de gas industrial pueden negarse a participar en este mercado debido a problemas de seguridad y responsabilidad que surgen del manejo y distribución de CO en grandes cantidades. Esto es debido a que el relativamente puro CO usado para mezclar con otros gases presenta un sustancial riesgo de asfixia para los operarios durante el procedimiento de mezcla.

30 El plasma es un gas ionizado por lo menos parcialmente compuesto de iones, electrones, y dependiendo del grado de ionización, partículas neutras. El plasma es un estado de la materia distinguible de sólidos, líquidos, gases, y fluidos supercríticos. Comparado con el gas en su estado natural, el plasma contiene partículas cargadas, electrones e iones libres, aunque globalmente es eléctricamente neutro. Se pueden categorizar diferentes tipos de plasmas creados por el hombre basado en la presión: vacío, baja presión, y presión atmosférica. También se pueden categorizar basado en si existe equilibrio térmico entre los iones y electrones. En los plasmas térmicos, la temperatura de los iones pesados es igual a la temperatura de los electrones.

40 El plasma no térmico (denominado también a veces plasma frío o plasma no en equilibrio) es en general cualquier plasma que no está en equilibrio termodinámico, porque la temperatura de los iones es diferente de la temperatura de los electrones, o porque la distribución de velocidades de una de las especies no sigue una distribución de Maxwell-Boltzmann. A diferencia de los plasmas térmicos en los que todas las partículas del medio (moléculas neutras, átomos y radicales, iones y electrones tienen aproximadamente la misma distribución de energías (lo que significa una temperatura común), en el plasma no térmico los electrones tienen una energía media mucho más alta que las especies pesadas. Un límite de tal situación es el llamado plasma frío, que corresponde a la temperatura del gas (que significa la energía media de las especies pesadas) es cercana a la ambiente. Sin embargo, pueden existir algunos tipos de plasma que son no térmicos pero no son fríos, con temperatura de las especies pesadas menor de un orden de magnitud por debajo de la temperatura de los electrones. En general, tales plasmas se sostienen por descargas eléctricas en un gas cerca de la presión atmosférica y se deben distinguir de otras tecnologías maduras de plasma aplicado industrialmente como soldadura, corte y pulverización térmica.

50 En el plasma no térmico, los electrones libres se excitan por aceleración por medio de un campo eléctrico creado por una fuente externa de excitación. En paralelo a esta aceleración, los electrones sufren colisiones elásticas frecuentes al azar con las moléculas e iones, denominadas también partículas pesadas. De este modo los electrones ganan continuamente energía con el tiempo en la forma de un movimiento desordenado que tiene similitudes con la agitación térmica, pero es "forzado" por el suministro de energía eléctrica y mucho más intenso. La energía media de los electrones corresponde a una temperatura equivalente del orden de cientos o miles de grados. La energía media de los electrones es mucho más alta que la de las partículas pesadas. Si las colisiones no son demasiado frecuentes, en el caso de un gas enrarecido, por ejemplo, transfieren solo poca energía a las partículas pesadas y conservan su movimiento de agitación térmica correspondiente al ambiente. Si los electrones adquieren una muy alta "temperatura" (es decir, energía de agitación media) del orden de 10^4 K producen colisiones

inelásticas con las partículas pesadas que producen excitación (en términos de nivel electrónico o nivel vibracional cuantificado), ionización (que constantemente repone la población de electrones e iones para sostener un plasma estacionario), o disociación en fragmentos más pequeños, átomos y radicales. Las partículas excitadas ocultan muy alta "energía química" y pueden ser suficientemente reactivas para producir tratamientos de superficie a un material, sin necesidad de calentar el material.

Aunque se puede producir plasma a presión atmosférica por varios métodos diferentes, los comunes incluyen descarga de corona, descarga de barrera dieléctrica (DBD), y descarga capacitiva. Una descarga de corona es una descarga no térmica producida por aplicación de alto voltaje a superficies relativamente puntiagudas de puntas de electrodo. Se usan comúnmente en generadores de ozono y precipitadores de partículas. La DBD es una descarga no térmica producida por la aplicación de altos voltajes a través de una pequeña separación entre electrodos, pero en contraste con la descarga de corona, la DBD requiere un material dieléctrico para prevenir que la descarga de plasma se convierta en un arco eléctrico. La DBD se usa comúnmente para la funcionalización de superficies de bandas y películas a menudo para conseguir mayor adhesión de tintas, pinturas, y pegamentos. La descarga capacitiva es un plasma no térmico generado por aplicación de energía de radiofrecuencia (RF) (por ejemplo, 13,56 MHz) a un electrodo energizado separado una corta distancia de un electrodo a tierra. Las descargas capacitivas se estabilizan comúnmente con un gas noble tal como helio o argón.

La descarga de corona se ha usado desde hace mucho tiempo para la desinfección o esterilización con ozono de una amplia variedad de productos. El ozono en tales aplicaciones se genera típicamente en un lugar fuera de la cámara en la que se trata el producto. Sin embargo, varios han sugerido el uso de una combinación de generación de ozono y cámara de tratamiento del producto en la que se coloca el producto en una cámara y se produce ozono por descarga de corona dentro de la cámara.

En los últimos años, se ha investigado el plasma no térmico atmosférico para desinfección de productos alimentarios. La contaminación bacteriana en productos alimentarios tales como espinacas envasadas se ha conseguido por tratamiento con ozono generado por plasma no térmico en aire u oxígeno. Paul A. Klockow, Devin M. Keener, "Safety and quality assessment of packaged spinach treated with a novel ozone-generation system", LWT-Food Science and Technology (2009), doi: 10.1016/j.lwt.2009.02.011. El ozono es un oxidante fuerte y se sabe que tiene un efecto perjudicial para la estabilidad del color en los alimentos debido a su efecto blanqueante de los pigmentos. También se ha sugerido la inactivación de la superficie microbiana por plasmas de microondas con el uso de helio o kriptón para reducir la temperatura del plasma. N. Tran, M. Amido and P. Sanguansri, "Cool plasmas for large scales chemical-free microbial inactivation", Food Australia 60 (8), pp. 344-347.

Estos intentos de producir plasmas para inactivación de la superficie microbiana han usado sustanciales cantidades de oxígeno (tal como aire u oxígeno) o no han mostrado ninguna mejora de estabilidad del color.

De este modo, hay necesidad de obtener los beneficios disponibles del procesamiento con plasma no térmico de productos alimentarios sin impactar perjudicialmente en el color fresco del producto alimentario.

Como se mencionó anteriormente, la producción de gas de MAP que contiene CO convencional presenta un sustancial riesgo de asfixia para los operarios durante el proceso de mezcla.

De este modo, se necesita un modo más seguro de proporcionar CO para la estabilización del color de carne o marisco.

Sumario

Se describe un método de conservación del color de carne o marisco que comprende las siguientes etapas. La carne o marisco se almacena en un recipiente sellado que contiene un gas de envasado en atmósfera modificada que comprende CO₂ y CO. Antes o coincidente a dicha etapa de almacenamiento, se producen el CO₂ y CO del gas de envasado en atmósfera modificada aplicando un campo eléctrico a un gas de proceso que comprende CO₂ en condiciones suficientes para generar plasma no térmico que comprende CO₂ y CO. El gas de proceso tiene una concentración de oxígeno de menos de 10% vol/vol de O₂ y una concentración de CO₂ de por lo menos 5% vol/vol.

El método descrito puede incluir uno o más de los siguientes aspectos:

- el gas de proceso tiene una concentración de CO₂ de 5-50% vol/vol.
- el gas de proceso tiene una concentración de oxígeno de no más de 0,1%.
- el gas de proceso tiene una concentración de oxígeno de no más de 0,05%.
- el plasma no térmico tiene una presión de 1-1,2 atm y una temperatura de 20-225°C.
- el gas de proceso comprende adicionalmente 0-95% en un gas inerte.
- el gas inerte se selecciona del grupo que consiste en un gas noble, N₂, y sus mezclas.

- el método comprende adicionalmente las etapas de:
 - llenar un recipiente con la carne o el marisco;
 - llenar el recipiente con el gas de proceso, en el que se aplica el campo eléctrico al recipiente lleno con el gas de proceso para generar el plasma no térmico en el interior del recipiente sellado; y
- 5 -- sellar el recipiente después de la aplicación del campo eléctrico al gas de proceso.
- el método comprende adicionalmente las etapas de:
 - llenar un recipiente con la carne o marisco;
 - llenar el recipiente con el gas de proceso; y
- 10 -- sellar el recipiente que está lleno con el gas de proceso y la carne o marisco, en el que se aplica el campo eléctrico al recipiente sellado para generar el plasma no térmico en el interior del recipiente sellado.
- el método comprende adicionalmente las etapas de:
 - rellenar un recipiente con la carne o marisco;
 - permitir que el CO₂ y CO del plasma no térmico salga del campo eléctrico proporcionando por ello el gas de envasado en atmósfera modificada;
- 15 -- transportar el gas de envasado en atmósfera modificada desde el exterior hasta el interior del recipiente lleno con la carne o marisco, en el que se genera el plasma no térmico fuera del recipiente.
- el método comprende adicionalmente las etapas de:
 - llenar un recipiente con la carne o marisco;
 - permitir que el CO₂ y el CO del plasma no térmico salgan del campo eléctrico;
- 20 -- mezclar el CO₂ y el CO evacuados con un gas inerte proporcionando por ello el gas de envasado en atmósfera modificada; y
- llenar el recipiente lleno de carne o marisco con el gas de envasado en atmósfera modificada, en el que el plasma no térmico se genera fuera del recipiente.
- el gas de envasado en atmósfera modificada tiene una concentración de CO de 1.000-15.000 ppm vol/vol.
- 25 - el gas de proceso consiste esencialmente en 70% vol/vol de Ar de grado alimentario y 30% de CO₂ de grado alimentario.
- el gas de envasado en atmósfera modificada consiste esencialmente en 70% vol/vol de Ar de grado alimentario, alrededor de 29,6% de CO₂ de grado alimentario, y alrededor de 0,4% de CO.
- el gas de proceso consiste esencialmente en CO₂ y Ar;
- 30 - el gas de proceso tiene una concentración de CO₂ de 20-40% vol/vol;
- el gas de proceso tiene una concentración de oxígeno de no más de 0,1%;
- la carne o marisco es carne de vacuno;
- el gas de envasado en atmósfera modificada esencialmente consiste en CO₂, Ar, y CO.

Breve descripción de los dibujos

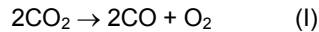
- 35 Para un entendimiento adicional de la naturaleza y objetivos de la presente invención, se debe hacer referencia a la siguiente descripción detallada, tomada en conjunción con los dibujos adjuntos, en la que los mismos elementos se dan con los mismos o análogos números de referencia y en la que:

La FIGURA es un gráfico del nivel de CO frente al tiempo de procesado para varias mezclas de gas de proceso de CO₂ y Ar.

40 Descripción de las realizaciones preferidas

Un gas de envasado en atmósfera modificada (MAP) que contiene CO se puede generar con mayor seguridad colocando un gas de proceso dentro de un campo eléctrico en condiciones suficientes para generar plasma. El gas

de proceso incluye CO₂ y opcionalmente un gas inerte. Sin estar vinculados a ninguna teoría en particular, creemos que el CO se genera de CO₂ en el plasma según la reacción (I)



5 Al desconectar el campo eléctrico o retirar el gas del campo eléctrico, el CO permanece en forma estable. El CO₂ restante, el CO generado, y el gas inerte opcional, proporcionan un gas de MAP que se puede usar para conservar la estabilidad de color en carne o marisco envasados. La pequeña cantidad de CO generado (por ejemplo, de alrededor de 1.000 ppm a alrededor de 15.000 ppm vol/vol inhibe la formación del gris pardusco o azul pardusco de la metmioglobina y methemoglobina en carne y marisco.

10 El gas de proceso incluye 5-100% vol/vol de CO₂ y 95-0% vol/vol de gas inerte. El CO₂ típicamente es relativamente puro con una concentración de por lo menos 99% vol/vol. Más típicamente, el CO₂ es industrialmente puro que contiene por lo menos 99,5% vol/vol de CO₂ y no más de 50 ppm vol/vol de O₂. El gas de proceso se puede preparar mezclando CO₂ con gas inerte.

15 El gas inerte puede ser Ar, Xe, Kr, He, o una mezcla de dos o más. Típicamente, el gas inerte es un gas noble (Ar, Xe, Kr, He). Tales gases nobles permiten la más fácil generación y mantenimiento del plasma no térmico. Con el menor coste de N₂ en mente, el gas inerte puede incluir una cantidad minoritaria (menos de 50% vol/vol del gas inerte) de N₂. La presencia de un gas noble permite la más fácil consecución y mantenimiento del plasma no térmico. Dado que el N₂ es generalmente menos costoso que los gases nobles, puede ser deseable usar una mezcla de N₂ y un gas noble. Si el gas de proceso incluye N₂, típicamente el N₂ es una porción minoritaria del gas inerte (<50% vol/vol) y el gas noble es una porción principal del gas inerte (> 50% vol/vol).

20 Para plasmas no térmicos generados a partir de gases que contienen oxígeno, el ozono (O₃) se genera principalmente de la ionización de oxígeno con la participación de otras moléculas/iones. De este modo, aunque el gas de proceso puede incluir O₂ en cantidades de menos de 10% vol/vol, se pueden esperar mejores resultados de conservación del color con gases de proceso que contienen niveles relativamente bajos de O₂. Típicamente, el gas de proceso no contiene más de 0,1% de O₂ vol/vol. En muchas realizaciones, el gas de proceso contiene menos de 25 0,05% de O₂ vol/vol.

30 En carne o marisco envasado, el CO₂ se puede adsorber o disolver fácilmente en el tejido de muchos tipos de carnes o marisco lo que conduce a una presión reducida dentro de un recipiente sellado con el tiempo. Esto puede someter el recipiente al colapso y/o someter la película de envasado a una mayor incidencia de pinchazos y la consiguiente fuga de fluidos. De este modo, a veces puede ser deseable tener una cantidad relativamente menor de CO₂ dentro del gas de MAP. Esto se puede lograr limitando el contenido de CO₂ en el gas de proceso a no más de 50% vol/vol, no más de 40% vol/vol, o no más de 30% vol/vol. Una lista no limitada de algunos gases de proceso apropiados para tales condiciones incluye: 70% vol/vol de Ar y 30% vol/vol de CO₂, 80% vol/vol de Ar y 20% vol/vol de CO₂, y 90% vol/vol de Ar y 10% vol/vol de CO₂.

35 La cantidad de CO generado a partir de CO₂ en el plasma no térmico está relacionada con la densidad de electrones en el plasma, las propiedades dieléctricas del recipiente (si el plasma no térmico se genera directamente dentro del recipiente), la cantidad de CO₂ en el gas de proceso, y el tiempo de procesado en el que el gas de proceso se somete al campo eléctrico que genera plasma no térmico. De este modo, para bajas densidades de electrones en el plasma y/o breves tiempos de proceso, puede ser deseable utilizar un gas de proceso que tiene un alto nivel relativo de CO₂. Una lista no limitada de algunos gases de proceso apropiados para dichas condiciones incluye: 60% vol/vol de gas noble y 40% vol/vol de CO₂, 50% vol/vol de gas noble y 50% de C vol/vol O₂, 40% vol/vol de gas noble y 60% vol/vol de CO₂, 30% vol/vol de gas noble y 70% vol/vol de CO₂, 20% vol/vol gas noble y 80% vol/vol de CO₂, 10% vol/vol de gas noble y 90% vol/vol de CO₂, 5% vol/vol de gas noble y 95% vol/vol de CO₂ y 100% de CO₂

45 Se usan tres técnicas bien conocidas para generar plasmas no térmicos: del tipo de descarga de barrera dieléctrica (DBD), del tipo de descarga de corona, o del tipo de descarga capacitiva. La selección de la técnica de generación de plasma no térmico para una aplicación dada dependerá de un número de consideraciones de diseño tales como tamaño, geometría, coste, uso de energía, etc.

50 En un primer modo, se puede producir plasma no térmico generado por DBD colocando el gas de proceso en una cámara hecha de un material dieléctrico. En los lados de la cámara opuestos al gas de proceso se disponen dos electrodos a los que se aplica un alto voltaje de CA o CC de baja potencia. El material dieléctrico aísla el electrodo limitando por ello las densidades de corriente a por debajo del umbral al que se crea arco entre los electrodos. Alternativamente, el recipiente de carne o marisco se puede hacer de un material dieléctrico y puede servir como la cámara hecha de material dieléctrico. En este caso alternativo, ambos electrodos se pueden mantener separados del recipiente o uno de los electrodos se puede adherir a una superficie exterior del recipiente.

55 En un segundo modo, se puede producir plasma no térmico generado por DBD colocando el gas de proceso en una cámara que también incluye un electrodo revestido de dieléctrico. Se aplica una corriente en el intervalo de kHz a dos electrodos fuera del recipiente que están capacitivamente acoplados al electrodo revestido con dieléctrico dentro del recipiente para forzar una DBD en la superficie del electrodo revestido con dieléctrico dentro del recipiente. El

revestimiento de material dieléctrico aísla el electrodo interior limitando por ello las densidades de corriente a por debajo del umbral al que se crea arco entre los electrodos. Alternativamente, el recipiente de carne o marisco puede estar hecho de un material dieléctrico y puede servir como la cámara hecha de material dieléctrico.

5 Dos tipos de plasmas no térmicos generados por DBD son del tipo de descarga filiforme y del tipo de descarga difusa. Un plasma no térmico filiforme se refiere a la estructura de plasma visual que exhibe muchos filamentos o corrientes breves (por ejemplo, <100 ns) y estrechos (por ejemplo, alrededor de 200 μm). Las descargas filiformes producen una relativamente baja densidad de especies activas en las que la mayoría de los átomos y radicales se producen dentro de los estrechos filamentos y se pierden rápidamente por recombinación. Investigadores en la universidad de Purdue han desarrollado una técnica relativamente simple para producir plasma no térmico de tipo filiforme. En una descarga difusa no se observa estructura filiforme. Se ha mostrado que las descargas difusas suministran un tratamiento superficial relativamente más homogéneo y eficiente que la DBD filiforme. Un ejemplo de descarga difusa incluye Atmospheric Pressure Glow (APG). Okazaki et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 26 (1993) 889-892. Otro tipo incluye One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDP) Roth et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 555-567. Otro tipo más incluye Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge (DCSBD). Cernák et al., Eur. Phys. J. Appl. Phys. 47 2 (2009) 22806.

Están comercialmente disponibles muchos dispositivos de descarga de corona diferentes. Típicamente, el dispositivo de descarga de corona es un generador de ozono que se hace funcionar en condiciones para suprimir la producción de ozono. En otras palabras y como se describe anteriormente, se evitan niveles inaceptables de O₂ en los gases de proceso.

20 Se genera plasma no térmico capacitivamente acoplado de dos electrodos muy poco separados uno de los cuales está conectado a un suministro de energía de radiofrecuencia RF y el otro está a tierra. El gas de proceso está por supuesto dispuesto entre los electrodos.

La temperatura y presión del gas de proceso (excepto la temperatura de los electrones) antes de la generación del plasma no térmico típicamente están entre 20-25°C y 1,0-1,2 atm. Durante la generación de plasma no térmico, la elevación de la temperatura del gas (excepto para la temperatura de los electrones) es debida a la energía desprendida y el tiempo de residencia del gas en el plasma. La elevación de temperatura de un gas en técnicas de generación de plasma no térmico convencionales es comúnmente menor de 200°C. Para aplicaciones de procesamiento de alimentos, la elevación de temperatura debe ser menor de 50°C.

30 El tiempo de procesamiento se define como el periodo de tiempo en el que el plasma no térmico se genera del gas de proceso. Este tiempo de procesamiento está relacionado con la cantidad de CO deseada en el gas de MAP, la cantidad de CO₂ presente en el gas de proceso que se somete al plasma no térmico, la densidad de electrones del plasma, y la presencia de gases que inician el plasma tales como gases nobles. Cuando el tiempo de procesamiento sirve como cuello de botella para un procedimiento general de relleno de recipientes de carne o marisco con el gas de proceso o gas de MAP, el CO₂ en el gas de proceso se puede mantener a un nivel relativamente más bajo, la densidad de electrones del plasma se puede mantener a un nivel relativamente más alto, y se puede incluir un gas noble en el gas de proceso. Típicamente, el tiempo de procesamiento es no más de 5 minutos. Más típicamente, es no más de 1 minuto.

40 El nivel de CO generado del CO₂ en el gas de proceso y el nivel de CO₂ restante dependen de la densidad de electrones del plasma, del tiempo de procesamiento, y de la presencia de un gas noble como especie que inicia el plasma. Típicamente, el contenido de CO en el gas de MAP es alrededor de 1.000-15.000 ppm vol/vol. Más típicamente, el contenido de CO en el gas de MAP es de alrededor de 3.000-5.000 ppm vol/vol. Si se usa un gas de proceso que incluye un gas noble, creemos que no se forman especies moleculares estables de larga duración que incluyen átomos de Ar, Kr, Xe, o He. De este modo, creemos que el nivel de cualquier gas noble en el gas de MAP está determinado por el contenido de gas noble en el gas de proceso.

45 Aunque, una lista no limitada de materiales apropiados para el recipiente incluye polímeros (por ejemplo, en forma de bolsa o recipiente rígido) y recipientes de vidrio, se puede usar básicamente cualquier recipiente que exhibe propiedades dieléctricas.

El gas de MAP se puede generar dentro del recipiente de carne o marisco o se puede generar fuera del recipiente en el que el recipiente se llena subsecuentemente con el gas de MAP generado.

50 En el primer caso, el recipiente se llena con el gas de proceso y una cantidad de la carne o marisco. El recipiente se puede sellar antes de la aplicación del campo eléctrico y la generación de plasma no térmico dentro de él. Al acabar el tiempo de procesamiento deseado, se desconecta la aplicación del campo eléctrico y se cierra el recipiente si no se había hecho ya. El gas de MAP que contiene CO resultante dentro del recipiente ayuda a preservar el color deseado en la carne o marisco durante un mayor periodo de tiempo en comparación con los gases de MAP que no incluyen CO. Para los mejores resultados, antes de llenar el recipiente con el gas de proceso se somete primero a vacío para retirar algo del oxígeno presente en la atmósfera dentro del recipiente o dentro del tejido de la carne o marisco.

En el segundo caso, la carne o marisco se coloca dentro del recipiente sin sellar. Fuera del recipiente, se aplica un

campo eléctrico al gas de proceso en una cámara en condiciones suficientes para generar el plasma no térmico. Esto se puede realizar de modo continuo o discontinuo. En el modo discontinuo, una vez que ha acabado el tiempo de procesado, se detiene la aplicación del campo eléctrico y el gas de MAP resultante se transporta a un recipiente de almacenamiento/tampón para el llenado posterior del recipiente o se transporta directamente al recipiente para su llenado. En el modo continuo, se aplica un campo eléctrico a una corriente del gas de proceso. El gas de MAP resultante que sale del campo eléctrico fluye a un recipiente de almacenamiento/tampón para el posterior llenado del recipiente o fluye directamente al interior del recipiente con la carne o marisco. La corriente de gas de MAP se puede desviar a diferentes interiores de recipientes con el uso un distribuidor de gas diseñado apropiadamente tal como una máquina de envasado en atmósfera modificada. Sin tener en cuenta si se elige un modo continuo o discontinuo, se puede aplicar un vacío al interior del recipiente para retirar una cantidad de oxígeno en el tejido de la carne o marisco y mejorar el flujo del gas de MAP al recipiente. La aplicación de vacío se podría realizar mientras el recipiente está en una máquina de envasado de alimentos. Un sistema apropiado para realizar esto se describe en la solicitud de EE.UU. No. 12/651.409 presentada el 31 de diciembre de 2009. Opcionalmente, el gas que contiene CO que es el resultado del procesado con plasma no térmico se puede mezclar con un gas inerte después de la generación de plasma no térmico para proporcionar el gas de MAP que se usa para llenar el recipiente. De nuevo, esto se puede realizar de modo continuo o discontinuo y almacenar temporalmente en un recipiente de almacenamiento/tampón o dejar fluir directamente dentro del recipiente.

Se puede tratar con la invención una gran variedad de tipos de carnes o mariscos. Una lista no limitante de carnes incluye vacuno, cerdo, ternera, cordero, carnero, carne de caza, cabra, o ave doméstica. Como la carne de vacuno contiene niveles relativamente más altos de mioglobina, la aplicación de la invención es especialmente ventajosa. Aunque se puede tratar cualquier tipo de pescado con la invención, la aplicación de la invención es especialmente ventajosa para pescado de pigmento rosa o rojo y/o pescado entero que contiene niveles relativamente más altos de hemoglobina que las porciones de pescado cortado o en filetes.

Ejemplo 1

Se prepararon diferentes mezclas de CO₂ y un gas complementario de N₂ o Ar usando controladores de flujo de masa para proporcionar varios gases de proceso como se muestra en la Tabla I

Tabla I: Ejemplo 1 de gases de proceso

Ejemplo	% de CO ₂ vol/vol	% de Ar vol/vol
1A	50	50
1B	70	30
1C	90	10

4,5 litros de cada gas de proceso se introdujeron en una bolsa de almacenamiento de alimentos Ziplock® de 3,78 l (1 galón). Cada bolsa llena de gas de proceso a su vez se colocó entre dos electrodos que tienen una separación constante entre ellos. Se aplicó alto voltaje a los electrodos para producir y mantener el plasma no térmico durante 5 minutos. Se analizó una muestra del gas dentro de la bolsa (que representa el gas de MAP) para ver el ozono y el CO.

Un gráfico de la concentración de CO frente al tiempo de procesado para los Ejemplos 1A-1C se muestra en la FIG.

Como se muestra en la FIG, es posible la consecución de niveles significativos de CO con una cantidad razonable de tiempo de procesado con un gas de proceso que contiene CO₂ y un gas complementario de Ar. Más particularmente, 50-90% vol/vol de CO₂ en un gas de proceso (con un gas complementario de Ar) da como resultado por lo menos 4.000 ppm de CO en menos de 90 segundos. Además, son posibles casi 15.000 ppm vol/vol de CO en 5 minutos.

Ejemplo 2

Se realizó un estudio para evaluar la retención de color en diferentes atmósferas de gas. Se colocaron siete porciones de carne de vacuno fresca en bandejas separadas en una máquina de MAP. Después de la aplicación de vacío, una de ellas (Ejemplo 2A) se envasó a vacío. Las seis restantes (Ejemplos 2B-2F) se llenaron con uno de los distintos gases de MAP o proceso listados en la Tabla II. De estas seis, tres de ellas (Ejemplos 2E-2G) se sometieron a tratamiento con plasma no térmico colocándolas entre un par de electrodos a los que se aplicó alto voltaje de baja potencia.

Las seis se refrigeraron a continuación. Al final de 48 horas, se midió la concentración de CO dentro del envase según sea necesario y se observó el color de la carne. Los detalles están tabulados en la Tabla II.

Tabla II: Condiciones para la comparación de gases de MAP y envasado al vacío

Ejemplo	Gas de proceso/MAP	Tratado con plasma	Conc. de CO (vol/vol)	Color de la carne
2A	Envasado al vacío	No	n/a	Gris pardusco
2B	0,3% de CO vol/vol con N ₂ complementario	No	3078 ppm	Rojo claro
2C	30% de CO ₂ vol/vol con Ar complementario	No	n/a	Oscuro
2D	30% de CO ₂ vol/vol con N ₂ complementario	No	n/a	Oscuro
2E	30% de CO ₂ vol/vol con Ar complementario	Si	3651 ppm	Rojo claro
2F	30% de CO ₂ vol/vol con N ₂ complementario	Si	686 ppm	Rojo oscuro
2G	30% de CO ₂ vol/vol con N ₂ complementario	Si	1425 ppm	Rojo oscuro

5 Como se ve en la tabla II, el color de la carne de vacuno almacenada con gas de MAP que contiene CO producido según el método descrito era comparable al color de la carne de vacuno almacenada con el gas de MAP que contiene CO convencional. Por otra parte, no se observó el color fresco inicial de la carne de vacuno envasada al vacío y de la carne de vacuno almacenada con CO₂/Ar o CO₂/N₂ y no tratada con plasma no térmico. Almacenar la carne con gas de MAP que contiene CO producido sometiendo un gas de proceso de CO₂/N₂ a tratamiento con plasma no térmico dio como resultado un color más de carne curada. Sin estar vinculados a ninguna teoría en particular, creemos que esto es probablemente debido a la producción de NO/NO_x durante el tratamiento con plasma no térmico.

10 Se han descrito los procedimientos y aparatos preferidos para practicar la presente invención. Se entenderá y será fácilmente evidente para el profesional cualificado que se pueden hacer muchos cambios y modificaciones de las anteriormente descritas realizaciones sin apartarnos del alcance de la presente invención. Lo anterior es solo ilustrativo y se pueden emplear otras realizaciones de los procedimientos y aparatos integrados sin apartarse del verdadero alcance de la invención definida en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preservación del color de carne o marisco, que comprende las etapas de:
- 5 almacenar carne o marisco en un recipiente sellado que contiene un gas de envasado en atmósfera modificada que comprende CO₂ y CO; y
- antes o coincidente con dicha etapa de almacenamiento, se producen el CO₂ y CO del gas de envasado en atmósfera modificada aplicando un campo eléctrico a un gas de proceso que comprende CO₂ en condiciones suficientes para generar plasma no térmico que comprende CO₂ y CO, en el que el gas de proceso tiene una concentración de oxígeno de menos de 10% vol/vol de O₂ y una concentración de CO₂ de por lo menos 5% vol/vol.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en el que el gas de proceso tiene una concentración de CO₂ de 5-50% vol/vol.
3. El método de la reivindicación 1, en el que el gas de proceso tiene una concentración de oxígeno de no más de 0,1%.
- 15 4. El método de la reivindicación 1, en el que el gas de proceso tiene una concentración de oxígeno de no más de 0,05%.
5. El método de la reivindicación 1, en el que el plasma no térmico tiene una presión de 1-1,2 atm y una temperatura de 20-225°C.
6. El método de la reivindicación 1, en el que el gas de proceso comprende adicionalmente 0-95% de un gas inerte.
- 20 7. El método de la reivindicación 6, en el que el gas inerte se selecciona del grupo que consiste en un gas noble, N₂, y sus mezclas.
8. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente las etapas de:
- llenar un recipiente con la carne o marisco;
- llenar el recipiente con el gas de proceso, en el que el campo eléctrico se aplica al recipiente llenado con gas de proceso para generar el plasma no térmico en el interior del recipiente sellado; y
- 25 sellar el recipiente después de la aplicación del campo eléctrico al gas de proceso.
9. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente las etapas de:
- llenar un recipiente con la carne o marisco;
- llenar el recipiente con el gas de proceso;
- 30 sellar el recipiente que está lleno con el gas de proceso y carne o marisco, en el que el campo eléctrico se aplica al recipiente sellado para generar el plasma no térmico en el interior del recipiente sellado.
10. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente las etapas de:
- llenar un recipiente con la carne o marisco;
- 35 permitir que el CO₂ y CO del plasma no térmico salgan del campo eléctrico proporcionando por ello el gas de envasado en atmósfera modificada;
- transportar el gas de envasado en atmósfera modificada desde el exterior al interior del recipiente lleno con la carne o marisco, en el que el plasma no térmico se genera fuera del recipiente.
11. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente las etapas de:
- llenar un recipiente con la carne o marisco;
- 40 permitir que el CO₂ y CO del plasma no térmico salgan del campo eléctrico;
- mezclar el CO₂ y CO evacuados con un gas inerte proporcionando por ello el gas de envasado en atmósfera modificada; y
- llenar el recipiente lleno de carne o marisco con el gas de envasado en atmósfera modificada, en el que el plasma no térmico se genera fuera del recipiente:

12. El método de la reivindicación 1, en el que el gas de envasado en atmósfera modificada tiene una concentración de CO de 1.000-15.000 ppm vol/vol.

13. El método de la reivindicación 1, en el que:

5 el gas de proceso esencialmente consiste en 70% vol/vol de Ar de grado alimentario y 30% de CO₂ de grado alimentario; y

el gas de envasado en atmósfera modificada esencialmente consiste en 70% vol/vol de Ar de grado alimentario, alrededor de 29,6% de CO₂ de grado alimentario, y alrededor de 0,4% de CO.

14. El método de la reivindicación 1, en el que:

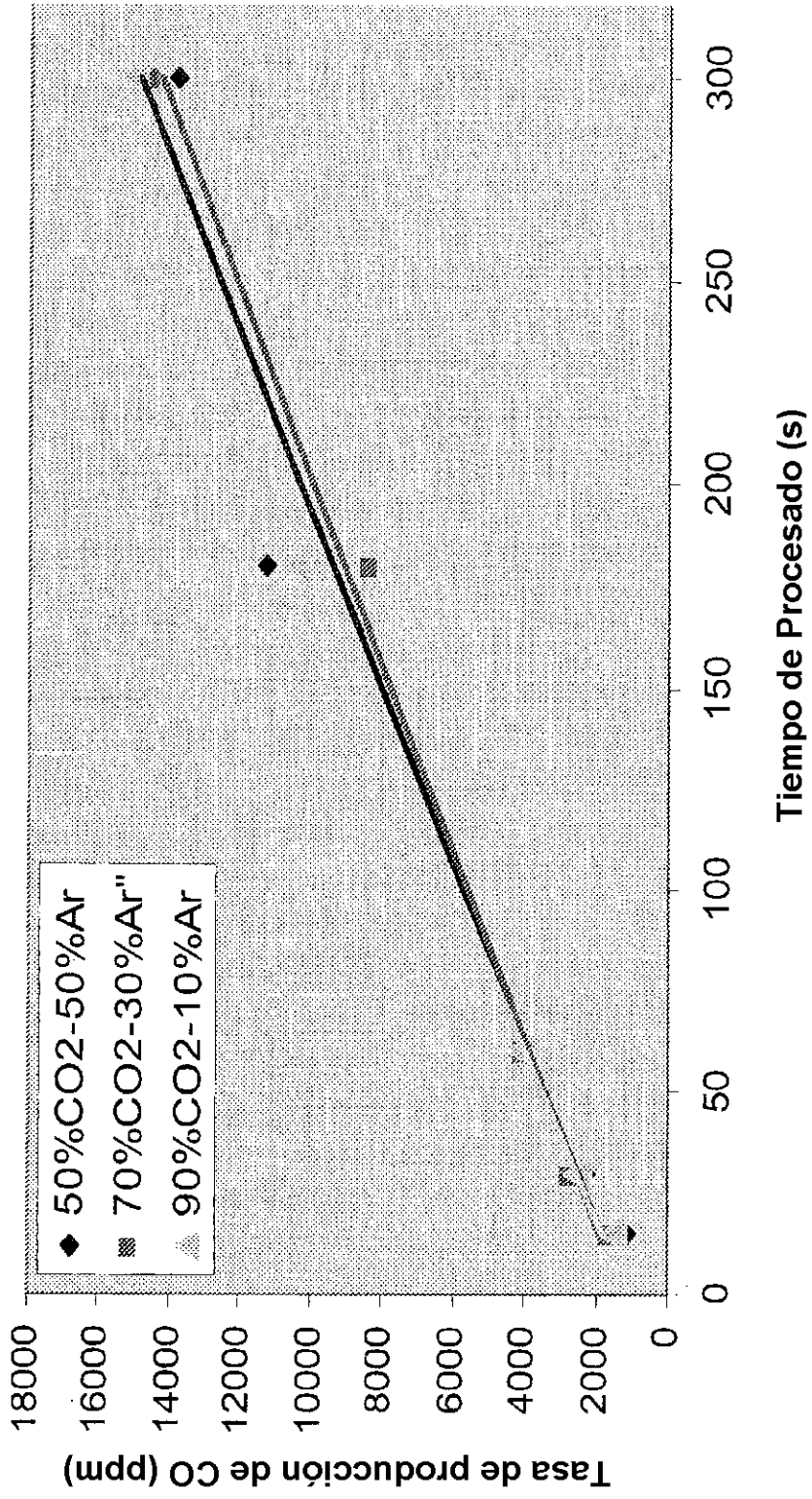
el gas de proceso consiste esencialmente en CO₂ y Ar;

10 el gas de proceso tiene una concentración de CO₂ de 20-40% vol/vol;

el gas de proceso tiene una concentración de oxígeno de no más de 0,1%;

la carne o marisco es carne de vacuno; y

el gas de envasado en atmósfera modificada consiste esencialmente en CO₂, Ar, y CO.



FIG