



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH**

Escola Superior d'Agricultura de Barcelona

**OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE CRIOCONCENTRACIÓN
PROGRESIVA DE SOLUCIONES DE SACAROSA, MEDIANTE
LA UTILIZACIÓN DE LA METODOLOGÍA DE SUPERFÍCIE DE
RESPUESTA (RSM) EN UN EQUIPO DE CONTACTO
INDIRECTO**



Trabajo final de grado
Ingeniería de sistemas biológicos

Autora: Chaimae Moussaoui Hajji

Tutores: Eduard Hernández Yáñez,
Mònica Blanco Abellán

Castelldefels, 26 de Setiembre de 2016

Resumen

En el presente trabajo se empleó la metodología de superficie de respuesta (RSM) para optimizar los parámetros del proceso, coeficiente medio de distribución, consumo energético e índice de concentración en la crioconcentración progresiva de soluciones de sacarosa, con cristal semilla, en un equipo de contacto indirecto con enfriamiento externo. Se observaron los efectos de la concentración inicial de la solución, la temperatura del refrigerante y la velocidad de agitación. Se estudia el comportamiento del fluido y sus limitaciones en el equipo.

Se utilizó un diseño central compuesto (CCD). Se toman los mismos niveles bajo y alto para los factores temperatura, velocidad de giro y concentración inicial tal como aparecen en Ojeda (2014), que corresponden a una temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidad de giro de 500 rpm y 1500 rpm, concentración de 15 °Brix y 35 °Brix respectivamente. Este diseño consiste en un factorial 2^3 que se amplía con 6 puntos centrales y 6 puntos axiales. Se hicieron ensayos para diferentes combinaciones de los niveles de los factores estudiados con 3 réplicas para cada combinación, obteniendo un total de 60 experimentos.

Se ha podido verificar que los factores analizados (concentración inicial, temperatura refrigerante y velocidad de agitación) influyen significativamente sobre el resultado final de la crioconcentración.

La concentración final más elevada que se obtuvo fue de 52,3 grados Brix, trabajando a una temperatura de -20°C , 1500 rpm y partiendo de una concentración inicial de 35 °Brix. Ésta concentración está muy cerca del punto eutéctico teórico de la sacarosa.

La optimización mediante la metodología de superficie de respuesta muestra que a altas velocidades de agitación, bajas temperaturas y partiendo de soluciones más concentradas, se obtienen los valores más altos de concentración.

Palabras clave: Crioconcentración progresiva, cristal semilla, sacarosa, velocidad de giro, temperatura, concentración, superficie de respuesta.



Resum

En el present treball es va emprar la metodologia de superfície de resposta (RSM) per optimitzar els paràmetres del procés, coeficient mitjà de distribució, consum energètic i índex de concentració en la crioconcentració progressiva de solucions de sacarosa, amb vidre llavor, en un equip de contacte indirecte amb refredament extern. Es van observar els efectes de la concentració inicial de la solució, la temperatura del refrigerant i la velocitat d'agitació. S'estudia el comportament del fluid i les seves limitacions en l'equip.

Es va utilitzar un disseny central compost (CCD). Es prenen els mateixos nivells baix i alt per als factors temperatura, velocitat de gir i concentració inicial tal com apareixen en Ojeda (2014), que corresponen a una temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocitat de gir de 500 rpm i 1500 rpm, concentració de $15\text{ }^{\circ}\text{Brix}$ i $35\text{ }^{\circ}\text{Brix}$ respectivament. Aquest disseny consisteix en un factorial 2^3 que s'amplia amb 6 punts centrals i 6 punts axials. Es van fer assaigs per a diferents combinacions dels nivells dels factors estudiats amb 3 rèpliques per a cada combinació, obtenint un total de 60 experiments.

S'ha pogut verificar que els factors analitzats (concentració inicial, temperatura refrigerant i velocitat d'agitació) influeixen significativament sobre el resultat final de la crioconcentració.

La concentració final més elevada que es va obtenir va ser de $52,3\text{ }^{\circ}\text{Brix}$, treballant a una temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1500 rpm i partint d'una concentració inicial de $35\text{ }^{\circ}\text{Brix}$. Aquesta concentració està molt a prop del punt eutèctic teòric de la sacarosa.

L'optimització mitjançant la metodologia de superfície de resposta mostra que a altes velocitats d'agitació, baixes temperatures i partint de solucions més concentrades, s'obtenen els valors més alts de concentració.

Paraules clau: crioconcentració progressiva, vidre llavor, sacarosa, velocitat de gir temperatura, concentració, superfície de resposta.

Abstract

Response surface methodology (RSM) was employed to optimize the process parameters, effective partition constant, energy and concentration index in the progressive freeze concentration of sucrose solutions with seed crystal. The effects of the initial concentration of the solution, the coolant temperature and the agitator rotational speed were observed. Fluid behaviour and limitations were studied.

Central composite design (CCD) was employed. The low and high factors temperature, speed and initial concentration were taken from Ojeda (2014), corresponding to $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, rotation speed 500 rpm and 1500 rpm, concentration of 15 ° Brix and 35 ° Brix respectively. This design consists on a 2^3 factorial expanded with 6 central points and 6 axial points. The assays were performed for different combinations for each level of the factors studied with three replicates for each combination, obtaining a total of 60 experiments.

The highest final concentration obtained was 52,3 ° Brix, working at a temperature of $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1500 rpm and with an initial concentration of 35 ° Brix. This concentration is very close to the theoretical eutectic point of sucrose.

Optimization by response surface methodology shows that at high agitation speeds, low temperatures and starting from more concentrated solutions, the highest concentration values are obtained.

Keywords: progressive freeze concentration, seed crystal, sucrose, rotational speed, temperature, concentration, response surface.



Sumario

Índice de figuras.....	7
Índice de tablas.....	8
Índice de ecuaciones.....	9
Simbología.....	10
1. INTRODUCCIÓN.....	11
1.1 Justificación.....	11
1.2 Estado de la cuestión.....	11
1.3 Crioconcentración.....	14
1.3.1 Pretratamiento del fluido.....	15
1.3.2 Cristalización.....	15
1.3.3 Separación de los cristales de hielo.....	18
1.4 Sistemas de crioconcentración.....	19
1.4.1 Crioconcentración por suspensión.....	19
1.4.2 Crioconcentración progresiva.....	20
1.4.3 Crioconcentración por bloque.....	22
1.5 Parámetros que influyen en la crioconcentración.....	23
1.5.1 Punto de congelación, depresión del punto de congelación.....	23
1.5.2 Viscosidad.....	25
1.6 Cristal semilla.....	25
2. OBJETIVOS.....	27
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	28
3.1 Metodología.....	29
3.2 Materiales.....	32
3.3 Diseño experimental.....	38
3.4 Parámetros estudiados.....	40
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
4.1 Concentración final obtenida.....	41
4.2 Efectos de los factores sobre los parámetros de trabajo.....	42
4.2.1 Coeficiente medio de distribución K.....	42

4.2.2	Índice de concentración (<i>IC</i>).....	46
4.2.3	Consumo energético.....	49
4.3	Optimización de los parámetros de trabajo.....	51
4.4	Discusión general.....	52
	Conclusiones.....	55
	Bibliografía.....	56
	ANEJOS.....	60



Índice de figuras

Figura 1. Esquema del proceso de crioconcentración.....	15
Figura 2. Representación del proceso de congelación, mostrando las diferentes etapas y naturaleza del material congelado.....	16
Figura 3. Sistemas de cristalización.....	19
Figura 4. Esquema del proceso de crioconcentración en suspensión	20
Figura 5. Cristalización en suspensión (a), cristalización en película (b).	20
Figura 6. Diferentes aparatos de crioconcentración a la derecha (a) por agitación y a la izquierda (b) por capa.....	21
Figura 7. Diagrama de equipo para una cristalización en bloque.	22
Figura 8. Diagrama de fases.....	23
Figura 9. Depresión del punto de congelación de la glucosa.....	24
Figura 10. Curvas de enfriamiento de la solución (A) sin cristal semilla (B) con cristal semilla.....	26
Figura 11. Diagrama experimental.....	29
Figura 12. Esquema del equipo de crioconcentración.	32
Figura 13. Equipo de crioconcentración	33
Figura 14. Vista frontal del baño termostático.....	33
Figura 15. Vista trasera del baño termostático.....	34
Figura 16. Agitador.....	34
Figura 17. Vaso refrigerante.....	35
Figura 18. Datalogger.....	35
Figura 19. Refractómetro	36
Figura 20. Tacómetro digital PCE-DT62.....	36
Figura 21. Balanza de precisión KB 1200 2N	37
Figura 22. Diseño compuesto central (DCC) para tres factores.....	38
Figura 23. Gráficas de superficie del coeficiente medio de distribución (K) en función de Temperatura y velocidad de giro, para los tres niveles de concentración inicial.	43
Figura 24. Gráficas de contorno del coeficiente medio de distribución (K).	45
Figura 25. Gráficas de superficie del índice de concentración.	47
Figura 26. Gráficas de contorno del índice de concentración (IC) en función de Temp y RPM, para los tres niveles de concentración inicial.	48
Figura 27. Gráfica de superficie del consumo energético en función de temperatura y concentración.....	50
Figura 28. Gráfica de contorno del consumo energético (CE) en función de temperatura y concentración.	50

Índice de tablas

<i>Tabla 1. Comparación entre las tres operaciones más utilizadas para concentrar fluidos alimentarios.....</i>	<i>12</i>
<i>Tabla 2. Porcentaje de concentración logrado por los diferentes equipos de concentración.....</i>	<i>13</i>
<i>Tabla 3. Cuadro resumen de las diferentes tecnologías de concentración.....</i>	<i>13</i>
<i>Tabla 4. Clasificación de los diferentes tipos de nucleación.....</i>	<i>16</i>
<i>Tabla 5. Cantidades de sacarosa utilizadas en cada disolución.....</i>	<i>27</i>
<i>Tabla 6. Valor de los factores a los tres niveles estudiados.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabla 7. Diseño factorial compuesto para tres factores.</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 8. Efectos de los parámetros de trabajo sobre el coeficiente medio de distribución.....</i>	<i>38</i>
<i>Tabla 9. Efectos de los parámetros de trabajo sobre el índice de concentración (IC).....</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 10. Efectos de los parámetros de trabajo sobre el consumo energético (CE).....</i>	<i>44</i>

Índice de ecuaciones

<i>Ecuación (3-1) Balance de masa</i>	28
<i>Ecuación (3-2) Modelo utilizado de superficie de respuesta</i>	35
<i>Ecuación (3-3) Índice de concentración (IC)</i>	36
<i>Ecuación (3-4) Coeficiente medio de distribución \bar{K}</i>	37
<i>Ecuación (3-5) Consumo energético (CE)</i>	37
<i>Ecuación (4-1) Modelo coeficiente medio distribución antes de la selección de variables</i>	38
<i>Ecuación (4-2) Modelo coeficiente medio distribución después de la selección de variables</i>	39
<i>Ecuación (4-3) Modelo índice de concentración antes de la selección de variables</i>	41
<i>Ecuación (4-4) Modelo índice de concentración después de la selección de variables</i>	41
<i>Ecuación (4-5) Modelo consumo energético antes de la selección de variables</i>	44
<i>Ecuación (4-6) Modelo consumo energético después de la selección de variables</i>	44

Simbología

Símbolo	Descripción	Unidades
° Brix	Grados brix	% peso de sacarosa
C_{si}	Concentración inicial	°Brix
C_{sf}	Concentración de la solución final	°Brix
C_{hf}	Cantidad soluto ocluido en el hielo	°Brix
CE	Consumo energético	kWh/Kg hielo formado
CE_f	Medida del contador de consumo energético final	kWh
CE_i	Medida del contador de consumo energético inicial	kWh
RPM/ V	Velocidad de giro	rpm
T/Temp	Temperatura	° C
ω	Velocidad de giro	rpm
CMD/\bar{K}	Coeficiente medio de distribución	
IC	Índice de concentración	

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Justificación

La creciente demanda de alimentos de alta calidad organoléptica y nutricional ha inducido a la búsqueda de nuevas o mejores tecnologías de procesamiento de alimentos. Entre las técnicas de concentración de alimentos líquidos, la crioconcentración presenta un gran interés debido a las bajas temperaturas empleadas en el proceso. La calidad nutricional y sensorial de los alimentos líquidos crioconcentrados es superior a la de los productos concentrados convencionalmente por evaporación.

La crioconcentración permite obtener fluidos alimentarios concentrados de alta calidad organoléptica y nutricional, en concentraciones que no superen los 55 °Brix. Las investigaciones están encaminadas a disminuir el costo de la operación, y es de prever que las investigaciones continúen realizándose con productos de alto valor agregado como mostos, café, té, entre otros, los que requieren que sus propiedades se conserven y pueden alcanzar un alto precio en el mercado. Igualmente, podría preverse que la operación también pueda ser utilizada en la purificación de efluentes acuosos con componentes de alto valor agregado, como extractos vegetales utilizados a nivel farmacéutico (Ruiz et al.,2008)

1.2 Estado de la cuestión

En muchas ocasiones, la industria alimentaria se encuentra ante la necesidad de concentrar alimentos líquidos y para ello aplica sistemas tecnológicos que permiten eliminar parte del agua. Los objetivos principales de esta concentración son: conservar los productos elaborados, reducir los costos de almacenamiento, transporte y por último, concentrar un fluido como un paso previo de otros procesos, como es la deshidratación, y reducir el riesgo de contaminación microbiana, entre otros. Existen diversas técnicas que permiten concentrar los fluidos alimentarios: la evaporación, la tecnología de membranas y la crioconcentración.

La crioconcentración es una tecnología primeriza y poco consolidada en la industria alimentaria, pero actualmente se están realizando estudios con resultados muy favorables. Los primeros estudios sobre crioconcentración se registran en los años cincuenta. En aquel entonces, el uso de esta tecnología no resultaba viable, ya que los costos de operación y de inversión eran muy elevados. La gran evolución tecnológica ha provocado la reanudación en los estudios de esta tecnología, otorgando una nueva opción en los procesos de separación (o concentración) en la industria alimentaria.

En la siguiente tabla (Tabla 1) se muestra una comparación entre las tres técnicas que son las más utilizadas para la concentrar fluidos alimentarios.

Tabla 1. Comparación entre las tres operaciones más utilizadas para concentrar fluidos alimentarios.

	Evaporación	Tecnología de membranas	Crioconcentración
Fundamento	Extracción de agua mediante ebullición.	Filtración de agua y retención de sólidos suspendidos.	Congelación parcial del producto que se desea concentrar.
Aspectos favorables	Técnica más utilizada, por ende más optimizada.	No existe pérdida de sustancias termolábiles, pocas exigencias de espacio y fácil de automatizar.	No existe pérdida de sustancias volátiles, separa agua del alimento sin alterar las propiedades organolépticas
Aspectos desfavorables	Degradación térmica de los fluidos alimentarios	Inversión elevada, membranas de duración limitada y susceptible a cambios de pH y temperatura elevadas, riesgo de contagio microbiano.	Elevados costos de producción.

Fuente: Hernández, 2008

Dentro de los métodos existentes para concentrar alimentos líquidos, la crioconcentración, es una de las técnicas que presenta mayores ventajas para la obtención de productos de alta calidad sin pérdida apreciable en su sabor, aroma, color o valor nutritivo.



La crioconcentración se basa en la separación de sólidos solubles de una fase líquida mediante la congelación del agua que esta contiene. Presenta varias ventajas como la minimización de pérdidas de compuestos volátiles y termosensibles, otorgando a la vez una calidad del producto final que no se logra con procesos convencionales como la tecnología de membranas. Teniendo en cuenta estas ventajas, la aplicación de esta tecnología se centra básicamente en la industria de bebidas y láctea (Álvarez, 2011).

El estudio del proceso de crioconcentración fue favorecido en algunos casos en los que el proceso de evaporación no era suficientemente efectivo. Se vio la necesidad de estudiar la aplicación de la crioconcentración a la concentración de zumos de frutas, ya que la calidad de los zumos evaporados era baja, sobre todo teniendo en cuenta la baja retención de aromas. En la industria química su aplicación fue muy favorecida por el hecho de que evaporando no era posible separar determinados isómeros con puntos de evaporación muy cercanos. El uso de la crioconcentración para tratar aguas residuales es otro ejemplo donde la crioconcentración resulta más efectiva que otros procesos como la evaporación o la destilación (Heist, 1979).

Como podemos ver en la Tabla 2, los equipos más eficientes son los evaporadores (siendo el de película el más eficiente), seguidos por la crioconcentración. En la Tabla 3, podemos ver una comparación entre las 3 metodologías utilizadas (evaporación, crioconcentración y osmosis inversa). La evaporación, aunque alcanza concentraciones máximas muy altas, el producto tiene una calidad baja y un consumo energético elevado.

Tabla 2. Porcentaje de concentración logrado por los diferentes equipos de concentración.

EQUIPO	PORCENTAJE DE CONCENTRACIÓN (%)
Evaporador de película	75-80
Evaporador de placas	65-75
Evaporador de película descendente	65-75
Crioconcentración	45-55
Ósmosis inversa	15-25

Fuente: Hernández, 2008

Tabla 3. Cuadro resumen de las diferentes tecnologías de concentración

	Evaporación	Crioconcentración	Osmosis inversa
Concentración máxima (º Brix)	80	55	30
Calidad del producto	Baja	Alta	Alta
Madurez de la tecnología	Muy desarrollada	Baja	Desarrollada
Ratio de eliminación de agua máximo (kg/h)	>25.000	10.000-25.000	5.000-10.000
Consumo de energía	Alto	Medio	Bajo
Costes de operación	Moderados	Bajos	Altos
Costes de inversión	Moderados	Altos	Altos

Fuente: Álvarez, 2011

CONCEPTOS BÁSICOS EN LA CRIOCONCENTRACIÓN DE FLUIDOS ALIMENTARIOS.

1.3 Crioconcentración.

La crioconcentración es una operación unitaria de separación para concentrar líquidos por medio de la congelación y la posterior separación de una fracción de agua congelada lo más pura posible. El proceso implica la reducción controlada de la temperatura de la solución de interés, por debajo de su punto de congelación, esto con el fin de evitar alcanzar la temperatura eutéctica en la que todos los componentes del producto se solidificarían a la vez (Raventós et al., 2007).

Es realmente un proceso de deshidratación, que permite preservar al máximo la calidad organoléptica y nutricional de alimentos líquidos. Su ventaja principal se basa en el hecho que las reacciones químicas y bioquímicas, responsables de los procesos de deterioro, sufren una ralentización a tan baja temperatura. Existen muchos estudios que remarcan el hecho que la crioconcentración es un proceso que requiere unos costes muy elevados, pero lo cierto es que estos costes no son tan altos si se compara el orden de magnitud del total de energía necesaria para cristalizar 1 kg de agua.





Figura 1. Esquema del proceso de crioconcentración

Fuente: Elaboración propia a partir de Auleda, 2008.

1.3.1 Pretratamiento del fluido

Para conseguir la eficiencia deseada del proceso, es necesario tratar el fluido que se quiere concentrar. El pretratamiento se basa en la separación física respecto del fluido de algunos de los componentes, como pueden ser la pulpa o las pectinas, o bien la inhibición del desarrollo de procesos que puedan alterar la estructura química del concentrado.

La separación de la pulpa por centrifugación antes de la concentración por congelación de los zumos de fruta proporciona una eficiencia más grande en el proceso y la cantidad de producto que queda retenido a los cristales de hielo es menor. Así mismo, hay que pasteurizar un zumo antes de crioconcentrarlo para inactivar la enzima pectinesterasa, responsable de la formación de turbidez (Hernández, 2008).

1.3.2 Cristalización

La cristalización es un proceso que consiste en realizar una nucleación y posterior crecimiento de los núcleos formados. Se pueden incluir 3 etapas en este proceso:

La nucleación (formación de una estructura cristalina minúscula estable), el crecimiento o propagación del cristal hasta alcanzar un equilibrio y la maduración o reorganización de la estructura cristalina (Roos, 1995a).

Durante el proceso de cristalización (Figura 2) se presenta una disminución de la temperatura hasta el subenfriamiento, por debajo del punto de congelación, una vez que la masa crítica de los núcleos es alcanzada, el sistema nuclea (B) liberando el calor latente más rápido que el calor que está siendo retirado del sistema (Akyurt et al., 2002); seguida por una congelación de la masa total (C y D), que representa el tiempo o la duración de congelación.

Finalmente, la solución se congela totalmente llegando a la temperatura del medio refrigerante (Kiani&Sun, 2011). Estos procesos son acompañados por una reducción en el contenido calórico del material, disminuyendo las velocidades de las reacciones (Petzold& Aguilera, 2009).

Durante la etapa de congelación, la fase concentrada no congelada (FCNC) es crioconcentrada. Por tanto, la velocidad de enfriamiento determinará el número de núcleos formados y el tamaño del cristal de hielo. Después que la cristalización se completa, la temperatura desciende liberándose la energía como calor sensible (D a E), donde la fracción no congelada cristaliza (punto eutéctico) o se convierte en una matriz máximamente crioconcentrada (Singh et al., 2009).

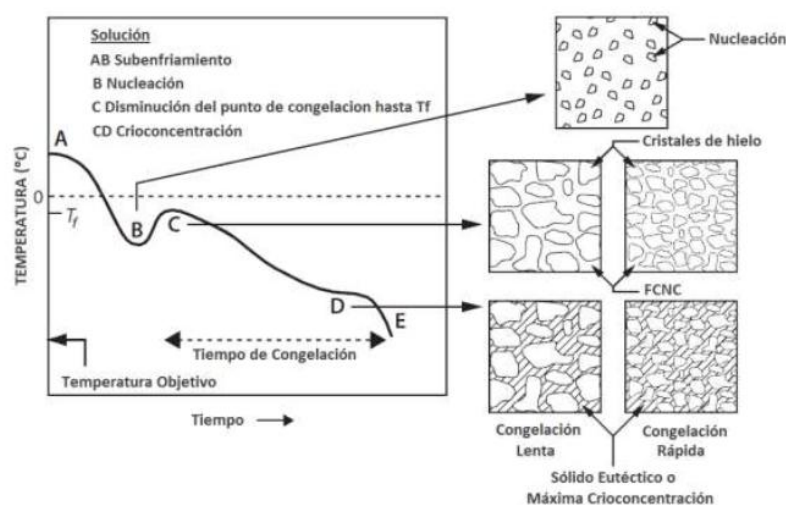


Figura 2. Representación del proceso de congelación, mostrando las diferentes etapas y naturaleza del material congelado.

Fuente: Adaptado de Singh K.S, 2009.

Nucleación

La nucleación consiste en la generación de pequeñas partículas estables capaces de crecer espontáneamente, para que esto suceda se requiere que las partículas alcancen un tamaño mínimo definido mediante un radio crítico (Mullin, 2001b).

La formación de una fase sólida se puede producir de diferentes maneras, tal y como se refleja en la siguiente tabla (Tabla 4):

Tabla 4. Clasificación de los diferentes tipos de nucleación

	Nucleación primaria	Nucleación secundaria
Nucleación homogénea	Nucleación heterogénea → Formación de cristales gracias a una superficie externa	<ul style="list-style-type: none">• Formación de núcleos a causa de la colisión del fluido con núcleos ya existentes.• Formación de núcleos a partir del contacto del fluido con una superficie de hielo existente

Fuente: Hartel, 1992

La nucleación primaria puede producirse de manera homogénea o heterogénea. La nucleación primaria homogénea se presenta generalmente en soluciones puras o libres de impurezas, a través de un proceso por el cual las moléculas de agua se ordenan de forma espontánea sin la intervención de la interfase sólido-líquido; mientras que la nucleación primaria heterogénea implica la presencia de impurezas aglomeradas interactuando alrededor las partículas de agua (Roos, 1995a).

La nucleación secundaria ocurre en la presencia de cristales existentes en la solución. Estos nuevos núcleos pueden formarse por varios mecanismos, entre los que destaca el choque de los cristales entre sí y con las superficies de los recipientes donde están contenidos (Mullin, 2001b).

La nucleación heterogénea es más probable que ocurra en los alimentos debido a la presencia de impurezas (Roos, 1995a).

Crecimiento de los cristales de hielo

Una vez el cristal se ha formado, se tienen que dar unas condiciones óptimas para que este pueda crecer. Los pasos más importantes en el crecimiento de los cristales son:

- 1) Difundir las moléculas de agua hacia la superficie de los cristales y evitar la difusión de moléculas del soluto hacia la superficie.
- 2) Incorporar las moléculas de agua a la red cristalina.
- 3) Transferir el calor latente de formación del cristal desde la superficie del cristal hasta la solución.

Mientras que la cantidad de cristales de hielo aumenta y la temperatura disminuye, la concentración del soluto de la FCNC aumenta llegando a cierta concentración máxima de solutos en la que la cristalización se detiene y la matriz no congelada vitrifica (Orrego 2008).

Recristalización.

La recristalización es el cambio en el número, tamaño, forma, orientación o perfección de los cristales después de finalizada la solidificación inicial (Orrego, 2008). Es el proceso en el cual, con el paso del tiempo, el promedio del tamaño de los cristales de hielo aumenta y su número disminuye por efecto de la redistribución del agua desde los pequeños cristales de hielo hacia los grandes (Petzold & Aguilera, 2009).

1.3.3 Separación de los cristales de hielo

Cuando los cristales estén establecidos, éstos tienen que separarse eficientemente del fluido concentrado. En la actualidad existen diversos métodos para separar los cristales de hielo concentrado. Ésta separación se puede realizar de forma continua o discontinua en prensas centrífugas, en columnas de lavado o mediante una combinación de éstos métodos.

En cualquier caso, la capacidad de separación es inversamente proporcional a la viscosidad del concentrado y directamente proporcional al cuadrado del diámetro de los cristales.



Sistemas de crioconcentración

Principalmente se han desarrollado tres técnicas para crioconcentrar fluidos alimentarios (Figura 3): Crioconcentración en Suspensión, Crioconcentración progresiva y Crioconcentración en Bloque.

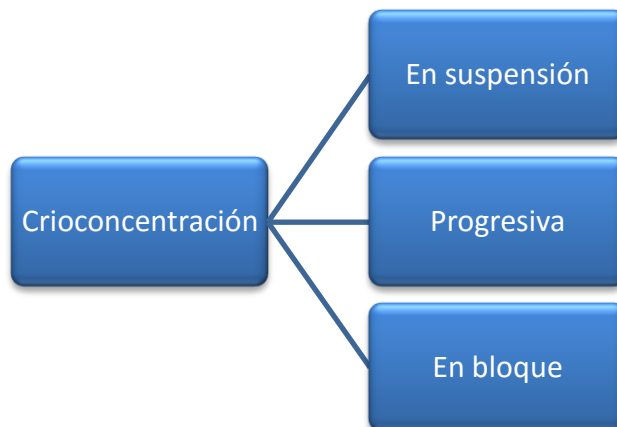


Figura 3. Sistemas de cristalización.

Fuente: Elaboración propia a partir de Moreno, 2012.

1.3.4 Crioconcentración por suspensión

En los sistemas de cristalización por suspensión, los cristales de hielo crecen en soluciones con un poco de subenfriamiento (Flesland, 1995b). Entre la superficie del cristal en crecimiento y la solución, se establecen gradientes de temperatura y concentración.

El sistema consta de una fase inicial de formación del hielo (nucleación), seguido por una segunda fase que implica el crecimiento de los núcleos de hielo en la solución (Sánchez et al., 2009), lo que conduce a una cristalización parcial del agua y la posterior separación de los cristales de la concentración (Thijssen 1986).

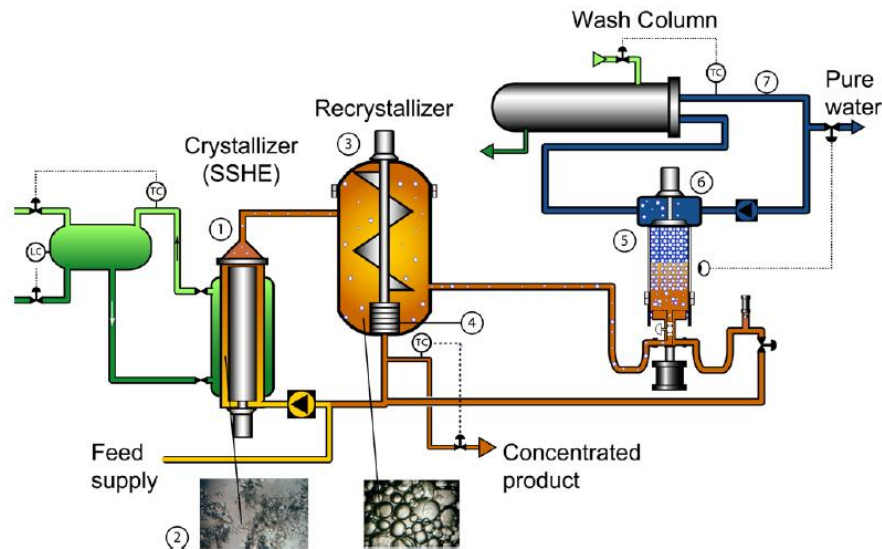


Figura 4. Esquema del proceso de crioconcentración en suspensión

Fuente: NIRO, 2004

1.3.5 Crioconcentración progresiva

A diferencia del método de suspensión, la crioconcentración progresiva consiste en la formación de un cristal único de hielo (figura 5b), el cual se forma capa por capa en la superficie de intercambio de calor (en lugar de muchos cristales de hielo como en la crioconcentración por suspensión), de modo que la separación entre el cristal de hielo y la solución madre sea más fácil y se realice en el mismo equipo (Raventós et al., 2007).

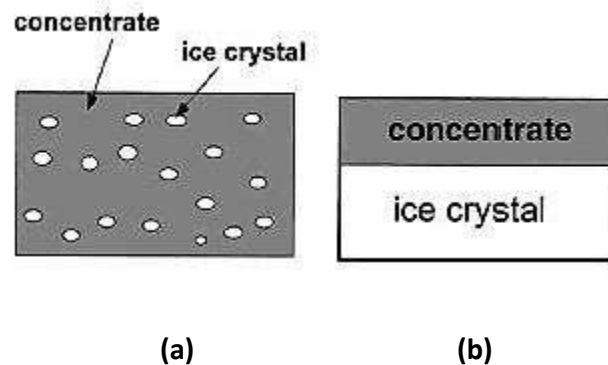


Figura 5. Cristalización en suspensión (a), cristalización en película (b).

Fuente: Miyawaki, 2001

La dirección del crecimiento del cristal tiende a ser paralela a la dirección de la transferencia de calor. La ventaja de esta técnica es que posibilita que el hielo permanezca unido a la superficie de intercambio de calor, mientras la solución fluye, lo que simplifica la etapa de separación de las fases (Ratkje et al., 1995).

De acuerdo a las investigaciones, se han estudiado dos técnicas para la criocentración progresiva: Criocentración con agitación (figura 6-a) y Criocentración en capa (figura 6-b). La diferencia entre estas dos técnicas radica en los equipos que se utilizan para la formación de las capas de hielo. La criocentración con agitación implica la cristalización en la parte inferior o lateral del recipiente o tubería, mientras que en la de capa la cristalización ocurre en unas placas (Sánchez et al., 2009).

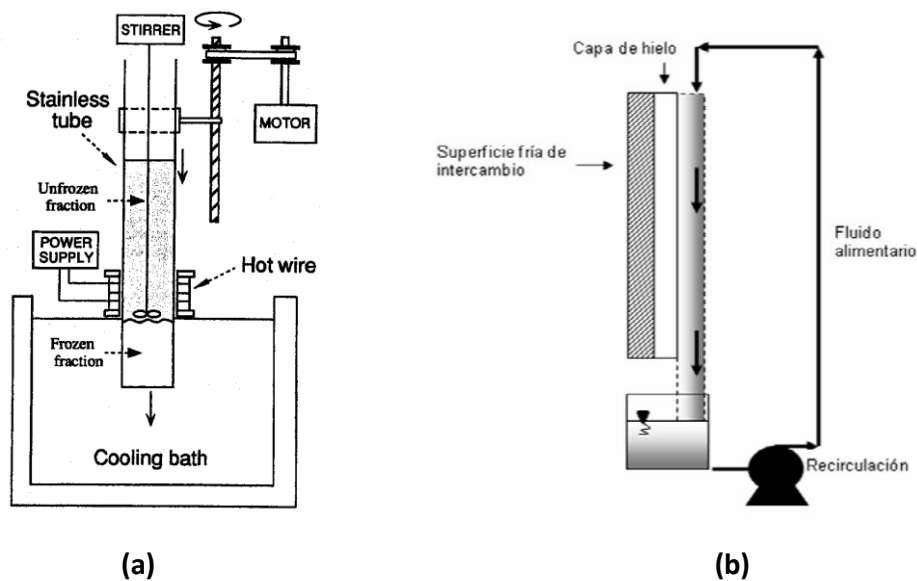


Figura 6. Diferentes aparatos de criocentración a la izquierda (a) por agitación y a la derecha (b) por capa.

Fuente: (a) Miyawaki, 2001; (b) Raventós, 2007.

Desde el punto de vista del desarrollo de nuevos equipos, el método de cristalización progresiva presenta más ventajas que el de suspensión, porque su estructura es mucho más sencilla. Así mismo, desde el punto de vista de la separación, resulta más interesante ya que se obtiene menos superficie por unidad de volumen.

1.3.6 Crioconcentración por bloque

En este tipo de crioconcentración, el fluido se congela completamente y la temperatura del centro del producto se encuentra por debajo del punto de congelación. Posteriormente el bloque, es descongelado y la fracción concentrada se separa de la fracción de hielo por gravedad, la cual puede ser asistida por otras técnicas para mejorar su eficiencia (Aider et al., 2009). La crioconcentración en bloque ha sido catalogada como una tecnología prometedora y eficaz de concentración, para producir fluidos alimentarios concentrados con altas propiedades organolépticas y valor nutricional elevado. Una de las principales ventajas de esta técnica es la ausencia de partes móviles, como agitadores o bombas, lo que hace que sea una tecnología prometedora en lo que a costos de producción se refiere.

En la figura 7 se observa un diagrama con el equipo de crioconcentración en bloque a escala laboratorio, que consta de un recipiente cilíndrico (1), una camisa interna (2) y externa (3), baños termostáticos (4 y 5) provistos de controles de temperatura (6 y 7), válvulas de control (8 y 9), recipiente de recogida de la muestra (10) y balanza para registrar el peso (11).

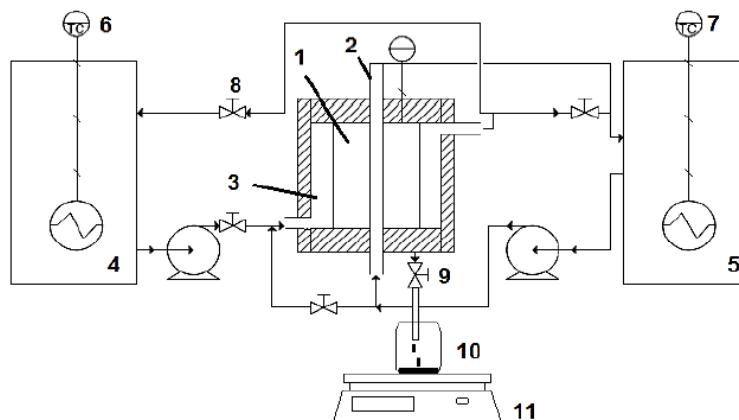


Figura 7. Diagrama de equipo para una cristalización en bloque.

Fuente: Moreno et al., 2014.

Una dificultad primordial a resolver en esta técnica es la baja eficiencia en recuperación de solutos que puede presentar por diversos fenómenos, como por ejemplo, la morfología del hielo.

1.4 Parámetros que influyen en la crioconcentración

Para poder hacer una valoración correcta de los ensayos, aparte de conocer el proceso de crioconcentración en sí, hay que tener en cuenta los parámetros básicos que afectan directamente a la crioconcentración:

Punto de congelación y depresión del punto de congelación, subenfriamiento, viscosidad, y concentración de los sólidos solubles.

1.4.1 Punto de congelación, depresión del punto de congelación

Los solutos provocan un cambio termodinámico en el punto de congelación del agua de la solución, es decir, en lugar de congelarse a 0°C , se congelan a temperaturas inferiores, dependiendo de la concentración y el tipo de sólido de la disolución. A mayor concentración más disminuye el punto de congelación. Esta depresión disminuye hasta el punto eutéctico (para cada soluto), donde la fracción sólida y líquida tienen la misma composición (Hernández, 2008).

Los diagramas de fase (figura 8) muestran las regiones de temperatura y concentración donde la crioconcentración es factible. Si el proceso de congelación se realiza a temperatura muy baja o la concentración crece demasiado, el hielo no cristaliza en forma pura y se forma una mezcla de sólidos. Por debajo de este punto eutéctico, la fase sólida tiene la misma composición que la líquida, y la separación no sería factible. Publicaciones científicas ponen el límite en soluciones de sacarosa a 54 % p/p de concentración (Chandrasekaran, 1971).

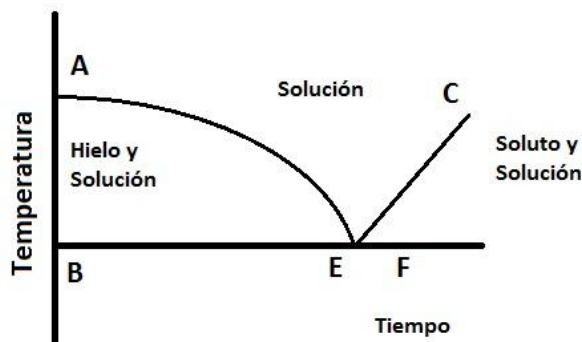


Figura 8. Diagrama de fases.

Fuente: Unal.edu

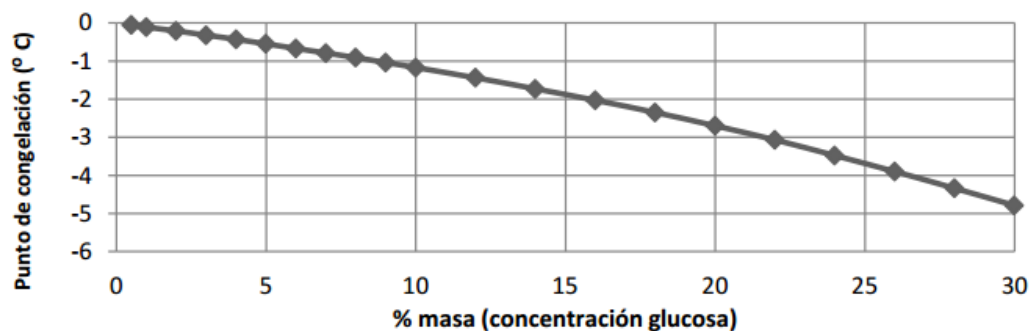
La curva AE representa el equilibrio entre la solución y el hielo; se llama curva de congelación y cada punto de ella relaciona la temperatura y la concentración de soluto en el alimento.

La curva EC muestra el equilibrio entre la solución y el soluto hidratado: la solución en todo punto de EC está saturada; se le denomina curva de solubilidad.

Las curvas de congelación y solubilidad se intersectan en el punto eutéctico E, donde el hielo y el soluto cristalizan simultáneamente. La línea eutéctica BEF es la temperatura eutéctica (TE) más alta en la que se alcanza la solidificación máxima del sistema.

La cristalización del soluto por debajo de TE está muy limitada ya que en la fase concentrada no congelada, la cristalización se ve obstaculizada por un incremento exponencial de la viscosidad.

En la figura 9 se puede apreciar cómo va disminuyendo el punto de congelación de una



solución de glucosa al ir aumentando progresivamente la concentración

Figura 9. Depresión del punto de congelación de la glucosa

Fuente: Lide, 1995

1.4.2 Viscosidad

En los gases, el incremento de temperatura implica un aumento de la cohesión molecular el cual se traduce como un aumento de la viscosidad, en cambio en los fluidos, un aumento de la temperatura implica un descenso de las cohesiones moleculares que se traducen en un descenso de la viscosidad.

La viscosidad aumenta en función del descenso de temperatura y del aumento de la concentración. Por lo tanto, a medida que aumenta la concentración de los alimentos durante el proceso, la viscosidad también aumenta (Ramteke, 1993).

Al aumentar la viscosidad de la solución, el coeficiente de difusión del agua disminuye, con lo que es más difícil su separación del soluto. La capacidad del mecanismo de separación para separar el hielo del concentrado es inversamente proporcional a la viscosidad del producto.

1.5 Cristal semilla

A pesar de que la crioconcentración es el proceso más caro de los métodos de concentración de alimentos, es a la vez el más efectivo, ya que no se pierden las propiedades del alimento. El único método que se suele aplicar para crioconcentrar, es la crioconcentración en suspensión, en la cual se forman pequeños cristales en suspensión, que posteriormente se separan de la solución. En contraste con éste método, nosotros hemos investigado la crioconcentración progresiva agitada, donde se forma una capa de hielo en la superficie fría. Esto permite separar el hielo de la solución más fácilmente, y hace el sistema más simple y económico que crioconcentración en suspensión.

El subenfriamiento inicial en concentración progresiva contamina el hielo con el soluto. Para evitar o reducir este problema, una de las técnicas posibles es la formación de un cristal semilla. Hemos utilizado un nuevo método que utiliza un cristizador de recipiente agitado y forma una capa fina de hielo en las paredes antes de proceder a la crioconcentración. Si no hay capa de hielo en la pared (a través del cual tiene lugar la transferencia de calor para la congelación de la solución), los pequeños cristales de hielo se generan de una manera incontrolada debido al subenfriamiento de la solución (por debajo de su punto de congelación). Mediante el uso de este método, una solución puede ser concentrada a través de la unión estable y el crecimiento de la fase de hielo en la capa de hielo preformado en la pared interior del cristizador. En la figura 10, podemos ver la evolución de la temperatura con el uso de ésta técnica (Liu, 1998).

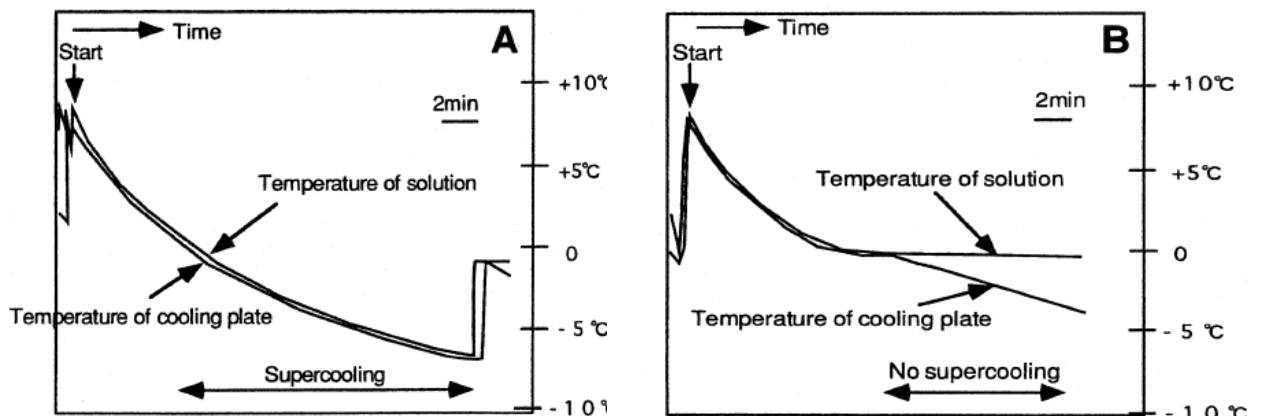


Figura 10. Curvas de enfriamiento de la solución (A) sin cristal semilla (B) con cristal semilla

Fuente: Liu, 1998

2. OBJETIVOS

Estudio de la crioconcentración mediante metodología de superficie de respuesta (RSM) para optimizar los parámetros del proceso, coeficiente medio de distribución, consumo energético e índice de concentración en la crioconcentración progresiva de soluciones de sacarosa, con cristal semilla, en un equipo de contacto indirecto con enfriamiento externo.

Objetivos específicos

- Analizar el efecto de los siguientes factores: concentración inicial de la solución, temperatura del refrigerante y velocidad de agitación, sobre los parámetros de crioconcentración estudiados (coeficiente medio de distribución, consumo energético e índice de concentración).
- Establecer las condiciones óptimas de los parámetros de crioconcentración progresiva en el equipo ensayado.
- Verificar el efecto de la técnica de cristal semilla sobre el proceso de crioconcentración progresiva.
- Explorar los límites de concentración de soluciones de sacarosa en el equipo.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

PLAN DE TRABAJO

Para conseguir los objetivos descritos, el plan de trabajo es el siguiente:

- Investigación y revisión bibliográfica sobre la crioconcentración progresiva con cristal semilla y el método de la superficie de respuesta en ingeniería de alimentos
- Montaje experimental y puesta a punto del equipo de crioconcentración progresiva con materiales cedidos por la planta piloto de industrias alimentarias de la Escuela Superior de Agricultura de Barcelona (ESAB).
- Fijar las condiciones de funcionamiento del equipo. (rango de temperatura, concentración inicial, velocidades de giro).
- Puesta en marcha de la instalación.
- Análisis estadístico de los resultados mediante el software Minitab 17.
- Optimización de los parámetros en estudio mediante la técnica superficie de respuesta (RSM).

3.1 Metodología

La metodología experimental de los ensayos realizados se indica de forma general y esquemática en la siguiente figura 11.

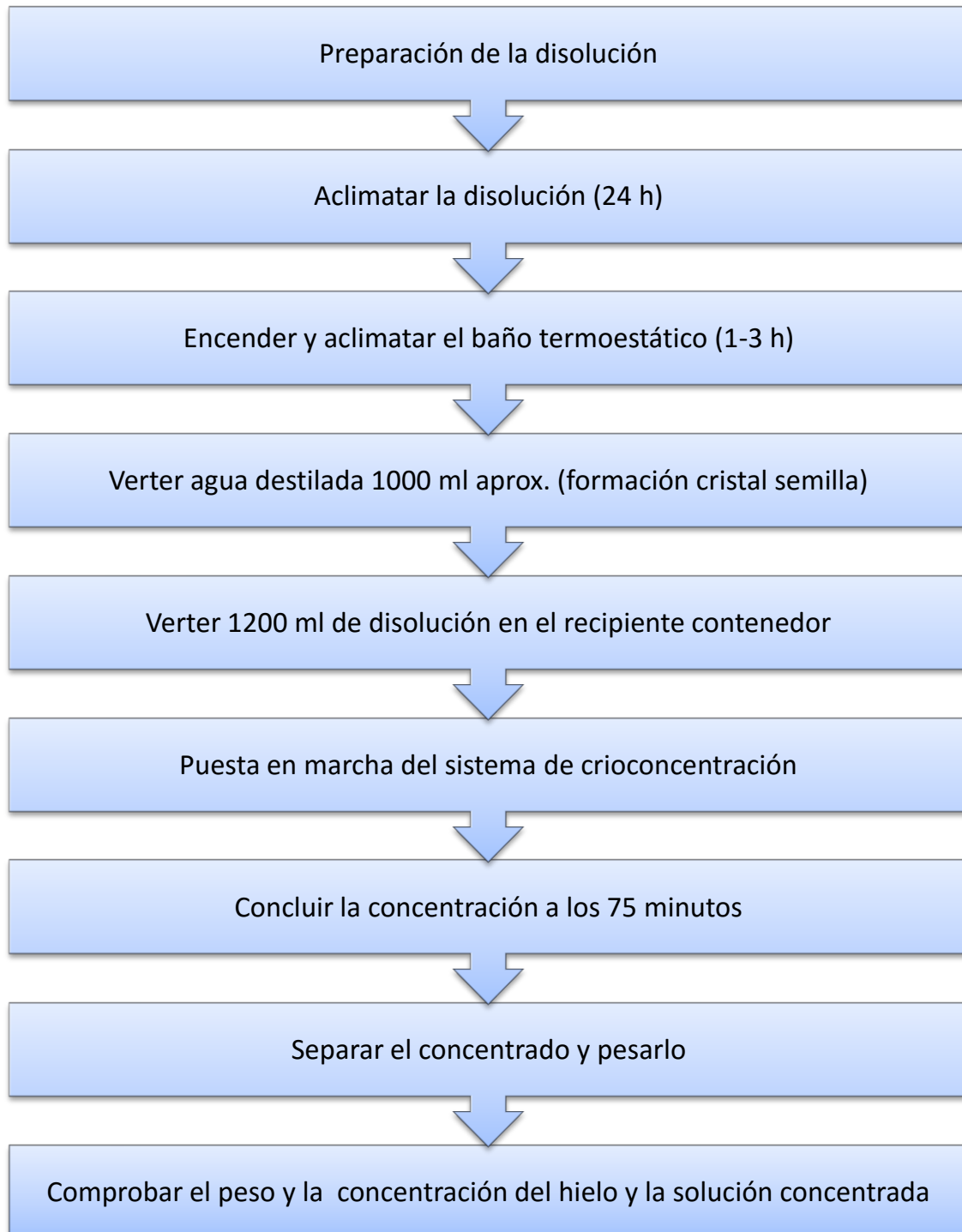


Figura 11. Diagrama experimental

A continuación se describirá detalladamente el organigrama desarrollado.

- Preparación de la disolución

Se trabajó con 3 disoluciones base de sacarosa de 15, 25 y 35 ° Brix.

Para ello, la disolución se realizó mezclando sacarosa y agua destilada obteniendo al final 1200 ml de solución. Las cantidades utilizadas se especifican a continuación en la tabla 5.

Tabla 5. Cantidades de sacarosa utilizadas en cada disolución.

Sacarosa (g)	Agua destilada (ml)	Solución final (ml)	°Brix
180	1020	1200	15
300	900	1200	25
420	780	1200	35

- Aclimatación de la disolución.

Una vez preparada la disolución, se atemperó durante 24 horas en una cámara frigorífica a una temperatura de 1°C con la finalidad de facilitar las condiciones de trabajo en la crioconcentración.

- Encender y aclimatar el baño termostático (1,5-3h)

Cada ensayo tiene una duración de 75 minutos. Previamente el baño termostático se aclimató a la temperatura requerida para iniciar los ensayos. Para trabajar con -10 °C el tiempo de aclimatación fue de 60-70 minutos aproximadamente, para trabajar con -15°C el tiempo fue de 90-100 minutos y por último, para empezar a trabajar con -20°C el tiempo de aclimatación fue de 120-150 minutos.

- Formación del cristal semilla

Para la formación del cristal semilla, se vertió en el recipiente contenedor 1000-1050 ml aproximadamente de agua destilada, se dejó hasta que se forme el cristal, hasta llegar aproximadamente de un espesor de 2 mm, y se retiró el agua sobrante. El cristal se forma a temperaturas inferiores de -5 °C.

Para saber la cantidad de agua que formó el hielo, se pesó el agua antes y después de la formación de cristal semilla.



- Verter 1200 ml de disolución en el recipiente contenedor

Al estar el baño termostático aclimatado a la temperatura requerida, se procede a retirar del arcón congelador a temperatura inferior a 0 °C la solución preparada, de lo contrario el cristal semilla se podría fundir, e inmediatamente introducirla en el recipiente contenedor que es parte del sistema de crioconcentración.

El tiempo entre retirar la solución del arcón congelador y verterla en el recipiente contenedor es inferior a 1 minuto para evitar que los cambios de temperatura interfieran en el trabajo. Antes de empezar a crioconcentrar, se miden los parámetros de trabajo (temperatura y concentración) y se anota la lectura del contador eléctrico.

- Puesto en marcha del sistema de crioconcentración

Una vez vertida la solución en el recipiente, se dispone a encender el agitador y empezar el proceso de crioconcentración. Las velocidades de giro utilizadas fueron 500, 1000 y 1500 rpm, que se midieron con un tacómetro digital PCE-DT62.

- Concluir la concentración a los 75 minutos

Una vez concluidos los 75 minutos, se retiró la varilla agitadora de la solución, y se midió la temperatura y se anotó la lectura final del contador eléctrico.

- Separar el concentrado y pesarlo

Una vez anotada la lectura del contador, se procedió a la separación de la solución concentrada resultante del ensayo. Debido a que la solución obtenida contiene hielo, se debe realizar el proceso de filtración. Para ello, la solución se vertió en un recipiente de plástico previamente filtrada por una tela, y un colador metálico. Una vez separado el hielo del fluido concentrado, se midió los grados Brix de la solución final. El hielo resultante se pesó y almacenó en un recipiente de plástico a temperatura ambiente para ser medidos posteriormente. También se comprobó el balance de masa.

$$\text{Solución inicial (g)} = \text{Peso hielo(g)} + \text{Peso concentrado(g)}. \quad (3-1)$$

- Comprobación del peso y los parámetros de trabajo del hielo.

Transcurrido el suficiente tiempo para descongelar el hielo formado, se pesó el hielo formado ahora en estado líquido para comprobar si guardaba relación con el peso anterior y, se midió la concentración del hielo.

3.2 Materiales

El sistema de crioconcentración descrito en la figura 12 consta de un recipiente de vidrio recirculante aislado con polietileno de 1 cm aproximadamente de espesor(6), dentro del cual circula de manera continua a través de unos conductores de goma de entrada (3) y de salida (4), una mezcla de etilenglicol-agua 50% (p/p) como fluido refrigerante (9). La temperatura y recirculación del fluido están controladas por un baño termostático (1) provisto de un regulador de temperatura (2). La agitación del fluido necesario para la concentración está a cargo de un agitador de base (5) provisto de un regulador del rango de velocidad de giro (7) de 500 a 5000 rpm. Está provisto de una varilla metálica (11) que está en contacto directo con el fluido alimentario (8). La formación y acumulación de hielo (10) se produce en las paredes del vaso refrigerante.

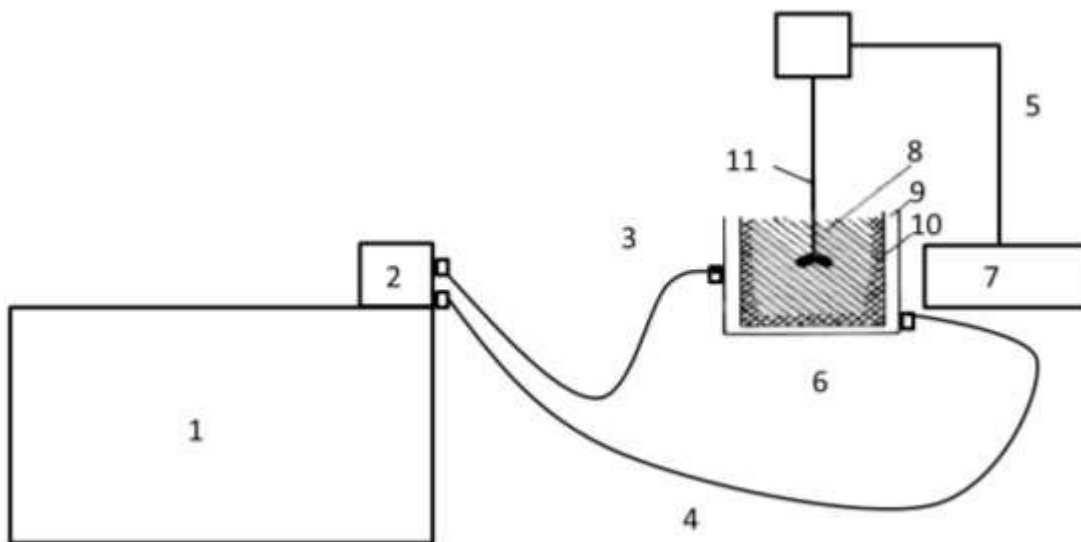


Figura 12. Esquema del equipo de crioconcentración.

En la Figura 13, se muestra el equipo real de funcionamiento antes de empezar a realizar los ensayos.

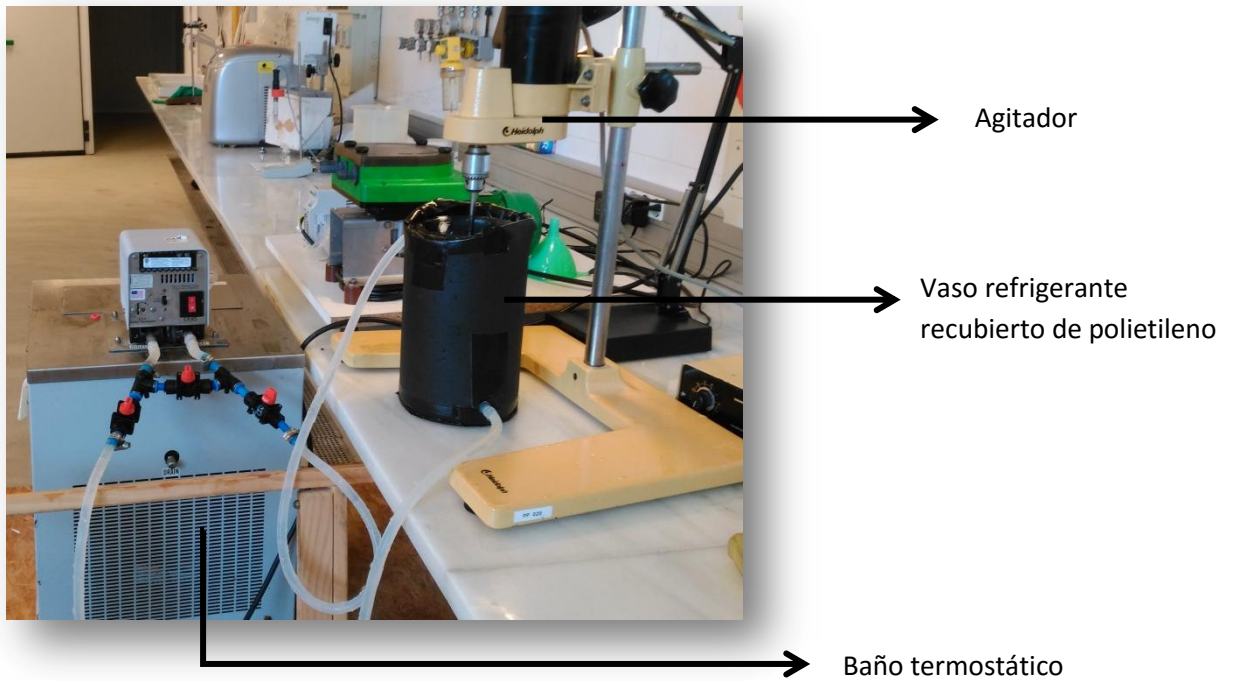


Figura 13. Equipo de crioconcentración

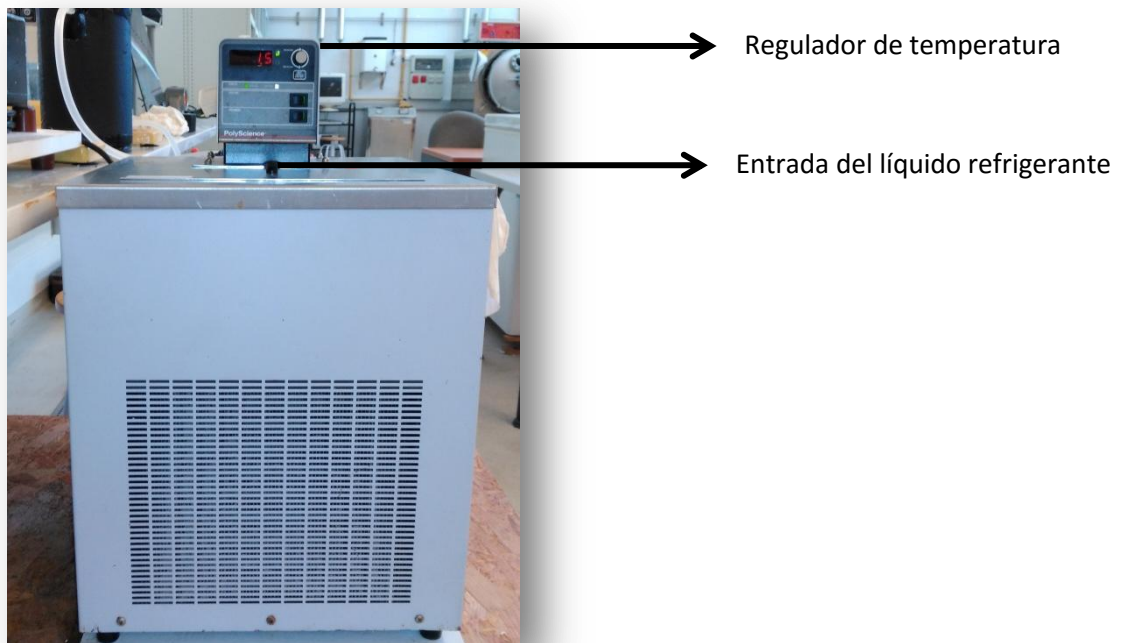


Figura 14. Vista frontal del baño termostático

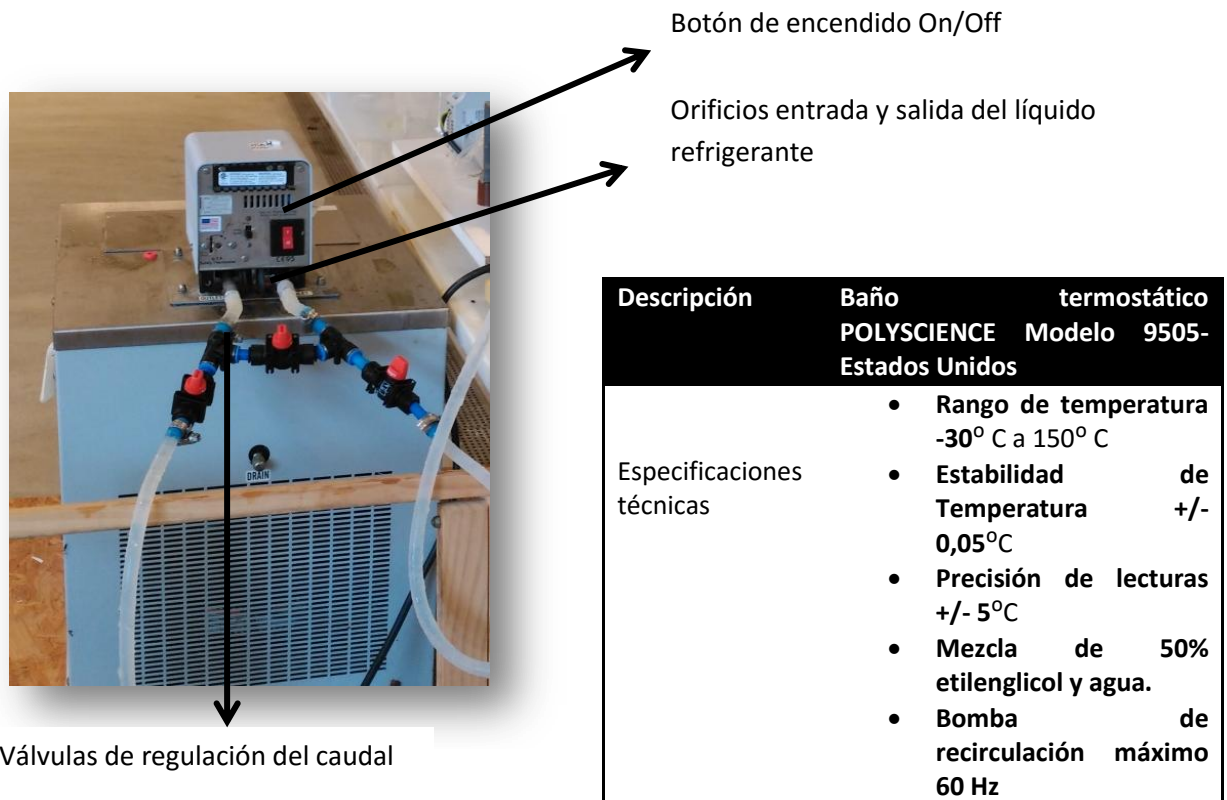


Figura 15. Vista trasera del baño termostático

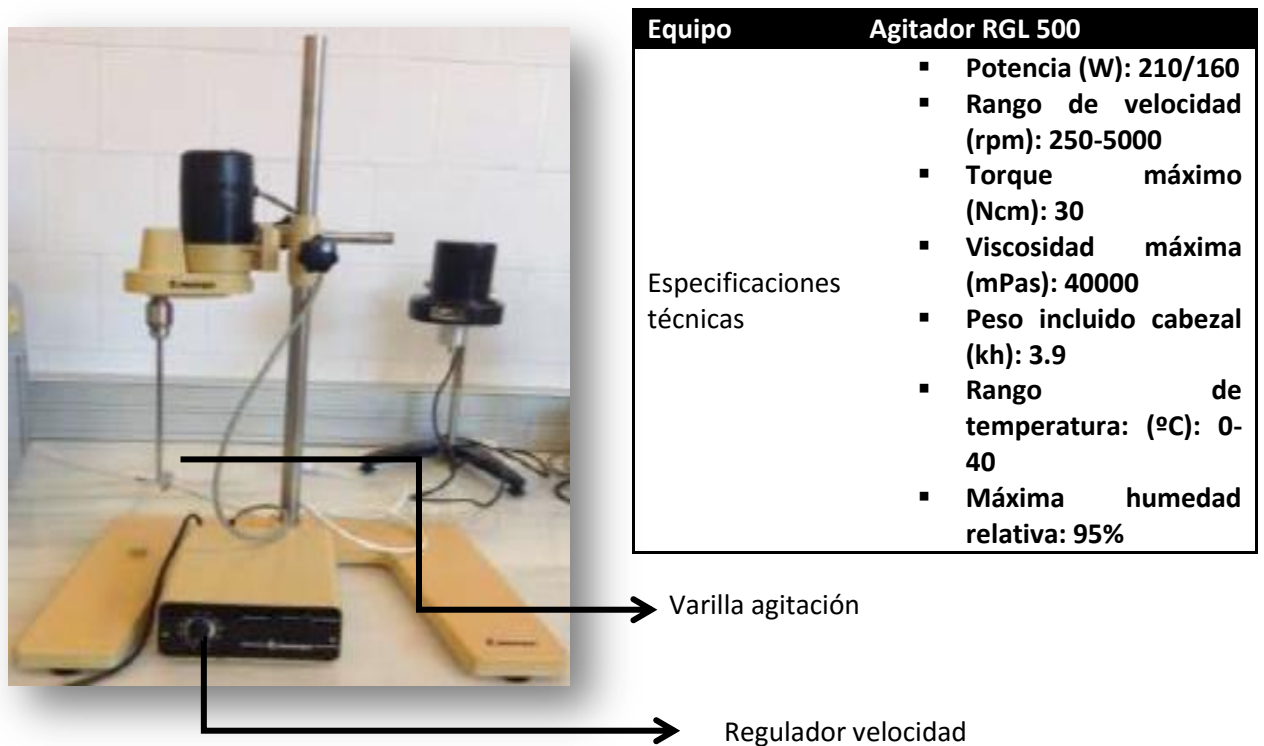


Figura 16. Agitador.



Equipo	Vaso encamisado VidraFOC
Especificaciones Técnicas	<ul style="list-style-type: none">Profundidad (mm) 230Diámetro exterior (mm): 135Diámetro interior (mm): 115

Figura 17. Vaso refrigerante.

Otros materiales utilizados:

- Datalogger



Equipo	Datalogger testo 965
Especificaciones técnicas	<ul style="list-style-type: none">Sensor: Pares thermo tipo K, T y JNúmero de canales: 2Parámetro: °C/°F/KRango de medición: -100 ≈ 1000°CExactitud: ±0,1 °C

→ Sensor pares thermo (sonda)

Figura 18. Datalogger.

- **Refractómetro.**



Equipo	Refractómetro digital Modelo DBX-55A
--------	--------------------------------------

Especificaciones técnicas	▪ Rango de medida: 0,0~55,0%
---------------------------	------------------------------

▪ Consumo: 10 VA

▪ Exactitud: 0.1 Brix \pm 0,1%

▪ Temperaturas: 5 \approx 40° C

▪ Volumen de muestra: < 0,3ml

▪ Dimensiones: 12x27x9 cm

▪ Peso: 2 kg

▪ Fabricante : ATAGO (JAPÓN)

Figura 19. Refractómetro

- **Tacómetro**



Equipo	Tacómetro digital Modelo PCE-DT62.
--------	------------------------------------

Especificaciones técnicas	▪ Precisión (0,05% + 1 dígito)
---------------------------	--------------------------------

▪ Rango test RPM 2- 99,999

▪ Resolución 0,1 RPM

▪ Distancia 50 mm – 500 mm

▪ Consumo de energía 45mA

▪ Temperatura 0°C- 50°C

▪ Dimensiones 160x58x39

▪ Peso 151 g

Figura 20. Tacómetro digital PCE-DT62.



Equipo	Balanza de precisión Modelo: KB 1200-2N KERN D-72336
Especificaciones técnicas	<ul style="list-style-type: none">▪ Peso máximo: 1210g▪ D = 0,01g▪ Dc: 9V▪ Fabricante: KERN (ALEMANIA)

Figura 21. Balanza de precisión KB 1200 2N

- Recipiente de plástico
- Cronómetro
- Filtro de tela
- Colador metálico
- Pala de metal
- Pipeta Pasteur de vidrio
- Polietileno (aislante térmico)
- Poliestireno extruido
- Probeta 100 ml
- Agua destilada
- Sacarosa (Azúcar blanca común (Azucarera Española) para las disoluciones patrón (15,25 y 35 ° Brix)

3.3 Diseño experimental

Se utilizó un diseño central compuesto (CCD). Se parte de un trabajo final de grado de Ojeda (2014), de donde se toman los mismos niveles bajo y alto para los factores temperatura, velocidad de giro y concentración inicial. A partir del experimento desarrollado por él, se amplía con puntos centrales y un grupo de puntos axiales $\alpha=1$ (puntos axiales sobre las caras del cubo, también denominados puntos de estrella) que permiten estimar la curvatura. Este diseño consiste en un factorial 2^k , donde k es el número de factores analizados, en nuestro caso 3, 6 puntos centrales y 6 puntos en estrella, como muestra en la Figura 22 de manera esquemática.

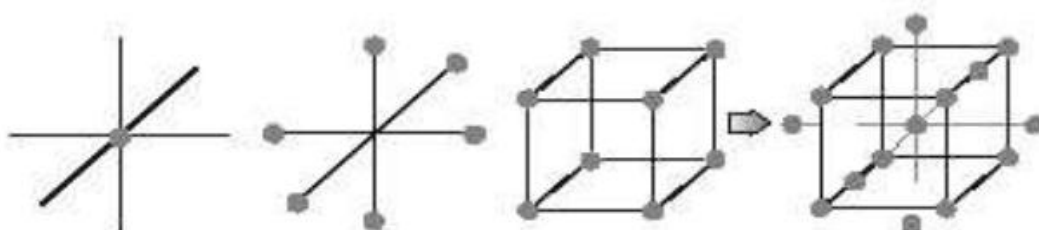


Figura 22. Diseño compuesto central (DCC) para tres factores

Fuente: Myers & Montgomery, 2016

En la Tabla 6, podemos ver el valor de los factores a los tres niveles estudiados, donde los valores para los niveles bajo (-1) y alto (1) se tomaron del experimento desarrollado por Ojeda (2014) y el nivel intermedio (0), es el punto central del Diseño Central Compuesto (CCD).

Tabla 6. Valor de los factores a los tres niveles estudiados.

Factores	-1	0	1
Concentración (ºBrix)	15	25	35
Temperatura (ºC)	-20	-15	-10
Velocidad (rpm)	500	1000	1500

El modelo seleccionado, responde a la siguiente ecuación (3-2):

$$E(Y) = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (3-2)$$

Donde $E(Y)$ es el valor de la respuesta esperada, β_0 , β_i , β_{ij} parámetros del modelo, X_i y X_j son los factores estudiados y k es el nº de factores analizados.

En la tabla 7, podemos ver la combinación de factores, según el diseño compuesto central. Se hicieron 3 repeticiones de cada combinación, obteniendo un total de 60 ensayos.

Tabla 7. Diseño factorial compuesto para tres factores.

Concentración (°Brix)	Temperatura (°C)	Velocidad (rpm)							
-1	-1	-1	}						
1	-1	-1		Factorial					
-1	1	-1			}				
1	1	-1				}			
-1	-1	1					}		
1	-1	1						}	
-1	1	1							}
1	1	1							
0	1	0	}						
-1	0	0		Axial					
0	0	-1			}				
0	0	1				}			
1	0	0					}		
0	-1	0	}						
0	0	0		}					
0	0	0			Central				
0	0	0				}			
0	0	0					}		
0	0	0	}						
0	0	0		}					

De acuerdo con la experiencia previa en ensayos realizados en estudios de crioconcentración progresiva (Ojeda, 2014), se fijó la duración de los ensayos en 75 minutos. Los parámetros de trabajo (temperatura de la solución y concentración) se midieron al inicio y al final de cada ensayo.

3.4 Parámetros estudiados

Los parámetros estudiados fueron el índice de concentración, el coeficiente medio de distribución y el consumo energético, los cuales son descritos a continuación.

- **Índice de concentración (IC)**

Se define como relación entre la concentración de sólidos del líquido al final del ensayo (C_{sf}) y la concentración de sólidos en la solución inicial (C_{si}). Se define por la siguiente ecuación (3-3).

$$IC = \frac{C_{sf}}{C_{si}} \quad (3-3)$$

- **Coeficiente medio de distribución \bar{K}**

Es una medida de la cantidad de soluto que está ocluido en el hielo (C_{hf}). Varía entre 0 y 1, donde 0 significa la obtención de hielo puro y 1 que no hay concentración. Se define por la siguiente ecuación (3-4)

$$\bar{K} = \frac{C_{hf}}{C_{sf}} \quad (3-4)$$

- **Consumo energético (CE)**

El objetivo es obtener un menor consumo energético, así disminuye el coste de la crioconcentración. Se hacen medidas del consumo antes de empezar y justo al terminar el proceso. Se define por la siguiente ecuación (3-5).

$$CE = \frac{CE_f - CE_i}{Kg \text{ hielo puro formado}} \quad (3-5)$$



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Concentración final obtenida

Se han obtenido concentraciones finales que varían desde 24 °Brix, obtenida a partir de una solución de 15 °Brix, una temperatura de -10 °C y velocidad de giro de 500 rpm hasta 52,3 °Brix, obtenida a partir de una solución de 35 °Brix, una temperatura de -20 °C y velocidad de giro de 1500 rpm.

Ojeda (2014), ha realizado ensayos similares, sin empleo del cristal semilla, en los que ha concentrado soluciones de sacarosa hasta los 53 °Brix partiendo de una concentración inicial de 35°Brix, velocidad de giro de 2100 rpm y temperatura de -20°C, en un tiempo de 90 minutos. De igual forma que en ese trabajo, en nuestros ensayos las concentraciones más elevadas se logran con una velocidad de agitación alta, una temperatura menor y partiendo de concentraciones iniciales más elevadas, si bien empleando sólo un tiempo de 75 minutos. Esto sugiere que la cinética del proceso y el consumo energético son más favorables, debido probablemente al empleo de la técnica del cristal semilla.

Dentro del análisis estadístico los resultados obtenidos se muestran a continuación:

4.2 Efectos de los factores sobre los parámetros de trabajo

4.2.1 Coeficiente medio de distribución \bar{K}

Después de haber aplicado la metodología de superficie de respuesta, tomando como respuesta el coeficiente medio de distribución (\bar{K}), se observa (Tabla 8) que todos los efectos individuales son significativos (p -valor < 0.05). En cambio el término cuadrático, Concentración y Temperatura no son significativos. En la interacción doble, también podemos ver que Temperatura x Concentración, no tiene efecto significativo. El modelo obtenido es significativo (p -valor < 0.05), con un coeficiente de determinación (R-cuad.) ajustado igual al 97.53%.

Tabla 8. Efectos de los parámetros de trabajo sobre el coeficiente medio de distribución.

Lineal	P-valor
Temperatura (°C)	0.011
Concentración (Brix)	0.000
Velocidad (rpm)	0.000
Cuadrado	
Temperatura x Temperatura	0.055
Concentración x concentración	0.116
Velocidad x Velocidad	0.000
Interacción 2 factores	
Temperatura x Concentración	0.853
Temperatura x velocidad	0.020
Concentración x velocidad	0.000

A pesar del buen ajuste del modelo obtenido, a continuación aplicamos el método de selección de variables, para ver si podemos obtener un mejor modelo, prescindiendo de algunos términos (o bien: un mejor modelo, que no incluya todos los términos). Minitab cuenta con tres opciones para la selección de variables, selección hacia delante, eliminación hacia atrás y paso a paso. En nuestro caso utilizamos el método de selección de variables paso a paso, disponible en el menú de Superficie de Respuesta de Minitab 17, que hace una selección de términos escalonada utilizando una $\alpha=0,15$. Éste método, comparado con los otros dos es el que mejores resultados a dado.

Con este método, mejoramos la bondad de ajuste del modelo y la R^2 ajustada, que tiene un valor de 97,57%, esto quiere decir que el modelo explica un 97,57% la variable respuesta. Se mejora muy levemente pero se ha reducido el número de términos del modelo.



A continuación podemos ver la ecuación antes (4-1) y después (4-2) del uso del método de selección.

$$\begin{aligned}
 CMD(\bar{K}) = & 0,1719 - 0,01977 T + 0,01702 Csi - 0,000352 \omega - 0,000478 T \cdot T - \\
 & 0,000097 Csi \cdot Csi + 0,000000 \omega \cdot \omega + 0,000013 T \cdot Csi + 0,000003 T \cdot \omega \\
 & + 0,000003 Csi \cdot \omega
 \end{aligned}
 \quad (4-1)$$

$$\begin{aligned}
 CMD(\bar{K}) = & 0,1769 - 0,01944 T + 0,01682 Csi - 0,000352 \omega - 0,000478 T \cdot T - \\
 & 0,000097 Csi \cdot Csi + 0,000000 \omega \cdot \omega + 0,000003 T \cdot \omega + 0,000003 Csi \cdot \omega
 \end{aligned}
 \quad (4-2)$$

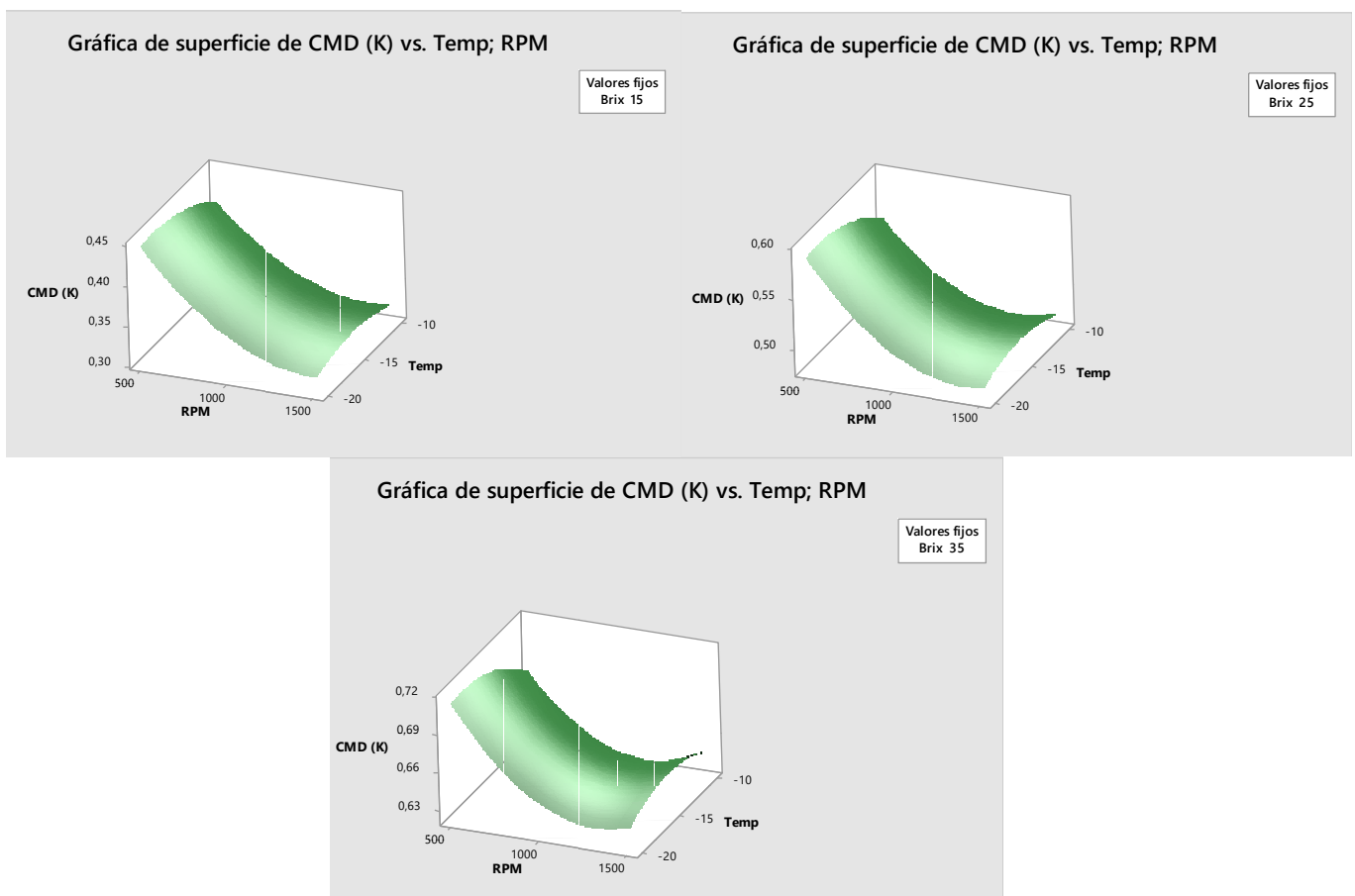


Figura 23. Gráficas de superficie del coeficiente medio de distribución (\bar{K}) en función de Temperatura y velocidad de giro, para los tres niveles de concentración inicial.

En la figura 23 podemos ver representado el coeficiente medio de distribución \bar{K} en función de los factores temperatura y velocidad (RPM), a 3 niveles diferentes de concentración (15, 25, 35 °Brix).

\bar{K} es una medida de la cantidad de solutos ocluidos en el hielo. En las gráficas anteriores podemos ver que en ensayos con una menor concentración, K también presenta un menor valor (de 0,30 a 0,45), por el contrario, en ensayos con la concentración más elevada, \bar{K} aumenta considerablemente (de 0,63 a 0,72). Para una mejor crioconcentración, nos interesa tener la mínima cantidad de solutos en el hielo final, por lo tanto un valor de \bar{K} , bajo.

A partir de los resultados obtenidos se puede orientar a que existe una relación entre la concentración de partida y la retención de solutos en el hielo, debido a que a medida que incrementa la concentración, el parámetro \bar{K} es mayor. Estos resultados se corresponden con los estudios realizados por Chen & Chen (2000), donde se observó que el factor que más influye en los resultados de la concentración de solutos en el hielo final era la concentración del fluido de partida.

Una técnica utilizada para ayudar a visualizar la forma que puede tener una superficie de respuesta tridimensional consiste en representar la gráfica de contornos de la superficie.



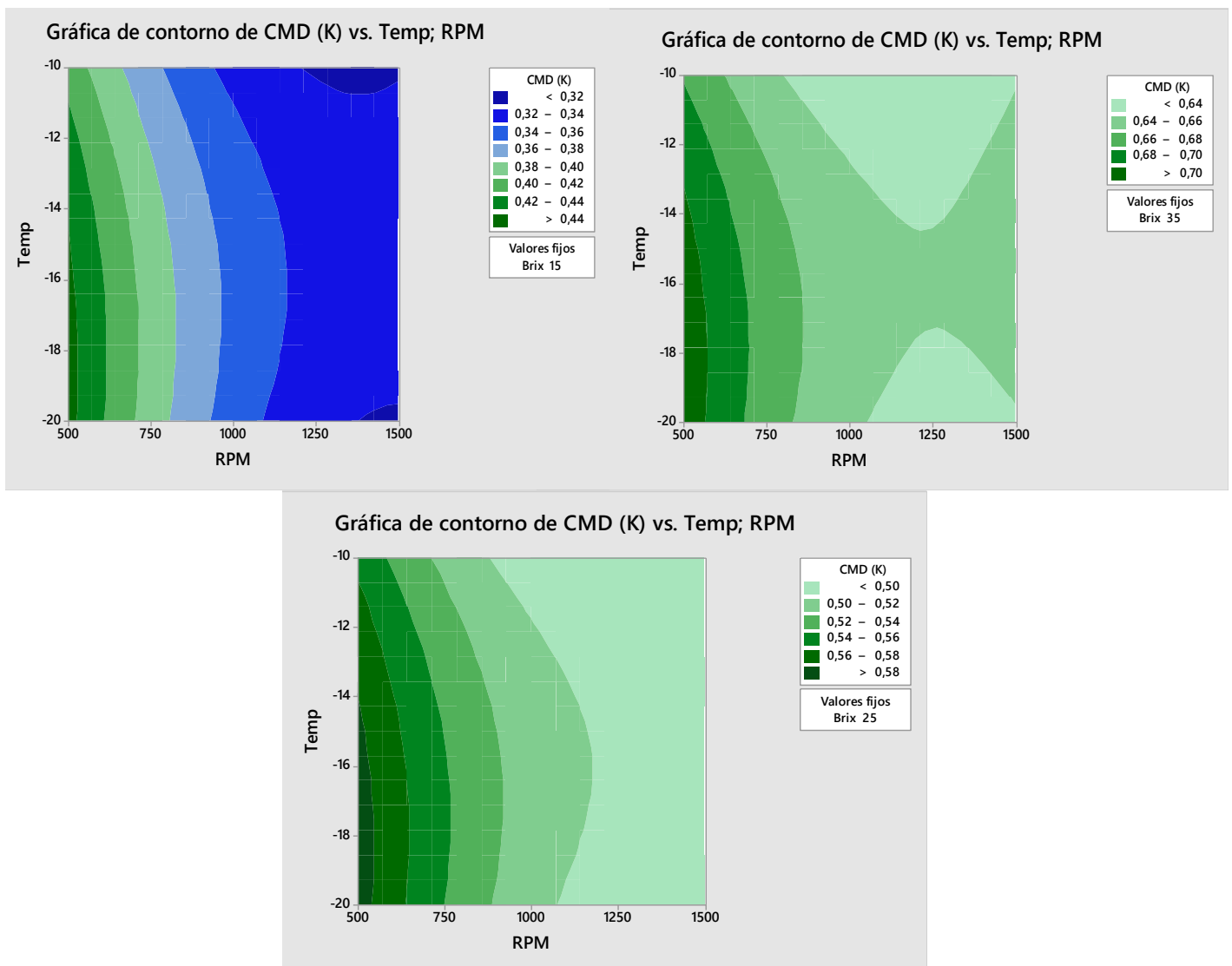


Figura 24. Gráficas de contorno del coeficiente medio de distribución (\bar{K}).

Con la figura 24 podemos corroborar, que \bar{K} disminuye cuando aumenta la temperatura y la velocidad. Y a partir de los gráficos de contorno, \bar{K} valores más bajos (< 0,32) a menor concentración.

Con la ayuda de de la herramienta, Optimizador de respuestas de Minitab, obtenemos el valor más bajo de \bar{K} , 0,32, a partir de una solución de 15 grados Brix, temperatura de -10 °C y velocidad de giro de 1378 rpm.

4.2.2 Índice de concentración (IC)

Tomando como variable respuesta el índice de concentración, se observa (Tabla 9) que todos los efectos individuales son significativos (p -valor < 0.05). En cambio el término cuadrático, Temperatura no es significativo. El modelo obtenido es significativo (p -valor < 0.05), con un coeficiente de determinación (R-cuad.) ajustado igual al 96,72 %.

Tabla 9. Efectos de los parámetros de trabajo sobre el índice de concentración (IC).

Lineal	P- valor
Temperatura (°C)	0,000
Concentración (Brix)	0,000
Velocidad (rpm)	0,000
Cuadrado	
Temperatura x Temperatura	0,329
Concentración x concentración	0,000
Velocidad x Velocidad	0,033
Interacción 2 factores	
Temperatura x Concentración	0,000
Temperatura x velocidad	0,000
Concentración x velocidad	0,000

A pesar del buen ajuste del modelo obtenido, a continuación aplicamos el método de selección de variables paso a paso, para ver si podemos obtener un modelo más simple, prescindiendo de algunos términos. No se mejora el ajuste del modelo, pero eliminamos el término cuadrático de Temperatura (4-3), quedando como resultado la siguiente ecuación (4-4)

$$\begin{aligned}
 IC = & 0,804 - 0,1160 T - 0,0239 Csi + 0,000668 \omega - 0,000909 T \cdot T \\
 & + 0,001040 Csi \cdot Csi - 0,000000 \omega \cdot \omega + 0,003063 T \cdot Csi \quad (4-3) \\
 & - 0,000034 T \cdot \omega - 0,000021 Csi \cdot \omega
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 IC = & 0,919 - 0,08871 T - 0,0196 Csi + 0,000736 \omega + 0,000955 Csi \cdot Csi \\
 & - 0,000000 \omega \cdot \omega + 0,003063 T \cdot Csi - 0,000034 T \cdot \omega \quad (4-4) \\
 & - 0,000021 Csi \cdot \omega
 \end{aligned}$$



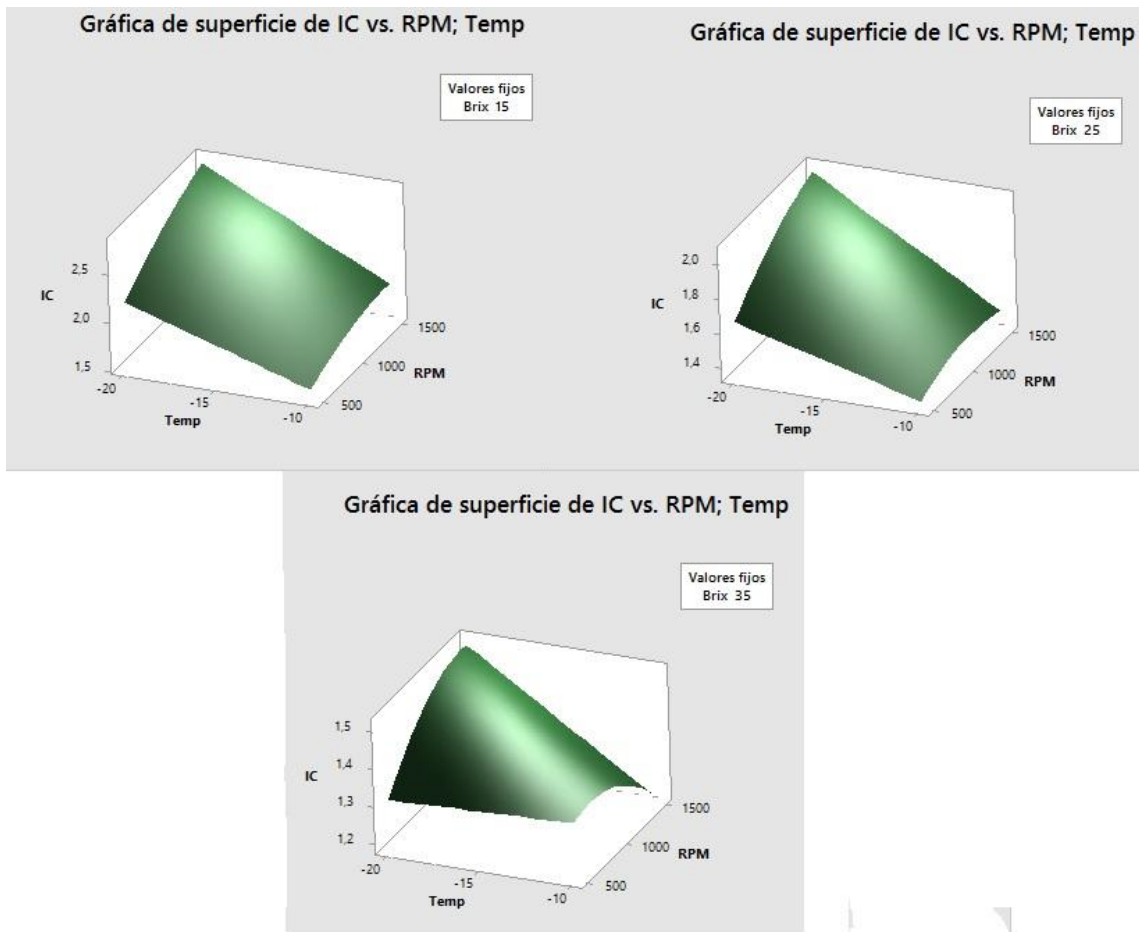


Figura 25. Gráficas de superficie del índice de concentración.

Como podemos ver en la Figura 25, obtenemos unas gráficas tipo teja o sábana, dónde los valores más altos del índice de concentración se obtienen a temperaturas bajas y alta velocidad de agitación. Si comparamos entre las tres gráficas a diferentes concentraciones, podemos ver que se obtienen valores más elevados de IC a bajas concentraciones (IC >2,5).

Se obtienen resultados más elevados partiendo de concentraciones iniciales bajas. Esto guarda relación debido a que si existe menor concentración inicial, más fácil le resulta al agua difundir sus moléculas y formar cristales, ya que a medida que la crioconcentración avanza aumenta la viscosidad. Esto indicaría que el sistema de crioconcentración progresiva es más eficiente o se comporta mejor en bajas concentraciones de solutos.

En la Figura 26, podemos corroborar que IC aumenta a altas velocidades de agitación, bajas temperaturas y baja concentración inicial.

El IC más alto obtenido es de 2,81, a partir de una solución de 15 grados Brix, temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y velocidad de giro de 1500 rpm.

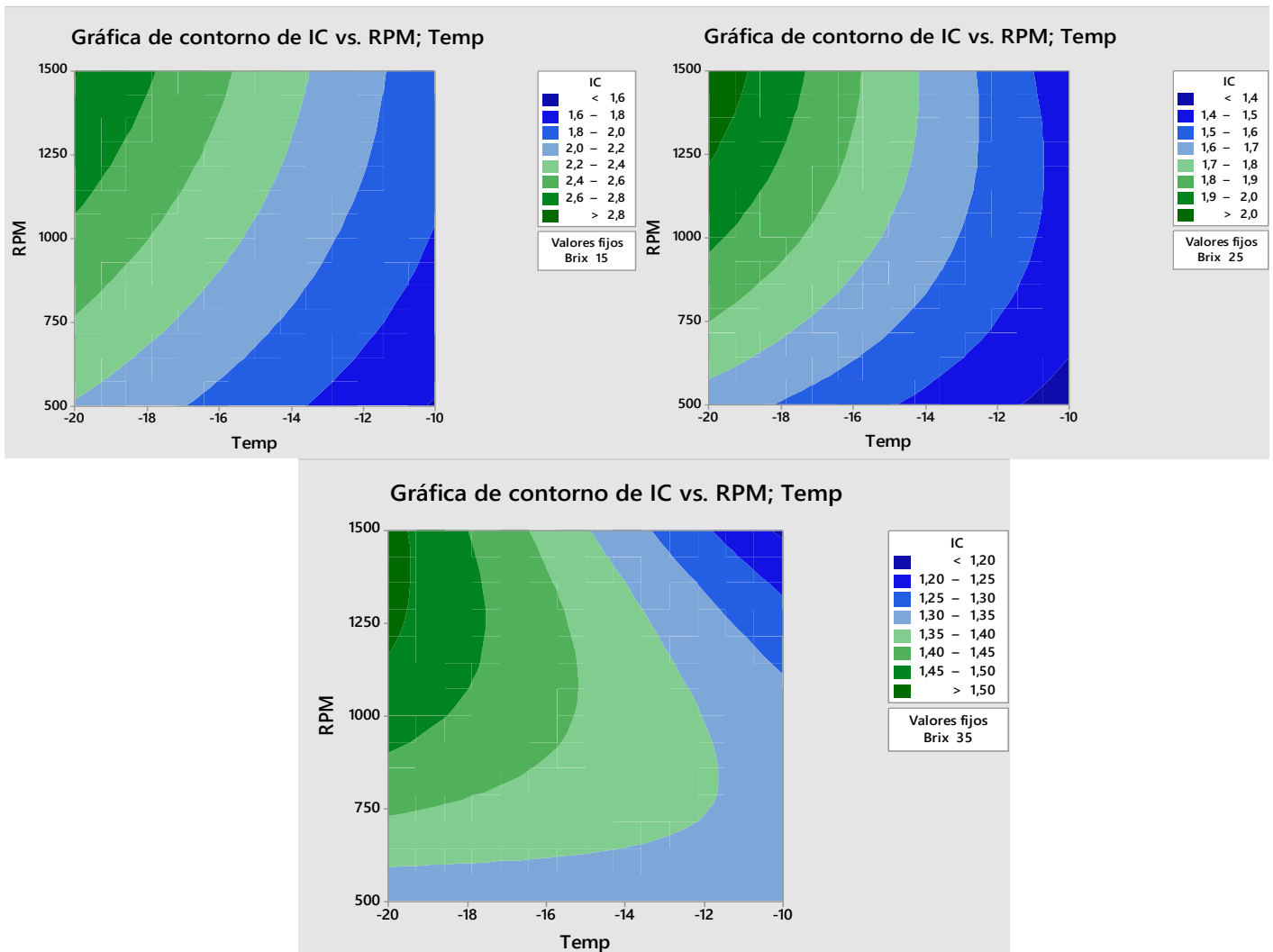


Figura 26. Gráficas de contorno del índice de concentración (IC) en función de Temp y RPM, para los tres niveles de concentración inicial.

4.2.3 Consumo energético

Tomando como respuesta el consumo energético (CE), se observa (Tabla 10) que la velocidad de agitación no es significativa (p -valor > 0.05). En la interacción doble, también podemos ver que ninguna interacción es significativa. El modelo obtenido es significativo (p -valor < 0.05), con un coeficiente de determinación (R-cuad.) ajustado igual al 66,18%, que a diferencia del coeficiente medio de distribución y el índice de concentración, es más bajo.

A continuación aplicamos el método de selección de variables, para ver si podemos obtener un mejor modelo, que no incluya todos los términos. Utilizamos el método de selección de variables paso a paso, disponible en el menú de Superficie de Respuesta de Minitab 17, que hace una selección de términos escalonada utilizando una $\alpha=0,15$.

Con este método, no mejoramos la bondad de ajuste del modelo y la R^2 ajustada pero simplificamos la ecuación del modelo (4-5). Han desaparecido los términos Csi , ω , $\omega \cdot \omega$, $T \cdot Csi$, $T \cdot \omega$, $Csi \cdot \omega$ (4-6).

$$CE = 1,559 + 0,1008 T - 0,0179 Csi - 0,000125 \omega + 0,00313 T \cdot T + 0,000684 Csi \cdot Csi + 0,000000 \omega \cdot \omega + 0,000333 T \cdot Csi + 0,000000 T \cdot \omega + 0,000002 Csi \cdot \omega \quad (4-5)$$

$$CE = 1,711 + 0,1165 T - 0,0240 Csi + 0,00336 T \cdot T + 0,000742 Csi \cdot Cs \quad (4-6)$$

Tabla 10. Efectos de los parámetros de trabajo sobre el consumo energético (CE).

Lineal	P- valor
Temperatura (°C)	0,000
Concentración (Brix)	0,000
Velocidad (rpm)	0,253
Cuadrado	
Temperatura x Temperatura	0,017
Concentración x concentración	0,035
Velocidad x Velocidad	0,627
Interacción 2 factores	
Temperatura x Concentración	0,373
Temperatura x velocidad	0,958
Concentración x velocidad	0,627

Puesto que, la velocidad de agitación no es significativa y el modelo ha quedado simplificado a dos factores (Concentración y Temperatura), representamos la superficie sólo con estos dos factores (Figura 27 y 28).

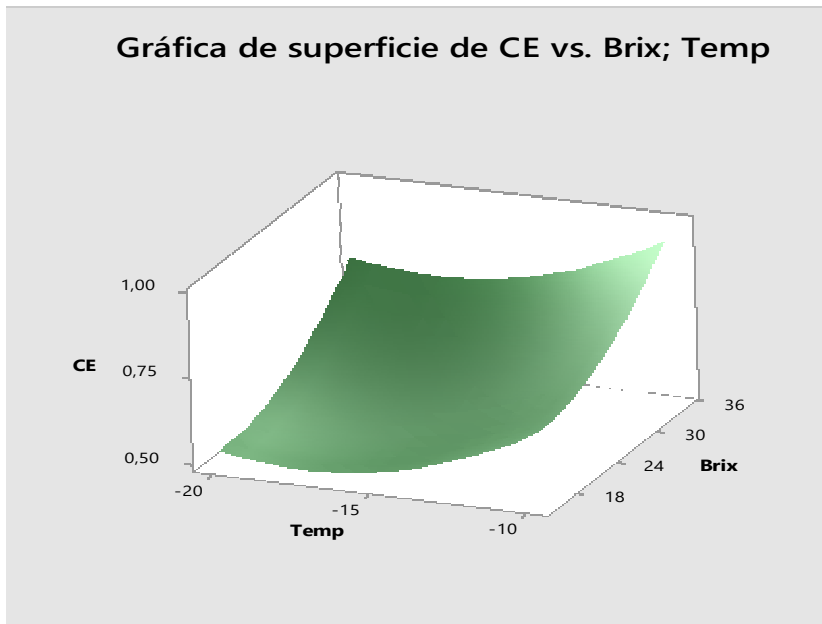


Figura 27. Gráfica de superficie del consumo energético en función de temperatura y concentración.

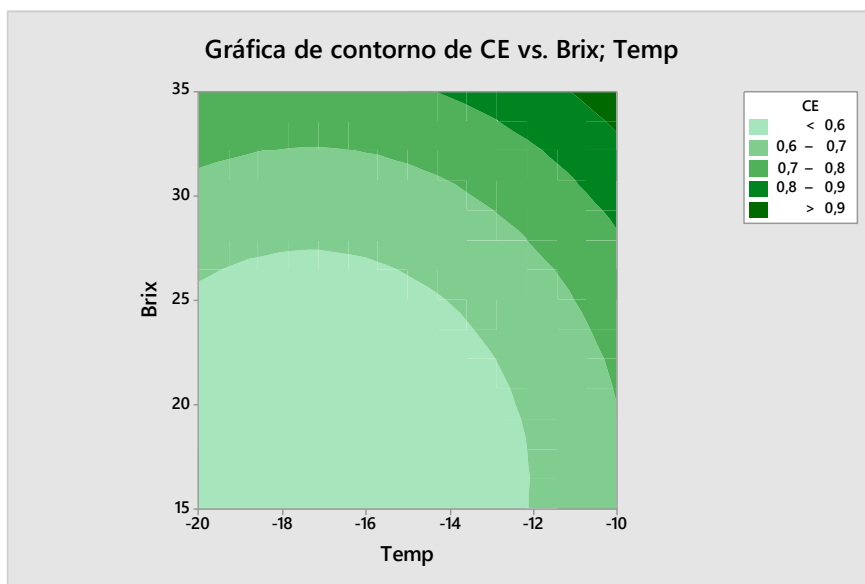


Figura 28. Gráfica de contorno del consumo energético (CE) en función de temperatura y concentración.

Como podemos ver en la Figura 27 y corroboramos con la Figura 28, obtenemos un mayor consumo energético a temperaturas altas y mayor concentración. El valor más bajo de CE obtenido es de 0,5, a una temperatura de -17 y una concentración de 16 grados Brix.

4.3 Optimización de los parámetros de trabajo

La optimización de respuestas ayuda a identificar los valores de configuración de las variables (Temperatura, velocidad, concentración) que, en combinación, optimizan una respuesta individual o un conjunto de respuestas (consumo energético, índice de concentración y coeficiente medio de distribución).

Los resultados del análisis estadístico y con la ayuda de de la herramienta, Optimizador de respuestas de Minitab, permiten llegar a las siguientes orientaciones para optimizar el proceso en base a los requerimientos necesarios:

Bajo estas 3 condiciones de trabajo (Temperatura, concentración inicial del fluido y la velocidad de giro), se obtiene un resultado óptimo del proceso si se trabaja con una velocidad de 500 rpm, una temperatura de -20°C y partiendo de una concentración inicial de 15° Brix. El resultado final es un consumo energético de 0,53 kWh/kg hielo puro, un índice de concentración de 2,81 y un coeficiente medio de distribución de 0,32.

A diferencia de los óptimos descritos en apartados anteriores, ésta optimización que hace Minitab, es una combinación de los tres parámetros a la vez, para obtener un menor consumo, menor coeficiente medio de distribución (\bar{K}) y un mayor índice de concentración.

4.4 Discusión general

La máxima concentración alcanzada en los ensayos es de 52,3 °Brix. Los resultados obtenidos son comparables a los de Miyawaki (2005), que en un sistema tubular ha concentrado soluciones de sacarosa hasta el 54,8 % p/p, partiendo de una concentración inicial de 41,4 % p/p. Por tanto en ambos casos se consigue alcanzar concentraciones cercanas al punto eutéctico de la sacarosa (entre 54 y 62,4 % p/p según diferentes estudios), que indica el límite de los sistemas de concentración.

Ojeda (2014), ha realizado ensayos similares en los que ha concentrado soluciones de sacarosa hasta los 53 °Brix partiendo de una concentración inicial de 35°Brix, velocidad de giro de 2100 rpm y temperatura de -20°C, en un tiempo de 90 minutos. Podemos decir que se han obtenido resultados similares pero en un tiempo reducido de 75 minutos. Esta mejora, se cree que es debida al uso de la técnica del cristal semilla.

Flesland (1995) realiza ensayos de crioconcentración de soluciones de sacarosa en un equipo experimental en placa, a concentraciones de solutos entre 5 y 40 % p/p. Dichos ensayos ponen de manifiesto que a mayor concentración de solutos, el coeficiente de distribución medio (\bar{K}) aumenta. Según este autor este incremento en \bar{K} es debido a que a mayor concentración la transferencia de masa de la sacarosa se reduce y puede ser incorporada al hielo con más facilidad que a concentraciones más bajas. Sugiere el autor que los resultados obtenidos pueden mejorarse (disminuir \bar{K}) mediante un incremento de la agitación del fluido sobre la placa o reduciendo la velocidad de crecimiento de hielo sobre la placa.



En el dispositivo en placa de Chen & Chen (2000) ensaya con soluciones de sacarosa a concentraciones entre 1-30 % p/p. Su variable respuesta es el coeficiente de distribución medio (\bar{K}), en función de la concentración inicial de la solución, la velocidad de crecimiento de hielo y la velocidad del fluido sobre la placa. Dicho trabajo muestra que el factor determinante sobre el valor de \bar{K} es la concentración inicial de la solución, mientras que la velocidad de formación de hielo y la velocidad media del fluido sobre la placa tienen una importancia menor. De igual modo muestra que a igualdad de velocidad de crecimiento de hielo y de fluido sobre la placa, el valor de \bar{K} aumenta con la concentración, comportamiento similar al observado en el presente trabajo. Dicho estudio sugiere que una disminución de la viscosidad debido a la disminución de la concentración de la solución, puede incrementar el coeficiente de transferencia de masa y facilitar que los solutos salgan de la interfase hielo-solución, evitando que sean atrapados por el hielo, reduciendo de esta forma el valor de \bar{K} .

Ruiz (2009) estudia la crioconcentración progresiva de soluciones de sacarosa en un diseño similar al de Miyawaki (2001). Concluyen que las variables que más influyen en \bar{K} son la concentración inicial y la velocidad de agitación.

Estudios más recientes de crioconcentración progresiva llevados a cabo por Jusoh et al. (2013) en un equipo similar al descrito por Miyawaki et al. (2005) con soluciones de glucosa indican que los factores determinantes sobre el valor de \bar{K} son por este orden: caudal de la solución, concentración inicial y temperatura del refrigerante.

Gunathilake et al.(2013) realizan ensayos con la técnica de cristal semilla en un equipo de crioconcentración progresiva cilíndrico con soluciones de sacarosa a concentraciones entre 3-30 % p/p y obtienen índices de concentración de 2,9. Este valor es similar al obtenido en nuestros ensayos, que es de 2,81, si bien Gunathilake et al. (2013), obtiene ese índice de concentración a partir de una solución del 3% p/p a diferencia del índice de concentración obtenido en este estudio, que se obtuvo a partir de una solución de 15° Brix.

El mínimo consumo energético obtenido es de 0,5 kWh/ kg de hielo puro. Los valores obtenidos son comparables con los de Williams et al. (2013) y Pazmiño (2016) que reportan un consumo energético de 0,45 y 0,40 kWh/kg hielo respectivamente, en ensayos de desalinización.

Según la oficina de Eficiencia Energética y Energía Renovable (2014), en máquinas de fabricación de hielo (capacidad 45000 kg/año) oscilan entre 0,15 kWh/ kg de hielo formado, las más eficientes, a 0,21 kWh/ kg de hielo formado, las menos eficientes. Estos datos sólo tienen en cuenta el consumo energético para enfriar, en nuestro caso el consumo energético total incluye el del sistema frigorífico y del equipo de agitación.

El equipo utilizado para crioconcentrar, es un baño termostático a pequeña escala y se estima un COP (*coefficient of performance*) de 2 aproximadamente. Equipos empleados a escala piloto y comercial tienen un COP muy superior al indicado. Una manera de mejorar el COP y por tanto el ahorro de energía, consiste en reducir la diferencia entre la temperatura de condensación y evaporación del refrigerante (Aider y de Halleux, 2009). Rodríguez, et al. (2011) reportan un consumo de energía específico de 23,33 kWh/1.000 kg de hielo en un crioconcentrador de placas al tratar extracto de café y jugo de naranja, con un COP de 8. Estudios recientes en China (Ling et al. 2012) mostraron un consumo específico de energía alrededor de 21,3 kWh/1.000 kg de hielo en la crioconcentración de aguas residuales. Rane et al. (2011) proponen un sistema de desalinización con una bomba de calor con un COP entre 8-12 y un consumo de energía entre 9 y 11 kWh/m³ de agua producida.

Según datos de Van Mil et al. (1990) el consumo de energía específica de una planta de crioconcentración en suspensión de una sola etapa, fue de 227 kWh/1000 kg de agua eliminada; para una planta de cinco etapas, el consumo se reduce hasta 60 kWh/1000 kg de agua eliminada. Estos datos muestran que el uso de plantas de varias etapas operado reduce los requerimientos de energía considerablemente. Esto sugiere que el diseño de un sistema en etapas ayudaría a mejorar los resultados de consumo energético obtenidos en este trabajo.



Conclusiones

En consecuencia del estudio de la crioconcentración progresiva de soluciones de sacarosa, podemos decir que:

- Se ha podido verificar que los factores analizados (concentración inicial, temperatura refrigerante y velocidad de agitación) influyen significativamente sobre el resultado final de la crioconcentración
- La máxima concentración (52,3 grados Brix) obtenida en la crioconcentración se logra partiendo de una concentración inicial de 35 grados Brix, velocidad de giro de 1500 rpm y temperatura de -20°C. Este resultado está muy próximo al punto eutéctico de la solución de sacarosa que es el límite de ésta técnica.
- Según la metodología de superficie de respuesta (RSM) el valor óptimo (mayor índice de concentración) se podría obtener mediante una concentración inicial de 15°Brix, velocidad de giro de 1500 rpm y una temperatura de -20°C.
- El menor coeficiente medio de distribución K , se podría obtener mediante una concentración inicial de 15 °Brix, velocidad de giro de 1500 rpm y una temperatura de -20 °C
- El menor consumo energético se podría obtener a una concentración de 25 ° Brix y una temperatura de -15 °C; la velocidad de agitación no influye en el consumo energético.
- Para una optimización global donde podamos obtener una \bar{K} baja, consumo bajo y índice de concentración alto, hemos de trabajar en las siguientes condiciones: 15 ° Brix, -20°C y 1500 rpm.
- El cristal semilla favorece la formación cristales de hielo sobre la placa del crioconcentrador, mejora la cinética de concentración y reduce el consumo energético.

Bibliografía

- [1] Aider, M., de Halleux, D., 2009. Cryoconcentration technology in the bio-food industry: Principles and applications. *LWT - Food Science and Technology*, 42(3), 679-685.
- [2] Akyurt, M., Zaki, G., & Habeebullah, B. (2002). Freezing phenomena in ice – wáter systems. *Energy Conversion and Management*, 43, 1773–1789.
- [3] Álvarez, A. (2011) Comparativa técnica, energética y económica de tres operaciones de concentración en la industria alimentaria : La evaporación, la tecnología de membranas y la crioconcentración. Trabajo final de máster. Universidad Politécnica de Cataluña
- [4] Auleda et al. (2008). *Modelo para la predicción de puntos de congelación de zumos*. V congreso de ingeniería y tecnología de alimentos. 4-6.
- [5] Chandrasekaran, S.K., Judson King, C. (1971). Solid-liquid phase equilibria in multicomponent aqueous sugar solutions. *Journal of food science*. 36, 699-704.
- [6] Chen and, P., Dong Chen, X. (2000) *A generalized correlation of solute inclusion in ice formed from aqueous solutions and food liquids on sub-cooled surface*. The Canadian Journal of chemical engineering. 78, 312-319.
- [7] Flesland, O. (1995a). Freeze concentration by layer crystallization. *Drying Technol.* 13:1713-1739. Marcel Dekker, Inc., Nueva York.
- [8] Gunathilake, M., Shimmura, K., & Miyawaki, O. (2013). Analysis of solute distribution in ice formed in progressive freeze-concentration. *Food Science and Technology Research*, 19(3), 369-374.
- [9] Hartel, R.W. (1992). Freeze concentration. In *Handbook of food engineering*, Heldman, D.R., Lund, D.B. Marcel Dekker, Inc. New York. 373-392.
- [10] Heist, J.A. (1979). Freeze concentration, *Chemistry Engineering*, 86 (10), 72-82.
- [11] Hernández, E. (2008) *Crioconcentració de fluids alimentaris en un refredador de pel·licula descendent*. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Catalunya.



- [12] Jusoh, M., Johari, A., Ngadi, N., & Zakaria, Z. Y. (2013). Process Optimization of Effective Partition Constant in Progressive Freeze Concentration of Wastewater, 2013(October), 286-293.
- [13] Kiani H, Sun D-W. 2011. Water crystallization and its importance to freezing of foods: a review. Trends Food Sci. Technol. 22(8):407–26.
- [14] Lide, D.R., Handbook of chemistry and physics. 7a edició, 1995-1996. CRC Press.
- [15] Liu, L., Fujii, T., Hayakawa, K., & Miyawaki, O. (1998). Prevention of initial supercooling in progressive freeze-concentration. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 62(12), 2467-2469.
- [16] Miyawaki, O. (2001). *Progressive freeze-concentration: a new method for high-quality concentration of liquid food*. Food Engineering Progress. 5 (3), 190-194.
- [17] Miyawaki, O., Liu, L., Shirai, Y., Sakashita, S., Kagitani, K. (2005). Tubular ice system for scale-up of progressive freeze-concentration. Journal of Food Engineering. 69, 107-113.
- [18] Moreno, F.L. (2012) Cioconcentración en bloque de soluciones acuosas de café. Avances del Proyecto de Investigación. Doctorado en Ciencias. Universidad de la Sabana. Chía (Colombia).
- [19] Mullin, J. W. (2001b). Nucleation. In *Crystallization* (Fourth., pp. 181–215). Oxford.
- [20] Myers, R. H., Montgomery, D. C., & Anderson-Cook, C. M. (2016). *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. John Wiley & Sons.
- [21] Niro Process Technology, B.V., (2004).
- [22] Office of Energy Efficiency and Renewable Energy (16/09/2014). Energy.Gov USA. Obtenido de Office of Energy Efficiency and Renewable Energy: <http://energy.gov/eere/femp/covered-product-category-air-cooled-ice-machines>

- [23] Ojeda A. (2014) Crioconcentración progresiva en soluciones de sacarosa. Trabajo final de grado. UPC.
- [24] Orrego Alzate, C. E. (2008). Congelación. In *Congelación y Liofilización de Alimentos* (pp. 1– 43). Colombia: Orrego A.C.E.
- [25] Pazmiño (2016). Aplicación de la crioconcentración progresiva para la desalinización. Trabajo Final de Máster. UPC.
- [26] Petzold, G., & Aguilera, J. M. (2009). Ice Morphology: Fundamentals and Technological Applications in Foods. *Food Biophysics*, 4(4), 378–396. doi:10.1007/s11483-009-9136-5.
- [27] Ramteke, R.S., Singh, N.I., Rekha, M.N. and Eipeson, W.E. (1993). Review. Methods for concentration of fruit juices: a critical evaluation. *J. Food Sci. Technol.* Vol 30, núm 6, 391-402.
- [28] Rane, M.V., Padiya, Y.S., (2011) Heat pump operated freeze concentration system with tubular heat exchanger for seawater desalination, *Energy Sustain. Dev.* 15, 184–191.
- [29] Ratkje, S.K., Flesland, O. (1995). Modelling the freeze concentration process by irreversible thermodynamics. *Journal of Food Engineering.* 25, 553-567.
- [30] Raventós, M., Auleda, J.M., Hernández, E. (2007) *Concentración de soluciones de glucosa, fructosa y sacarosa en un crioconcentrador de placas.* *Journal of food engineering.* 79, 577-585.
- [31] Roos, Y. H. (1995a). Physical State and Molecular Mobility. In *Phase Transitions in Foods* (pp. 19–48). San Diego.
- [32] Ruiz, Y. (2009). Progressive freeze concentration of sucrose solutions. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Colombia.
- [33] Ruiz, Y., Sánchez, J., Auleda, J. ., Hernandez, E., & Raventós, M. , (2008). Aplicaciones de la crioconcentración en la industria agroalimentaria. Tesis doctoral.
- [34] Sánchez, J., Ruiz, Y., Auleda J.M., Hernández E., Raventós M. (2009) Review. Freeze



Concentration in the Fruit Juices Industry. *Food Science and Technology International*, 15, 303-315.

- [35] Telis, V. R. N., Telis-Romero, J., Mazzotti, H. B., & Gabas, A. L. (2007). Viscosity of aqueous carbohydrate solutions at different temperatures and concentrations. *International Journal of Food Properties*, 185-195.
- [36] Thijssen, H. A. C., (1986) The economics and potentials of freeze concentration for fruit juices. International Federation of Fruit Juice Producers, XIX Scientific Technical Commission. Symposium Den Haag. Grenco Process Technology and Dept. of Chemical Engineering, Eindhoven University of Technology p 97-103.
- [37] Van Mil, P. J. J. M., & Bouman, S. (1990). Freeze concentration of dairy products. *Netherlands Milk and Dairy Journal*, 44(1), 21-31.
- [38] W. H. J. M. van Pelt, H.A. Jansen in: S.Bruin (Ed.), *Process Technology Proceedings 5*, Elsevier Amsterdam 1988, pp 77-86.
- [39] Williams, P. M., Ahmad, M., & Connolly, B. S. (2013). Freeze desalination: An assessment of an ice maker machine for desalting brines. *Desalination*, 308, 219–224.

ANEJOS

DATOS EXPERIMENTALES



• **Resultados obtenidos en soluciones de 15 grados Brix**

V(rpm)	Temperatura (°C)	Brix inicial	Brix final	Brix hielo
500	-10	15	24,7	10
500	-10	15	24	9,58
500	-10	15	24,9	10
500	-20	15	31,9	14,03
500	-20	15	29	14,2
500	-20	15	34,4	13,5
1000	-15	15	33,9	11,98
1000	-15	15	32,1	12,22
1000	-15	15	32,7	12,34
1500	-10	15	26,2	8,26
1500	-10	15	27,3	8,61
1500	-10	15	27,4	8,94
1500	-20	15	42,9	13,76
1500	-20	15	44,2	13,62
1500	-20	15	42,8	13,97

- Resultados obtenidos en soluciones de 25 grados Brix

V(rpm)	Temperatura	[Brix] inicial	[Brix] final	[Brix] hielo
500	-15	25	38,1	23,64
500	-15	25	38,4	23,21
500	-15	25	38,2	23,09
1000	-10	25	36,4	17,79
1000	-10	25	36,9	18,70
1000	-10	25	36,7	18,30
1000	-15	25	42,2	21,36
1000	-15	25	43,3	21,26
1000	-15	25	42,7	22,25
1000	-15	25	41,4	20,89
1000	-15	25	42,3	20,83
1000	-15	25	42,2	20,53
1500	-15	25	43	21,12
1000	-15	25	42,3	21,15
1000	-15	25	42,2	21,69
1000	-15	25	42	21,37
1500	-15	25	43,8	21,03
1000	-15	25	42,2	20,53
1000	-15	25	42,2	21,58
1000	-15	25	42,3	21,08
1000	-15	25	42,9	20,80
1000	-15	25	42,5	21,69
1000	-15	25	42,6	22,47
1000	-15	25	43	22,68
1000	-15	25	42,8	22,08
1000	-15	25	42,7	22,19
1500	-15	25	43,5	21,39
1000	-20	25	45,3	24,09
1000	-20	25	46,9	23,63
1000	-20	25	47	23,63

- **Resultados obtenidos en soluciones de 35 grados Brix**

V(rpm)	Temperatura	[Brix] inicial	[Brix] final	[Brix] hielo
500	-10	35	43	29,77
500	-10	35	44,6	29,49
500	-10	35	43,6	29,41
500	-20	35	48,3	33,89
500	-20	35	48,7	34,42
500	-20	35	48,5	34,58
1000	-15	35	48,3	31,36
1000	-15	35	48,4	30,84
1000	-15	35	48,5	31,40
1500	-10	35	44,6	29,14
1500	-10	35	43,5	28,23
1500	-10	35	43,9	27,48
1500	-20	35	49,9	32,64
1500	-20	35	51,8	33,00
1500	-20	35	52,3	33,45

PARÁMETROS ESTUDIADOS



Optimización del proceso de criocentración en capa, de soluciones de sacarosa mediante la utilización de la metodología de superficie de respuesta (RSM)

Brix	Temp	RPM	CMD (\bar{K})	IC	Consumo energético específico (kWh/kg hielo puro)
15	-10	500	0,399	0,625	0,607
15	-10	500	0,405	0,607	0,623
15	-10	500	0,401	0,602	0,675
15	-10	1500	0,315	0,572	0,713
15	-10	1500	0,315	0,549	0,675
15	-10	1500	0,326	0,547	0,692
15	-15	1000	0,377	0,458	0,582
15	-15	1000	0,353	0,442	0,512
15	-15	1000	0,380	0,467	0,578
15	-20	500	0,486	0,517	0,621
15	-20	500	0,392	0,436	0,528
15	-20	500	0,439	0,470	0,499
15	-20	1500	0,326	0,350	0,531
15	-20	1500	0,308	0,339	0,525
15	-20	1500	0,320	0,349	0,534

- Parámetros estudiados a 15 °Brix

▪ Parámetros estudiados a 25 °Brix

Brix	Temp	RPM	CE	CMD (K)	IC	Consumo energético específico (kWh/kg hielo puro)
25	-10	1000	0,48	0,489	0,687	0,730
25	-10	1000	0,52	0,507	0,678	0,707
25	-10	1000	0,53	0,499	0,681	0,815
25	-15	500	0,54	0,621	0,656	0,584
25	-15	500	0,52	0,604	0,651	0,592
25	-15	500	0,52	0,604	0,654	0,589
25	-15	1000	0,5	0,506	0,592	0,575
25	-15	1000	0,56	0,491	0,577	0,654
25	-15	1000	0,13	0,521	0,585	0,166
25	-15	1000	0,54	0,505	0,604	0,692
25	-15	1000	0,53	0,486	0,592	0,621
25	-15	1000	0,51	0,509	0,595	0,633
25	-15	1000	0,54	0,486	0,592	0,633
25	-15	1000	0,51	0,511	0,592	0,588
25	-15	1000	0,51	0,498	0,591	0,609
25	-15	1000	0,45	0,485	0,583	0,576
25	-15	1000	0,51	0,510	0,588	0,615
25	-15	1000	0,53	0,528	0,587	0,603
25	-15	1000	0,54	0,527	0,581	0,646
25	-15	1000	0,54	0,516	0,584	0,633
25	-15	1000	0,51	0,520	0,585	0,600
25	-15	1000	0,4	0,492	0,591	0,465
25	-15	1000	0,31	0,500	0,591	0,370
25	-15	1000	0,56	0,514	0,592	0,638
25	-15	1500	0,55	0,491	0,581	0,666
25	-15	1500	0,52	0,480	0,571	0,556
25	-15	1500	0,55	0,492	0,575	0,665
25	-20	1000	0,54	0,532	0,552	0,591
25	-20	1000	0,54	0,504	0,533	0,571
25	-20	1000	0,56	0,503	0,532	0,615

Optimización del proceso de crioconcentración en capa, de soluciones de sacarosa mediante la utilización de la metodología de superficie de respuesta (RSM)

- Parámetros estudiados a 35 °Brix

Brix	Temp	RPM	CE	CMD (K)	IC	Consumo energético específico (kWh/kg hielo puro)
35	-10	500	0,61	0,661	0,785	1,057
35	-10	500	0,49	0,692	0,814	0,909
35	-10	500	0,49	0,674	0,803	0,923
35	-10	1500	0,5	0,653	0,785	0,963
35	-10	1500	0,52	0,649	0,805	0,982
35	-10	1500	0,53	0,626	0,797	1,007
35	-15	1000	0,53	0,637	0,723	0,776
35	-15	1000	0,52	0,647	0,722	0,730
35	-15	1000	0,54	0,649	0,725	0,791
35	-20	500	0,57	0,713	0,722	0,812
35	-20	500	0,51	0,707	0,719	0,724
35	-20	500	0,52	0,702	0,725	0,677
35	-20	1500	0,56	0,639	0,669	0,721
35	-20	1500	0,55	0,637	0,676	0,718
35	-20	1500	0,81	0,654	0,701	1,046