UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola Superior d'Agricultura de Barcelona

POSADA EN MARXA D'UN EQUIP DE CRIOCONCENTRACIÓ PROGRESIVA AMB AGITACIÓ MAGNÈTICA I ASSAJOS AMB SOLUCIONS DE SACAROSA

Treball final de grau

Enginyeria Alimentària

Autor: Dídac Murillo Ramos

Tutor: Eduard Hernández

Data: 6/06/2018

Resum

Paraules clau: Crioconcentració progressiva, agitació magnètica, subrefredament, cristall llavor, depressió del punt de congelació.

En el present treball s'ha posat en marxa un nou equip de crioconcentració progressiva amb agitació magnètica a nivell laboratori. S'ha estudiat el seu funcionament i les seves limitacions, mitjançant la concentració de solucions de sacarosa a diverses concentracions, modificant la temperatura, la velocitat de gir de l'imant i el temps de funcionament.

Degut a que era el primer cop que es muntava un equip d'aquestes característiques a la planta pilot de la ESAB (UPC), es va començar per un assaig preliminar per tal de fer-se una idea dels rangs de treball. Es van concentrar 10 ml de solucions de sacarosa de 1, 5, 10 i 20ºBrix durant 30 minuts, a una temperatura de -12ºC, i mantenint 1000 rpm de l'imant. Segons aquest assaig preliminar, queda clar que, a major concentració inicial, major retenció de sòlids hi haurà en el gel format. També s'observa que en general, el nivell de concentració assolit es baix en comparació amb altres sistemes de crioconcentració.

L'assaig general ha consistit en concentrar 10 ml de les quatre solucions de sacarosa de l'experiment anterior, durant 20 minuts, a dues temperatures de treball diferent, -6 i -12ºC, i modificant l'agitació magnètica a dues rpm, 500 i 1100.

Els resultats mostren que les tres variables (concentració inicial, temperatura del refrigerant i rpm), afecten significativament, als paràmetres que caracteritzen el procés de crioconcentració: el coeficient de distribució (*k*), l'índex de concentració (*IC*) i l'eficiència (*eff*).

Resumen

Palabras clave: crioconcentración progresiva, agitación magnética, subenfriamiento, cristal semilla, depresión del punto de congelación.

En el presente trabajo se ha puesto en marcha un nuevo equipo de crioconcentración progresiva con agitación magnética a nivel laboratorio. Se ha estudiado su funcionamiento y sus limitaciones, mediante la concentración de soluciones de sacarosa a varias concentraciones, modificando la temperatura, la velocidad de giro del imán y el tiempo de funcionamiento.

Debido a que era la primera vez que se montaba un equipo de estas características en la planta piloto de la ESAB (UPC), se empezó por un ensayo preliminar para hacerse una idea de los rangos de trabajo. Se concentraron 10 ml de soluciones de sacarosa de 1, 5, 10 y 20º Brix durante 30 minutos, a una temperatura de -12ºC, y manteniendo 1.000 rpm del imán. Según este ensayo preliminar, queda claro que, a mayor concentración inicial, mayor retención de sólidos habrá en el hielo formado. También se observa que en general, el nivel de concentración alcanzado es bajo en comparación con otros sistemas de crioconcentración.

El ensayo general ha consistido en concentrar 10 ml de las cuatro soluciones de sacarosa del experimento anterior, durante 20 minutos, a dos temperaturas de trabajo diferente, -6 y -12ºC, y modificando la agitación magnética a dos rpm, 500 y 1100.

Los resultados muestran que las tres variables (concentración inicial, temperatura del refrigerante y rpm), afectan significativamente, los parámetros que caracterizan el proceso de crioconcentración: el coeficiente de distribución (*k*), el índice de concentración (*IC*) y la eficiencia (*eff*).

Abstract

Key words: progressive cryoconcentration, magnetic stirring, subcooling, seed crystal, depression of the freezing point.

In the present work a new team of progressive cryoconcentration with magnetic stirring at laboratory level has been started up. Its operation and its limitations have been studied by concentrating sucrose solutions at various concentrations, modifying the temperature, the rotation speed of the magnet and the operating time.

Because it was the first time that a team of these characteristics was assembled in the pilot plant of the ESAB (UPC), it began with a preliminary test to get an idea of the work ranges. 10 ml of sucrose solutions of 1, 5, 10 and 20 °Brix were concentrated for 30 minutes, at a temperature of -12°C, and maintaining 1000 rpm of the magnet. According to this preliminary test, the higher the initial concentration, the greater the retention of solids will be in the ice formed. It is also observed that in general, the level of concentration reached is low in comparison with other cryoconcentration systems.

The general test consisted in concentrating 10 ml of the four sucrose solutions from the previous experiment, for 20 minutes, at two different working temperatures, -6 and -12ºC, and modifying the magnetic stirring at two rpm, 500 and 1100.

The results show that the three variables (initial concentration, coolant temperature and rpm) significantly affect the parameters that characterize the cryoconcentration process: the distribution coefficient (*k*), the concentration index (*IC*) and the efficiency (*eff*).

Sumari

ÍNDEX DE TAULES 6

ÍNDEX DE FIGURES 7

ÍNDEX D'EQUACIONS 8

1. INTRODUCCIÓ 9

1.1. Justificació 9

1.2. Estat de la qüestió 9

1.3. Crioconcentració 12

1.3.1 Transferència de calor i de massa 12

1.3.2 Depressió del punt de congelació 13

1.3.3 Cristal·lització 13

1.3.4 Subrefredament 17

1.3.5 Viscositat 19

1.4. Sistemes de crioconcentració 19

2. OBJECTIUS 24

2.1. Objectius específics 24

3. MATERIAL 25

4. POSADA EN MARXA I RESULTATS PREVIS 30

5. DISSENY EXPERIMENTAL I METODOLOGIA 34

5.1. Paràmetres estudiats 37

6. RESULTATS 39

6.1. Assaig preliminar, concentració variable 39

6.2. Assaig general: concentració, temperatura i rpm variables 40

6.2.1 Coeficient de distribució (k) 41

6.2.2 Índex de concentració (IC) 44

6.2.3 Eficiència (*eff*) 47

6.2.4 Discussió general 49

7. CONCLUSIONS 51

8. PROPOSTES DE MILLORA 52

9. BIOGRAFIA 54

Índex de taules

Taula 1. Comparativa entre les diferents tècniques de concentració.....10
Taula 2. Resum de les diferents tecnologies de concentració.....11
Taula 3. Comparació entre crioconcentració progressiva i en suspensió.....24
Taula 4. Assaig preliminar: concentració variable, 10 ml durant 30 min.....34
Taula 5. Assaig general: paràmetres combinats, 10 ml durant 20 min.....34
Taula 6. Preparació dissolucions de sacarosa.....35
Taula 7. Valors d'a, b i c a 10ºC per la sacarosa.....38
Taula 8. Dades experimentals de l'assaig general.....41
Taula 9. Efectes dels paràmetres de treball sobre la *k*.....42
Taula 10. Tukey per ºBrix x Tª refrigerant – *k*.....42
Taula 11. Tukey per ºBrix x rpm – k.....43
Taula 12. Tukey per Tª refrigerant x rpm – *k*.....44
Taula 13. Efectes dels paràmetres de treball sobre la *IC*.....44
Taula 14. Tukey per ºBrix x Tª refrigerant – *IC*.....45
Taula 15. Tukey per ºBrix x rpm – *IC*.....45
Taula 16. Tukey per Tª refrigerant x rpm – *IC*.....46
Taula 17. Efectes dels paràmetres de treball sobre la *eff*.....47
Taula 18. Tukey per ºBrix x Tª refrigerant – *eff*.....48

Índex de figures

Figura 1. Depressió del punt de congelació de solucions de glucosa, fructosa i sacarosa.....13
Figura 2. Corba del procés de congelació, mostrant les diferents etapes i materials formats.....14
Figura 3. Tipus de nucleació i classificació.....15
Figura 4. Corba de congelació d'una solució aquosa on es pot apreciar el subrefredament (ΔT).....17
Figura 5. Estructura dendrítica del gel.....18
Figura 6. Corba de refredament de solució sense cristall llavor (A) i amb cristall (B).....18
Figura 7. Classificació dels sistemes de crioconcentració.....19
Figura 8. Crioconcentrador de contacte indirecte extern de Niro Process Technology.....21
Figura 9. Diferències entre cristal·lització per capa i en suspensió.....22
Figura 10. Creixement del gel en superfície refredada.....23
Figura 11. Esquema de l'equip de crioconcentració.....25
Figura 12. Equip de crioconcentració real.....26
Figura 13. Bany termostàtic.....26
Figura 14. Agitador magnètic.....27
Figura 15. Termòmetre Testo.....27
Figura 16 Refractòmetre.....28
Figura 17. Balança de precisió.....28
Figura 18. Vas encamisat.....29
Figura 19. Detall de l'aïllament tèrmic del tub d'assaig i el vas encamisat.....31
Figura 20. Detall de l'esquema de regulació de cabal del refrigerant del bany termostàtic.31
Figura 21. Corba de congelació de solució de sacarosa al 5% amb indicació del subrefredament.....32
Figura 22. Assajos preliminars (1): aigua destil·lada, (2): sacarosa 5ºBrix, (3): sacarosa 10ºBrix, (4): sacarosa 20Brix.....33
Figura 23. Detall del cristall llavor i el gel format corresponent a un assaig a 1ºBrix.....33
Figura 24. Diagrama de la metodologia portada a terme.....35
Figura 25. Detall del cristall llavor, la fase sòlida i la fase concentrada on s'observa gel en suspensió en un assaig a 20ºBrix.....39

Figura 26. Evolució de la concentració de la solució (blau) i del gel (taronja) en assajos preliminars a 1, 5 i 10ºBrix..... 40
Figura 27. Resultats obtinguts de *k* i *eff* respecte a la temperatura del refrigerant, la velocitat de gir i la concentració inicial.....49
Figura 28. Resultats de *IC* respecte els paràmetres de treball.....50

Índex d'equacions

Equació 1. Densitat fracció sòlida (ρ)(estat líquid).....37
Equació 2. Coeficient de distribució (*k*).....38
Equació 3. Índex de concentració (*IC*).....38
Equació 4. Eficiència de la crioconcentració (*eff*).....39

1. Introducció

1.1. Justificació

En la actualitat, són pocs els aliments que no passen per algun tipus de processament abans d'arribar als consumidors, per tal d'augmentar la durada, la seguretat o millorar les característiques del producte per fer-lo més desitjable. L'aplicació de processos industrials, però, pot degradar substàncies organolèptica i nutricionalment molt valorades pel producte final. És per això que un dels objectius principals de la indústria és anar millorant aquets processos, en funció de la tecnologia disponible, per fer que aquets siguin el més eficients possibles i que conservin al màxim les propietats dels aliments.

Entre les tècniques de concentració: l'evaporació, la osmosis i la crioconcentració, aquesta última ofereix molts més avantatges enfront al mètode tradicional, però s'utilitza molt poc a nivell industrial degut a l'elevat cost de l'operació i la seva baixa productivitat i eficiència. És per això que les investigacions estan encaminades a trobar alternatives que abarateixin els costos d'aquesta tecnologia.

1.2. Estat de la qüestió

En la indústria alimentària sovint s'ha de recórrer a la concentració de fluids alimentaris. L'eliminació de l'aigua permet reduir costos de transport i emmagatzematge, abaixar l'activitat microbiana i és necessari com a pas previ per altres processos com la deshidratació. Existeixen tres tècniques de concentració de fluids alimentaris: l'evaporació, la concentració per membranes i la crioconcentració (Hernández, 2008). A continuació es mostra la **taula 1**, on es comparen les tres tècniques de concentració.

Taula 1: Comparativa entre les diferents tècniques de concentració

	Evaporació	Concentració per membranes	Crioconcentració
Fonament	Extracció d'aigua mitjançant l'ebullició	Filtració de l'aigua mitjançant l'osmosi inversa.	Congelació parcial del fluid alimentari.
Aspectes favorables	Tècnica més utilitzada i per tant més optimitzada i econòmica.	No existeix perduda de substàncies termolàbils. Poques exigències energètiques, d'espai i fàcil d'automatitzar	No existeix pèrdua de substàncies volàtils. Separa l'aigua sense alterar les propietats organolèptiques
Aspectes negatius	Degradació tèrmica dels fluids alimentaris	Inversió inicial elevada. Les membranes tenen durada limitada i són susceptibles a determinants pH i temperatures elevades. Risc de creixement microbià	Elevats costos de producció.
Concentració Màxima ºBx	80	55	30

Font. Creació pròpia a partir de (Hernández, 2008)

La crioconcentració és una tecnologia primerenca i poc consolidada a la indústria alimentària, però actualment s'estan realitzant estudis amb resultats molt favorables. Els primers estudis sobre crioconcentració es registren en els anys cinquanta. Per aquell temps, l'ús d'aquesta tecnologia no resultava viable, ja que els costos d'operació i d'inversió eren molt elevats. La gran evolució tecnològica ha provocat la represa en els estudis d'aquesta tecnologia, atorgant una nova opció en els processos de concentració en la indústria alimentària (Moussaoui Hajji, 2016).

Entre les tècniques de concentració de fluids alimentaris, la crioconcentració presenta un gran interès a degut a les baixes temperatures emprades en el procés, i la inexistència d'una interfase vapor-líquid, que eviten l'evaporació de compostos aromàtics, la destrucció de molècules termosensibles i les reaccions de pardejament no enzimàtic. La qualitat nutricional i sensorial dels aliments crioconcentrats és superior a la dels productes concentrats convencionalment per evaporació. Les investigacions estan encaminades a disminuir el cost de l'operació, i és de preveure que continuïn realitzant-se amb productes d'alt valor afegit com mosts, cafè i te entre d'altres que requereixen la conservació de les seves propietats degut a que poden assolir un alt preu en el mercat (Ruiz, Sánchez, Auleda, Hernández, & Raventós, 2008). De la mateixa manera, l'operació podria ser utilitzada en la purificació d'efluents aquosos amb components, com extractes vegetals utilitzats a nivell farmacèutic (Ruiz et al., 2008).

Una altra aplicació d'aquesta tècnica passa per la preparació de mostres a nivell laboratori en l'anàlisi de traces i ultra-traces de compostos volàtils com per exemple d'aromes en begudes com el te o el cafè (Maslamani, Manandhar, Geremia, & Logue, 2016; Alluhayb & Logue, 2017);.

A continuació es mostra la **taula 2** on es pot veure un resum de les diferents característiques de les tres tecnologies utilitzades a l'hora de concentrar fluids alimentaris a nivell industrial:

Taula 2. Resum de les diferents tecnologies de concentració

	Evaporació	Crioconcentració	Osmosis inversa
Concentració màxima (ºBrix)	80	55	30
Qualitat del producte	Baixa	Elevada	Elevada
Maduresa de la tecnologia	Molt desenvolupada	Baixa	Desenvolupada
Velocitat d'eliminació d'aigua màxim (kg/h)	>25.000	10.000-25.000	5.000-10.000
Consum energètic	Elevat	Moderat	Baix
Costos de l'operació	Moderats	Elevats	Elevats

Font. Creació pròpia a partir de (Moussaoui Hajji, 2016)

Com es pot observar a la taula 2, l'energia utilitzada amb la crioconcentració és menor que amb l'evaporació tradicional. Més concretament, pel canvi d'estat líquid-vapor es necessiten 540 kcal/Kg, i en canvi pel canvi d'estat líquid-sòlid només es necessiten 80 kcal/Kg. Per contra, els costos de la crioconcentració són superiors degut a que és una tecnologia molt més complexa i no s'ha investigat el suficient com per simplificar el procés i aconseguir abaratir-lo a nivell industrial. Avui en dia l'únic equip que funciona a aquesta escala està sota una patent (figura 8) pel que la inversió i el manteniment són els principals culpables del cost de producció.

CONCEPTES BÀSICS EN LA CRIOCONCENTRACIÓ DE FLUIDS ALIMENTARIS

1.3. Crioconcentració

La crioconcentració és una operació unitària de separació per concentrar líquids per mitjà de la congelació i la posterior separació d'una fracció d'aigua congelada el més pura possible. El procés implica una baixada controlada de la temperatura de la solució d'interès per sota del seu punt de congelació, amb la finalitat d'evitar arribar a la temperatura eutèctica, en la qual tots els components del producte es solidificarien alhora (Raventós et al., 2007). Això evita que els sòlids quedin retinguts al gel, i que aquest sigui el més pur possible.

És realment un procés de deshidratació, que permet preservar al màxim la qualitat organolèptica i nutricional dels fluids alimentaris. El seu avantatge principal es basa en el fet que les reaccions químiques i bioquímiques, responsables dels processos de deteriorament, pateixen un alentiment a tan baixa temperatura. (Moussaoui Hajji, 2016)

1.3.1 Transferència de calor i de massa

La cristal·lització és principalment un procés de transferència de calor i massa. La transferència de calor és per convecció a dintre del fluid alimentari, i és degut a l'intercanvi d'energia entre una superfície (absorbent de calor) i l'aliment adjacent. La diferència de temperatura provoca la transferència d'energia del fluid a la superfície de contacte.

La transferència de massa té lloc degut a que les molècules d'aigua troben més favorable energèticament canviar d'estat i unir-se a l'estructura cristal·lina del gel. En canvi, els soluts (C_s) són rebutjats per aquesta. Degut a que a la interfície sòlid-líquid s'aniran acumulant els soluts, aquets s'aniran difonent cap a la solució per diferència de concentració.

1.3.2 Depressió del punt de congelació

Els soluts de pes molecular baix en els aliments (sal, sucres, etc.) provoquen un canvi termodinàmic en el punt de congelació del líquid. És a dir, en comptes de congelar-se a 0 ºC, molts aliments líquids es congelen a temperatures inferiors, depenent de la concentració i el tipus de sòlids que hi hagi en dissolució. Com més gran és la concentració, més disminueix el punt de congelació. Aquesta depressió del punt de congelació continua fins al punt eutèctic (per a cada solut), on la fracció sòlida i la líquida tenen la mateixa composició (Hernández, 2008). A la **figura 1** es pot observar com els monosacàrids com la fructosa i la glucosa (baix pes molecular) tenen una depressió del punt de congelació molt similar, i bastant més acusat que un disacàrid com la sacarosa (pes molecular superior).

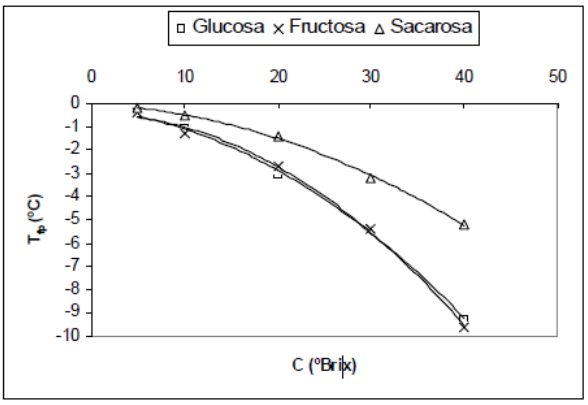

Figura 1. Depressió del punt de congelació de solucions de glucosa, fructosa i sacarosa

Font: (Hernández, 2008)

És un paràmetre que s'ha de tenir molt en compte i que fora del món ideal del laboratori, on es treballen amb composicions conegudes i pocs soluts alhora, és bastant complicat de deduir. Això és degut a que cada aliment té una composició i unes concentracions de cada solut molt variats, inclòs entre els mateixos productes.

1.3.3 Cristal·lització

La cristal·lització és un procés que consisteix a realitzar una nucleació i posterior creixement dels nuclis formats. Es poden incloure tres etapes en aquest procés: La nucleació (formació d'una estructura cristal·lina minúscula estable), el creixement o

propagació del cristall fins a aconseguir un equilibri i la maduració o reorganització de l'estructura cristal·lina (Roos, 1995a).

Durant el procés de cristal·lització (**Figura 2**) es presenta una disminució de la temperatura fins al subrefredament, per sota del punt de congelació. Una vegada que la massa crítica dels nuclis és aconseguida, el sistema nuclea (B) alliberant la calor latent més ràpid que la calor que està sent retirada del sistema (Akyurt et al., 2002); seguida per una congelació de la massa total (C i D), que representa el temps o la durada de congelació.

Finalment, la solució es congela totalment arribant a la temperatura del medi refrigerant (Kiani & Sun, 2011). Aquests processos són acompanyats per una reducció en el contingut calòric del material, disminuint les velocitats de les reaccions (Petzold & Aguilera, 2009).

Durant l'etapa de congelació, la fase concentrada no congelada (FCNC) és crioconcentrada. Per tant, la velocitat de refredament determinarà el nombre de nuclis formats i la mida del cristall de gel. Quan la cristal·lització es completa, la temperatura descendeix, alliberant la energia com a calor sensible (D a E), on la fracció no congelada cristal·litza (punt eutèctic) o es converteix en una matriu màximament crioconcentrada (Singh et al., 2009).

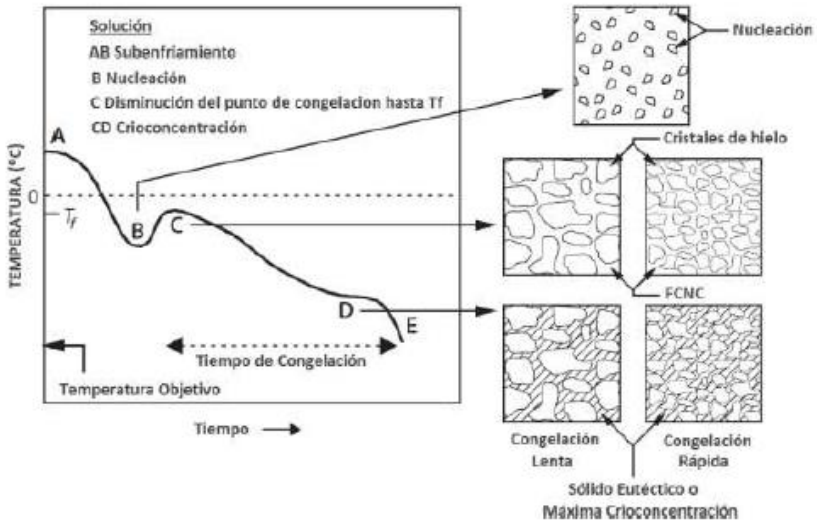

Figura 2. Corba del procés de congelació, mostrant les diferents etapes i materials formats

Font: (Ojeda, 2014)

Nucleació

La nucleació consisteix en la generació de petites partícules estables capaces de créixer espontàniament. Perquè això succeeixi, es requereix que les partícules arribin a una mida mínima definida mitjançant un radi crític (Mullin, 2001).

A continuació es mostra la **figura 3** on s'observa un esquema de la clasificació dels tipus de nucleació:

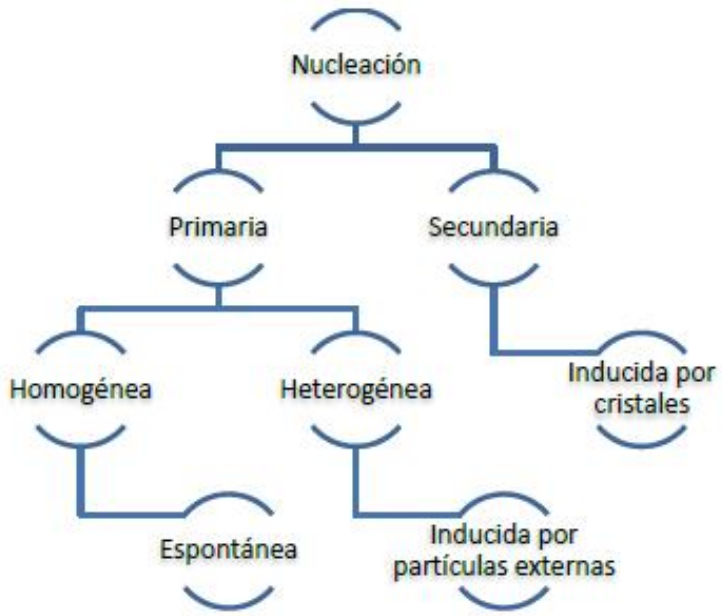

Figura 3. Tipus de nucleació i classificació

Font: (Ojeda, 2014)

La nucleació primària pot produir-se de manera homogènia o heterogènia. La homogènia es presenta generalment en solucions pures o lliures d'impureses, a través d'un procés pel qual les molècules d'aigua s'ordenen de forma espontània sense la intervenció de la interfase sòlid-líquid; mentre que la heterogènia, implica la presència d'impureses aglomerades interactuant al voltant de les partícules d'aigua (Roos, 1995a).

La nucleació secundària ocorre amb la presència de cristalls existents en la solució. Aquests nous nuclis poden formar-se per diversos mecanismes, entre els quals destaca el

xoc dels cristalls entre si i amb les superfícies dels recipients on estan continguts (Mullin, 2001).

La nucleació heterogènia és la més probable en els aliments degut a la presència d'impureses (Roos, 1995a).

Creixement dels cristalls

Un cop el cristall s'ha format, s'han de donar unes condicions òptimes perquè aquest pugui créixer. Els passos més importants en el creixement dels cristalls són:

1) Difondre les molècules d'aigua cap a la superfície dels cristalls ja formats i promoure la difusió de les molècules del solut cap a la fase aquosa (transferència de massa).

2) Incorporar les molècules d'aigua a la xarxa cristal·lina.

3) Transferir la calor latent de formació del gel des de la superfície del cristall fins a la solució.

Mentre la quantitat de cristalls de gel augmenta i la temperatura disminueix, la concentració del solut de la FCNC (fase concentrada no congelada) augmenta arribant a certa concentració màxima de soluts en la qual la cristal·lització s'atura i la matriu no congelada vitrifica (Orrego 2008).

Recristal·lització

La recristal·lització és el canvi en el nombre, mida, forma, orientació o perfecció dels vidres després de finalitzada la solidificació inicial (Orrego, 2008) .És el procés en el qual, amb el pas del temps, la mitjana de la mida dels cristalls de gel augmenta i el seu nombre disminueix per efecte de la redistribució de l'aigua des dels petits cristalls de gel cap als grans (Petzold & Aguilera, 2009). Aquest efecte es produeix en els crioconcentradors en suspensió.

1.3.4 Subrefredament

Durant el procés de refredament s'observa una baixada de la temperatura de la solució fins arribar a un valor mínim per sota del punt de congelació (moment en què s'inicia la nucleació), seguit d'un ràpid increment de la temperatura a causa de la calor latent cedit en el canvi d'estat. Aquesta diferència de temperatura és el subrefredament. A la **figura 4** es pot observar la baixada de la temperatura per sota del punt de congelació, i la pujada sobtada d'aquesta per la calor cedida durant el canvi d'estat. (Ojeda, 2014).

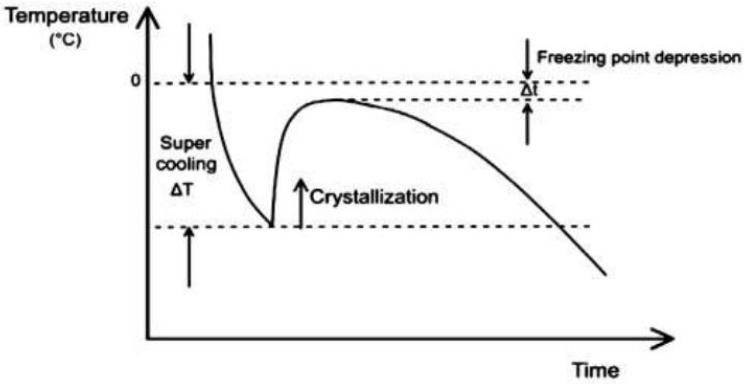

Figura 4. Corba de congelació d'una solució aquosa on es pot apreciar el subrefredament (ΔT).

Font: (Chen et al., 1996)

Una de les problemàtiques principals d'aquest efecte, és que com el fluid està per sota del punt de congelació, en quant s'arriba al punt crític de nucleació, aquesta provoca un creixement molt ràpid dels cristalls de gel, que no para fins que fins que l'energia latent alliberada fa pujar el conjunt a la temperatura de congelació.

Aquest canvi d'estat tan sobtat, fa que el sistema no tingui temps de dissipar l'energia alliberada, i els cristalls creixin de forma dendrítica, com s'observa a la **figura 5** , per tal de tenir més superfície de contacte. A més a més, no dona temps a dissipar els soluts dissolts, pel que queden atrapats a dintre de l'estructura cristal·lina.

Figura 5. Estructura dendrítica del gel

Font: wikipèdia.org

En definitiva, si no es porta a terme la transferència d'energia de forma gradual, els cristalls de gel atraparan els soluts i la transferència de massa desitjada no ocorrerà. Una solució per evitar el subrefredament, és formar prèviament un cristall de gel pur. Aquest cristall llavor actuarà com a punt de nucleació de manera que, quan el fluid alimentari arribi al seu punt de congelació, les molècules d'aigua aniran cristal·litzant poc a poc adherint-se al gel pre-format. Com es pot observar a la **figura 6**, al model sense cristall llavor (A) hi ha subrefredament i alliberament sobtat de l'energia latent, i en canvi, al model amb cristall llavor (B) la temperatura del fluid es manté en el seu punt de congelació.

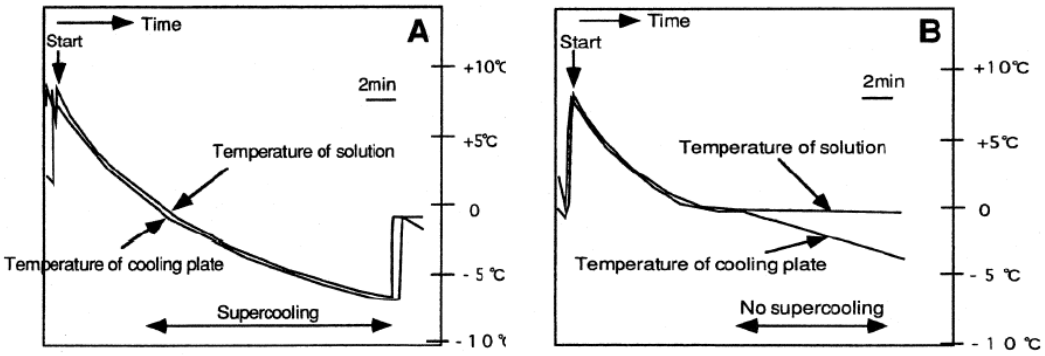

Figura 6. Corba de refredament de solució sense cristall llavor (A) i amb cristall (B)

Font: (Liu et al., 1998)

1.3.5 Viscositat

La viscositat dels fluids augmenta en funció del descens de la temperatura i de l'augment de soluts en dissolució. Per tant, durant el procés de crioconcentració, la viscositat serà cada cop major degut a l'augment de la concentració de soluts, i a la gradual baixada de la temperatura de congelació.

Una viscositat elevada afecta a les propietats de la cristal·lització, impedeix el rentat de vidres i dificulta la separació de la solució degut a que el coeficient de difusió de l'aigua disminueix (Ojeda, 2014), el que provoca que no es porti a terme correctament la transferència de massa. A més, provoca una major resistència a la agitació.

Per tant, la capacitat de separació del gel i el concentrat serà inversament proporcional a la viscositat inicial del fluid, i la concentració que es vulgui obtenir.

1.4. Sistemes de crioconcentració

En funció del tipus de contacte que hi ha entre el refrigerant i el producte a concentrar, podem classificar els sistemes de crioconcentració de la següent manera: **figura 7.**

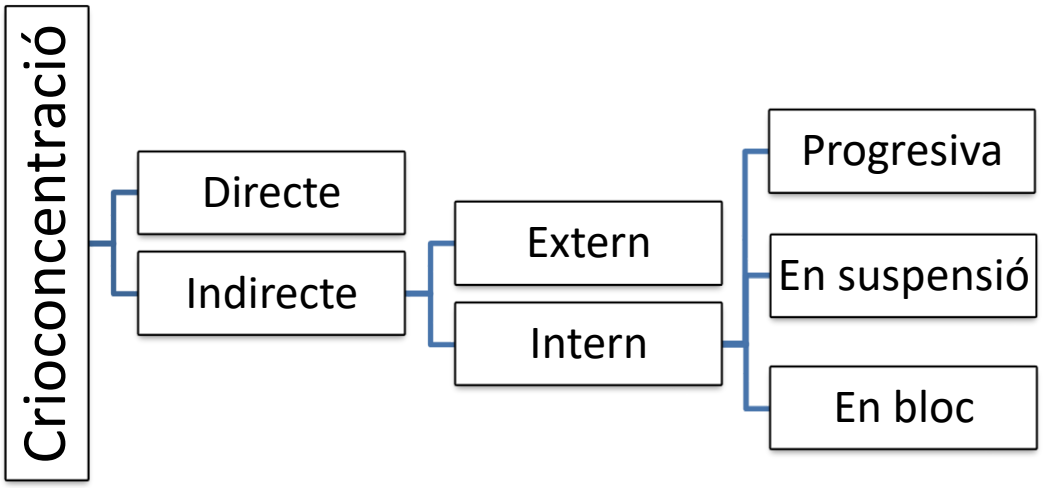

Figura 7. Classificació dels sistemes de crioconcentració

Font: creació pròpia a partir de (Villena, 2014)

1.4.1 Crioconcentrador de contacte directe.

Es basen en l'expansió d'un fluid refrigerant liquat a pressió sobre l'aliment líquid. L'evaporació sobtada del refrigerant proporciona el refredament necessari perquè tingui lloc la cristal·lització del producte. El refredament també es pot aconseguir vaporitzant una fracció del aigua de l'aliment creant el buit. Aquest mètode és poc utilitzat per la seva dificultat d'emprar un fluid refrigerant adequat per a cada cas, a més que suposa l'extracció de components volàtils (Villena, 2014) i la possible contaminació de l'aliment amb el refrigerant.

1.4.2 Crioconcentrador de contacte Indirecte

Crioconcentrador de contacte indirecte amb refredament extern

En aquest sistema, el refredament del producte es porta a terme en una instal·lació externa de la de cristal·lització. Es connecten en bucle un bescanviador de calor i un cristal·litzador, de manera que el fluid alimentari va recirculant entre els dos elements. L'aliment es refreda al bescanviador i es fa baixar la temperatura per sota del seu punt de congelació (subrefredament) de manera que es formen petits cristalls de gel en suspensió (nucleació) que, en arribar al cristal·litzador podran augmentar de mida. S'ha de controlar bé el grau de subrefredament per tal que la temperatura sigui prou baixa al cristal·litzador.

A escala de la indústria alimentària, només s'utilitzen instal·lacions amb refredament indirecte extern. L'exclusiva de la seva comercialització és a càrrec de la multinacional Niro Process Technology. El crioconcentrador que comercialitza funciona ja en una centena de plantes industrials (Hernández, 2008). A continuació es mostra un esquema (**figura 8**) amb els seu funcionament.

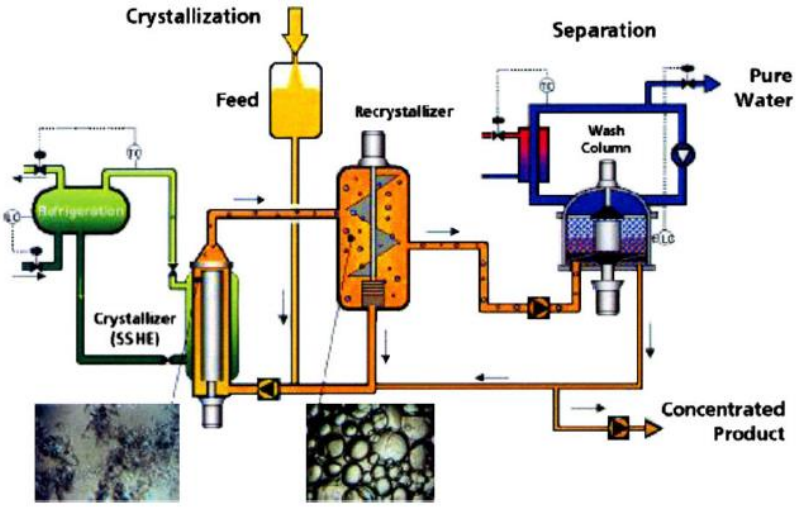

Figura 8. Crioconcentrador de contacte indirecte extern de Niro Process Technology

Font: (Aider & de Halleux, 2009)

Crioconcentrador de contacte indirecte intern

En aquest sistema, el refredament de l'aliment es produeix a través de les parets del bescanviador directament al recipient de cristal·lització**.** En aquesta categoria trobem tres sistemes diferenciats: per bloc, en suspensió i progressiu.

En la **crioconcentració per bloc**, el fluid es congela completament i la temperatura del centre del producte es troba per sota del punt de congelació. Posteriorment, el bloc és descongelat de manera progressiva, obtenint-se fraccions de més a menys concentrades que es separen de la fracció de gel per gravetat. Pot ser assistida per altres tècniques per millorar la seva eficiència (Aider et al., 2009).

Pel que fa a la **crioconcentració en suspensió**, el producte que es vol concentrar s'agita en un recipient, que es refreda per transferència de calor per mitjà de les parets. El resultat del procés és una suspensió bombable de cristalls de gel en el producte concentrat, que cal portar posteriorment a un dispositiu de separació. Aquests tipus de cristal·litzadors s'utilitzen molt a escala pilot perquè són fàcils d'operar (Hernández, 2008).

En el sistema de **crioconcentració progressiva**, el refredament es fa per mitjà de la paret en contacte amb la solució que s'està cristal·litzant. El gel es forma sobre la superfície del

bescanviador de manera progressiva, i després d'un període de temps convenient per al seu creixement, el gel format se separa. A la **figura 9** es pot veure la diferència respecte la formació del gel entre els dos sistemes.

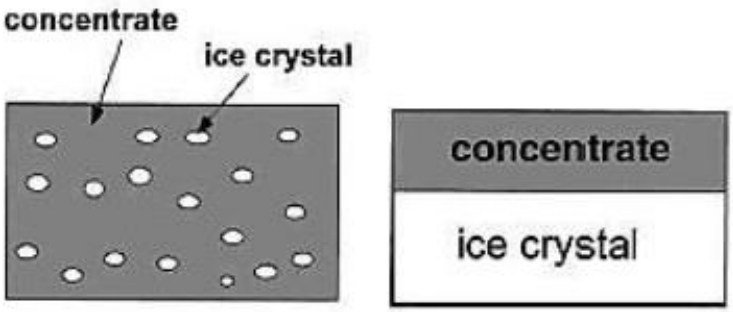

Figura 9. Diferències entre cristal·lització per capa i en suspensió

Font: Miyawaki, 2010

L'avantatge d'aquesta tècnica és que possibilita que el gel estigui unit a la superfície d'intercanvi de calor, mentre la solució flueix, el que simplifica l'etapa de separació de les fases (Ratkje et al., 1995).

En canvi, a diferència de la crioconcentració en suspensió, presenten el desavantatge de que el gradient de concentració que es forma entre la interfície i la dissolució (de més a menys), provoca la disminució del punt de congelació formant una corba d'equilibri (T_{fp}). Això també provoca una reducció en el gradient de temperatura la regió sòlida i, per tant, redueix també la velocitat de creixement del gel.

Degut a que l'energia del canvi d'estat, s'absorbeix del sistema a través del gel i no de la fase líquida, si el perfil de temperatura real (T(x)) és inferior a la corba d'equilibri del punt de congelació (T_{fp}), existeix localment una zona subrefredada, anomenada subrefredament constitucional. Una conseqüència d'aquest fenomen, és el creixement dendrític dels cristalls, que afavoreix l'atropament de soluts a les capes de gel. (Hernández, 2008).

Els fets descrits es veuen representats a la següent figura:

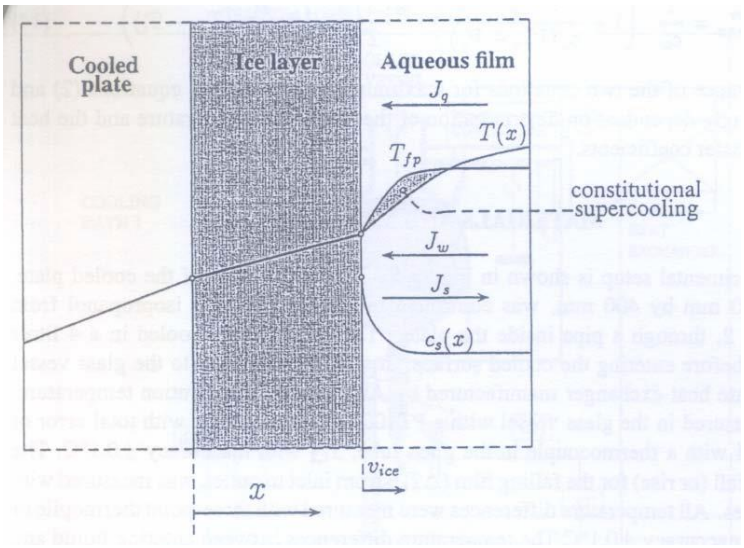

Figura 20. Creixement del gel en superfície refredada

Font: (Ratkje i Flesland, 1995)

Per tal de minimitzar aquest efecte, els equips necessiten sistemes d'agitació per tal d'afavorir la difusió dels soluts de la interfície.

En el cas del sistema utilitzat a la planta pilot per (Hernández, 2008), no va ser necessària cap agitació ja que el gel es formava sobre diverses plaques bescanviadores de calor disposades verticalment per les quals el fluid alimentari lliscava per efecte de la gravetat. Aquest moviment descendent del fluid augmentava la difusió dels soluts.

A continuació es mostra una taula (**taula 3**) resum que compara les dues tècniques més utilitzades: en suspensió i progressiva

Taula 3. Comparació entre crioconcentració progressiva i en suspensió

	Cristal·lització progressiva	Cristal·lització en suspensió
Extracció de calor	A través de la capa cristal·litzada	A través de solució
Subrefredament constitucional	Si	No
Equip	Sense parts mòbils excepte l'equip de bombeig i/o agitació	Parts mòbils diverses
Superfície de contacte gel/solució	Baixa	Alta
Separació sòlid-líquid	Simple	Complexa
Inversió necessària	Baixa	Alta
Tecnologia	Procés lliure	Procés protegit per patents
Escala màxima	Planta pilot	Industrial

Font: creació pròpia

Tenint en compte tot això, en aquest TFG es planteja substituir el sistema convencional d'agitació per un agitador magnètic. S'espera que en estar en contacte directe l'imant amb el gel, la difusió dels soluts sigui major, i per tant el subrefredament constitucional menor. En conseqüència, l'atrapament de soluts en el gel serà també menor

2. Objectius

Estudiar la concentració de solucions de sacarosa, en un equip de crioconcentració progressiva amb agitació magnètica, a nivell laboratori.

2.1. Objectius específics

- Posada a punt d'un sistema de crioconcentració progressiva amb agitació magnètica a escala laboratori.
- Estudiar els límits d'aplicació de l'equip pel que fa a concentració, temperatura del refrigerant, velocitat agitació i temps.

- Estudiar la influència dels factors concentració, velocitat de gir, temperatura del refrigerant i temps sobre els resultats obtinguts per tal de determinar les millors condicions de funcionament.

3. Material

L'equip que s'ha posat en marxa consta d'un bany termostàtic (1) que disposa d'un regulador (2) des d'on es controla la temperatura del refrigerant compost per etilenglicol-aigua 50% p/p. Aquest està connectat a un vas encamisat de vidre (4), a dintre del qual s'hi col·loca la mostra a crioconcentrar en un tub d'assaig de vidre (5). Gràcies a la bomba que inclou l'equip de fred, es fa passar el refrigerant per la camisa del recipient en un circuit tancat de manera que es va absorbint la calor de l'interior del vas, el qual es troba a sobre d'un agitador magnètic (3), que controla la velocitat de gir de l'imant (6) que es diposita al tub d'assaig. A mesura que la mostra es refreda per sota del seu punt de congelació, es forma el gel a la superfície de contacte (7) amb el refrigerant, situat a la base del tub i va creixent capa a capa empenyent l'imant cap amunt. A la **figura 11 i 12** podem veure un esquema i una imatge de l'equip descrit

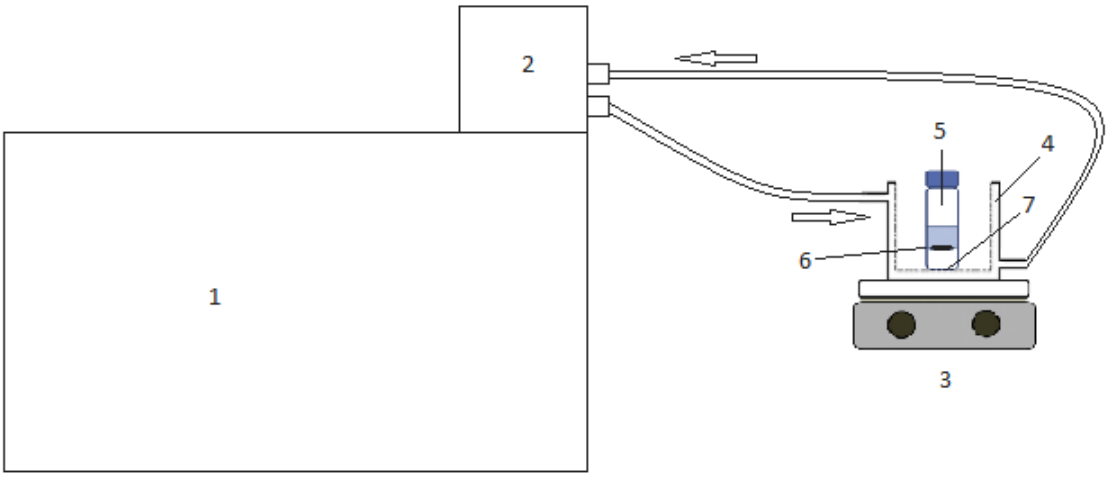

Figura 11. Esquema de l'equip de crioconcentració

Figura 12. Equip de crioconcentració real

- **Bany termostàtic:**

Figura 13. Bany termostàtic

Equip	Bany termostàtic Julabo
Especificacions tècniques	• Model: F12 EC GB • Refrigerant: R134a • Rang de temperatura: -20ºC a 100ºC • Fluid refrigerant: Mescla 50% etilenglicol i aigua destil·lada • Bomba de recirculació: 15 l/min (màx) • Resolució pantalla: 0,1ºC • Estabilitat de la temperatura: ± 0,03ºC • Potència de refrigeració a -20ºC: 20W • Potència elèctrica: 2300W

- **Agitador magnètic**

Figura 14. Agitador magnètic

Equip	Agitador magnètic LSCI
Especificacions tècniques	• Model ANS-003 • Vol. H_2O max: 12l • Rang de RPM: 250-1500 • Ø max: 160mm • Condicions max: 40ºC – 80%H • 230W, 230V

- **Termòmetre amb sonda**

Figura 15. Termòmetre Testo

Equip	termòmetre testo 925
Especificacions tècniques	• Sensor: sonda d'immersió T/P tipus K • Rang testo: -50 +1000ºC • Nombre de canals: 1 • Paràmetre: ºC/ ºF/ K • Resolució: 0.1

- **Refractòmetre**

Figura 16. Refractòmetre

Equip	Refractòmetre digital ATAGO CO.,LTD
Especificacions tècniques	• Model DBX-55A. • Rang: 0,0 ≈ 55,0ºBrix • Exactitud: 0,1ºBrix ± 0,1% • Volum de mostra : < 0,3ml • Temperatura de funcionament: 5 - 40ºC

- **Balança de precisió**

Figura 17. Balança de precisió

Equip	Balança de precisió KERN KB
Especificacions tècniques	• Model: KB 1200-2N • Pes màxim: 1210g • D: 0,01g • Dc: 9V

- **Vas encamisat de vidre**

Figura 18. Vas encamisat

Equip	Vas encamisat Vidra Foc
Especificacions tècniques	• Model: 505/5 • Ø x alçada. útil: 86 x 120 mm. • Ø boques d'entrada • Capacitat: 500ml.

- **Proveta de 10ml i 20 ml**
- **Imant**
- **Tub d'assaig de vidre**

  25mm de diàmetre. Capacitat màxima de 30 ml
- **Tubs de plàstic**
- **Cronòmetre**
- **Aïllant de poliestirè**
- **Aïllant de polietilè: Armaflex AF**

  Espuma elastomèrica a base de cautxú sintètic en color negre

  λ a 10ºC ≥ 0,034 $w/m \cdot K$
- **Sacarosa**

  Sucre de taula marca La Azucarera
- **Aigua destil·lada**

4. Posada en marxa i resultats previs

Com a referència per posar en marxa l'equip de crioconcentració progressiva amb agitació magnètica a escala de laboratori, es van prendre els assajos portats a terme a (Maslamani et al., 2016) i (Alluhayb & Logue, 2017) ja que els equips i la disposició són similars. De totes maneres, com ha estat el primer cop que es munta un equip d'aquest tipus a la planta pilot de la ESAB, el primer pas serà realitzar diversos assajos previs per tal d'observar el funcionament del sistema, i d'aquesta manera determinar diversos valors per als paràmetres de funcionament que entressin a dintre del rang de l'equip i, i així dissenyar els assajos que serviran pel posterior anàlisis.

Els assajos previs també van servir per tal de millorar l'equip modificant alguns elements per tal de realitzar els assajos amb la màxima eficiència:

- Es va observar que el vas amb camisa refrigerant funcionant al descobert, creava una capa de gel provinent de la condensació de la humitat de l'aire, que indicava que hi havia transferència de calor no desitjada entre el vas i l'ambient. Per tal de disminuir el guany de calor i augmentar l'eficiència energètica, es va optar per aïllar el vas mitjançant una capa de polietilè pel perímetre extern i intern. També es va crear un embolcall de poliestirè per al tub d'assaig per tal que la transferència de calor només es fes a través de la base del tub. A la **figura 19** es pot observar l'equip en detall.

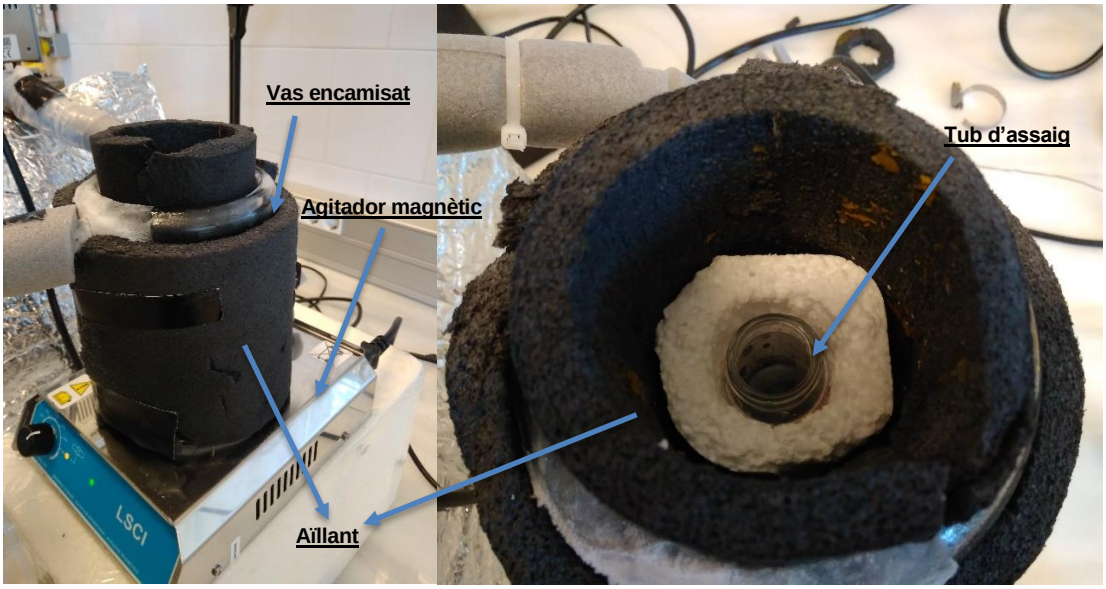

Figura 19. Detall de l'aïllament tèrmic del tub d'assaig i el vas encamisat

- Una altra mesura implementada per tal que l'intercanvi de calor es portés a terme només per la base del tub d'assaig, va ser invertir el flux del refrigerant, i abaixar el cabal per tal que el refrigerant només circulés per la part inferior del vas (**figura 20**). També es va millorar la transferència de calor entre les superfícies de contacte (base del tub i del vas), creant una pel·lícula de refrigerant entre elles, pipetejant un parell de gotes a la base del vas.

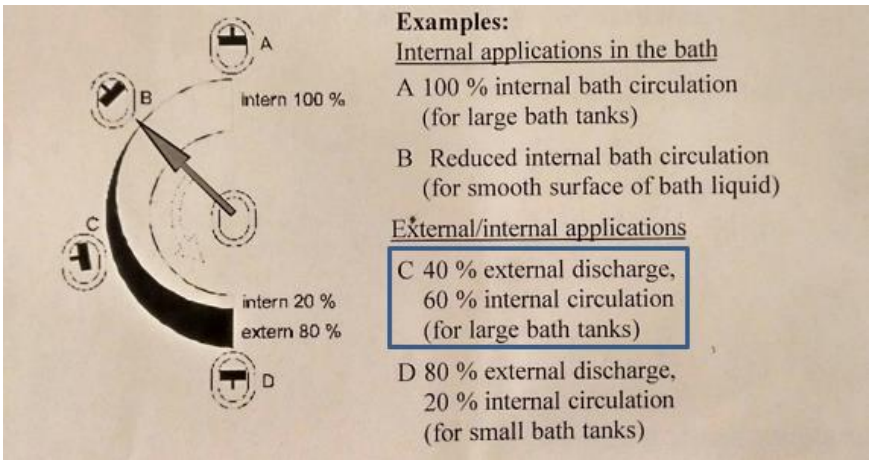

Figura 20. Detall de l'esquema de regulació de cabal del refrigerant del bany termostàtic

Font: Manual tècnic del bany termostàtic Julabo

- De seguida que es van començar a fer assajos amb aigua destil·lada i amb sacarosa a diferents concentracions, es va observar el subrefredament, segons es mostra a la **figura 21**. Això provocava la nucleació per tot el tub d'assaig desencadenant en la formació de gel en suspensió. Aquest efecte s'agreujava amb la concentració de sacarosa, essent menyspreable amb l'aigua destil·lada i impedint el gir de l'imant en les concentracions de 20ºBrix, tal i com es pot apreciar a la **figura 22**. Per tal de fer front a aquest problema es va optar per la formació prèvia d'un cristall llavor d'aigua destil·lada per tal d'aportar una superfície on poder-se formar el gel evitant així la formació sobtada i incontrolada de cristalls degut al subrefredament. A la **figura 23** es pot observar el cristall llavor.

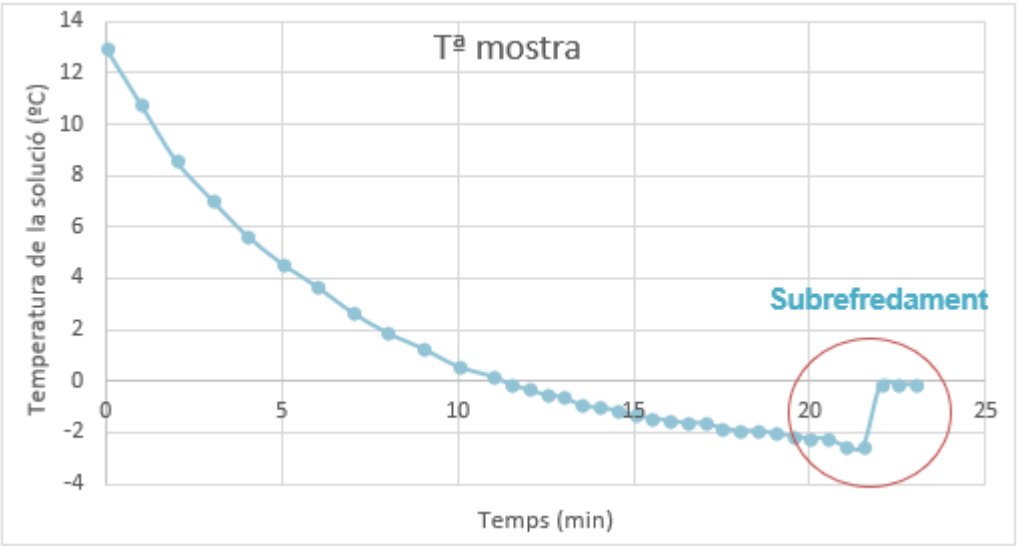

Figura 21. Corba de congelació de solució de sacarosa al 5% amb indicació del subrefredament

Font: elaboració pròpia a partir dels assajos.

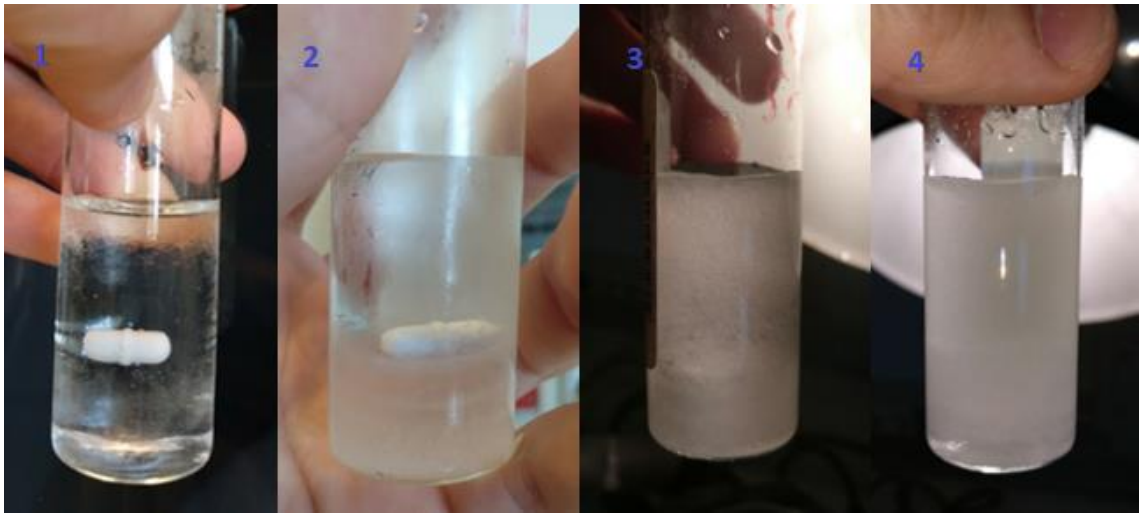

Figura 22. Assajos preliminars: (1) aigua destil·lada, (2) sacarosa 5ºBrix, (3) sacarosa 10ºBx, (4) sacarosa 20ºBrix

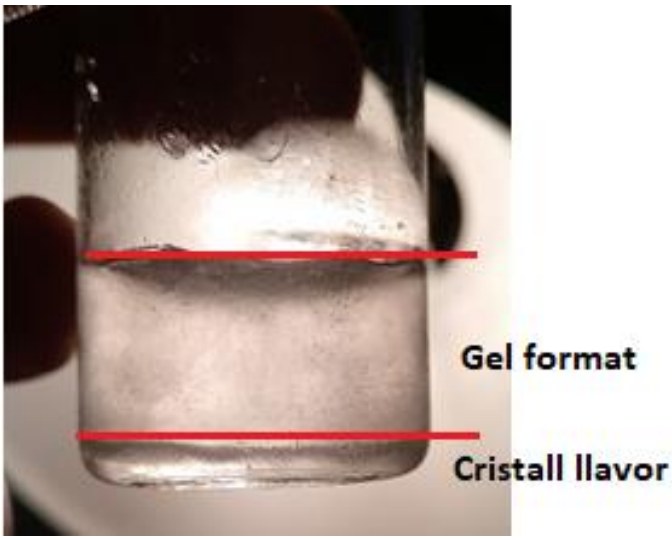

Figura 23. Detall del cristall llavor i el gel format corresponent a un assaig a 1ºBrix

- Per tal de millorar la puresa del gel i reduir la retenció de soluts (sacarosa), es va optar per fer un rentat del gel obtingut, tal i com es recomana en diversos treballs com Yamazaki (2000), i com es fa en els sistemes de cristal·lització en suspensió. Es va afegir 0,5 ml d'aigua destil·lada pròxima a 0ºC després d'haver retirat el concentrat. Això ajuda a arrossegar gran part de la sacarosa que pugui haver quedat a la interfície gel-fluid durant la concentració. D'aquesta manera en acabar cada assaig es van obtenir tres volums per analitzar: el concentrat, el rentat i el gel.

5. Disseny experimental i metodologia

Com que no es tenia experiència prèvia sobre el funcionament de l'equip, el disseny experimental s'anava variant en funció dels resultats obtinguts per tal d'adaptar-se al rang de funcionament. Per això es va començar per un assaig preliminar **(taula 4)**, que va servir d'orientació per l'assaig general **(taula 5)**. Els factors que es van tenir en compte són la concentració inicial, la velocitat de gir de l'imant i la temperatura del refrigerant. Els nivells de cada un d'ells es poden observar en la **taula 5**.

Després es van analitzar estadísticament les dades obtingudes mitjançant el programa informàtic Minitab 17. Es va aplicar un model lineal general (GLM) per tal de conèixer quins factors i les seves interaccions tenen un efecte significatiu sobre cada variable resposta (*k*, *IC* i *eff*). Posteriorment es va fer servir Tukey com a mètode de separació de mitjanes. Les anàlisis es van realitzar amb un valor de α = 0,05.

Taula 4. Assaig preliminar: concentració variable, 10 ml durant 30 min

ºBx	Tª refrigerant	rpm	Repeticions
1	-12	1000	3
5	-12	1000	3
10	-12	1000	3
20	-12	1000	NO VIABLE

Taula 5. Assaig general: paràmetres combinats, 10 ml durant 20 min

ºBx	Tª refrigerant	rpm	Repeticions
1	-12	1200	3
5		500	3
10	-6	1200	3
20		500	3

La metodologia general que es va seguir en els assajos es veu reflectida en el següent diagrama de flux (**figura 24)**

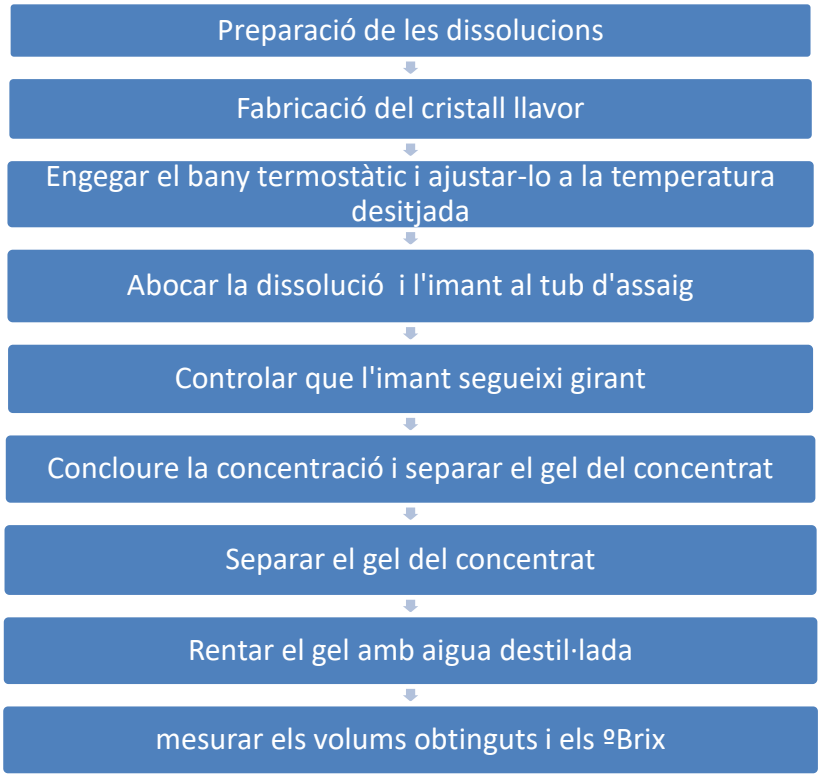

Figura 24. Diagrama de la metodologia portada a terme

A continuació es descriu detalladament cada etapa del procés:

- **Preparació de les dissolucions**

  En aquest TFG es va treballar amb 4 dissolucions de sacarosa: 1, 5, 10 i 20ºBrix. Per fer-les, es va diluir la sacarosa indicada a la **taula 6**, amb aigua destil·lada fins arribar als 1000g de dissolució. Després d'agitar-les i assegurar-se que la sacarosa estava ben dissolta, es van mesurar els ºBrix per tal d'assegurar-se que la concentració era la correcta, i ajustar-la si hagués estat necessari.

Taula 6. Preparació dissolucions de sacarosa

Sacarosa (g)	Aigua destil·lada (g≈ml)	Dissolució (g)	ºBrix
10	990	1000	1
50	950	1000	5
100	900	1000	10
200	800	1000	20

- **Fabricació del cristall llavor**

  Per la formació prèvia del cristall llavor, s'aboca 1 ml d'aigua destil·lada als tubs que es fan servir durant la jornada, i es deixen al congelador a -18ºC el temps necessari per tal que el gel format sigui el més sòlid i estable possible (aproximadament 1 o 2h).

- **Engegar el bany termostàtic i ajustar-lo a la temperatura desitjada**

  Depenent de l'assaig a realitzar, la temperatura necessària per portar-lo a terme era diferent, i per tant, el temps que necessitava el bany termostàtic per assolir-la també variava. Així doncs, pels assajos realitzats a -6ºC, el temps necessari era d'uns 100 min. Pels realitzats a -12, el temps arribava als 150 min. En comparació amb altres projectes portats a terme a la planta pilot, són uns temps molt més elevats, degut a que l'equip que es va fer servir és de menor potència frigorífica.

- **Abocar la dissolució i l'imant al tub d'assaig**

  El primer pas que s'ha de seguir, és col·locar el tub d'assaig amb el cristall llavor a dintre del vas encamisat, juntament amb un parell de gotes de refrigerant (etilenglicol), pipetejades entre el tub i el vas per assegurar una bona transmissió de calor per contacte. Llavors s'afegeix l'imant i es posa a màxima potència (1500 rpm). D'aquesta manera, la fricció suavitza el gel i assegura una bona superfície de rotació. L'últim pas és refredar la mostra abans d'abocar-la per tal d'evitar fondre la fina capa de cristall llavor (1 ml). Per fer-ho es submergeix parcialment en el bany refrigerant fins arribar a una temperatura pròxima als 0ºC. És important no baixar per sota d'aquesta temperatura, ja que el subrefredament pot provocar la nucleació sobtada i la creació de cristalls de gel en suspensió, que no s'adheriran a la superfície de gel. Per tant, s'ha de mesurar la temperatura de forma contínua (Termòmetre amb sonda), i moure lleugerament el tub per que aquesta sigui el més homogènia possible. Un cop assolida la temperatura s'ha d'abocar la mostra a dintre del tub amb el cristall, i ajustar l'agitador magnètic a les rpm desitjades segons l'assaig.

- **Controlar que l'imant segueixi girant**

  A mesura que l'assaig anava transcorrent, el gruix del gel augmentava de manera que el camp magnètic que rebia l'imant s'anava debilitant. Això provocava que les probabilitats que aquest es desestabilitzés augmentessin. La causa d'aquesta desestabilització era formació de petits cristalls gel en suspensió que anava enterbolint el fluid dotant-li una viscositat més elevada. Aquest augment de la

resistència del fluid frenava l'imant fins a parar-lo. Aquest fenomen s'incrementava a mesura que s'augmentava la concentració en sacarosa.

Per tant, s'havia d'estar pendent, i tornar a estabilitzar el gir en quant el camp magnètic rotatori i l'imant es desfasaven. En el cas dels assajos de llarga duració, en quant s'observava que no es podia mantenir el gir constant, es baixaven les rpm i s'anotava com a dada.

- **Concloure la concentració i separar el gel del concentrat**

  Un cop transcorregut el temps preestablert de l'assaig, s'atura l'agitador magnètic, i s'aboca la fase líquida en un tub a part. Llavors, es fa una estimació del gruix de gel mesurant sobre el vas amb una cinta mètrica. Aquesta dada no té una precisió massa elevada degut a la variació de la morfologia del gel format, i que aquest no és pla sinó còncau.

- **Rentar el gel amb aigua destil·lada**

  Com ja s'ha explicat anteriorment, abans de deixar descongelar el gel, se li abocava 0,5 ml d'aigua destil·lada pròxima a 0ºC, per arrossegar el màxim de soluts adherits a la capa superficial del gel. Es remenava el tub suaument durant 5 segons i es separava.

- **mesurar els volums obtinguts i els ºBrix**

  Com a resultat de cada assaig s'obtenien tres mostres: el concentrat (fase líquida), el gel (fase sòlida) i el rentat (corresponent als soluts adherits en el gel). De les tres fraccions sen mesurava el volum amb una pipeta, i s'analitzava el contingut en sacarosa amb el refractòmetre.

5.1. Paràmetres estudiats

Mitjançant la equació extreta experimentalment per Hernández, (2008), s'aconsegueix obtenir la densitat aproximada de la fracció sòlida (en estat líquid) en funció de la seva concentració en sacarosa. Aquesta dada és necessària per tal de calcular la concentració del gel format. L'expressió és la següent:

Equació 1:

$$\rho = a + bT + cC + d\,C_2$$

On T és la temperatura, que fixarem a 10ºC pera tots els assajos, i C és el contingut en sacarosa en ºBrix. Els valors de a, b i c es mostren a la taula següent:

Taula 7. Valors d'a, b i c a 10ºC per la sacarosa

Sucre	a	b	c	d
Sacarosa	1000,4	-0,191	4,05	0,0133

El resultat de l'equació ve donat en Kg/m^3, i es passa a g/ml per ajustar les magnituds a l'escala dels assajos mitjançant el següent factor de conversió:

$$X\frac{Kg}{m^3}\frac{1m^3}{10dm^3}\frac{1dm}{1l}\frac{1l}{1000\,ml}\frac{1000g}{1Kg}=\frac{g}{ml}$$

- **Coeficient de distribució (*k*)**

  Aquest coeficient és una relació entre les concentracions del concentrat i del gel (Gunathilake, Mihiri; Shimmura, Kiyomi; Miyawaki, 2013). Es calcula fent servir només les dades de la fase líquida (concentrat) d'acord amb la següent equació:

$$(1-k)\cdot\log(V_l/V_0)=\log(C_0/C_l)$$

De manera que si aïllem la k obtindrem:

Equació 2:

$$k=1-\frac{\log(C_0/C_l)}{\log(V_l/V_0)}$$

On C_0 i C_l són la concentració i inicial i final, i V_0 i V_l són els volums inicials i finals

- **Índex de concentració (*IC*)**

  Es defineix com la relació entre la solució concentrada (C_l), i la concentració de la solució inicial (C_0). També es conegut com la concentració relativa (Nakagawa et al. 2009). Ve donat per la següent expressió:

Equació 3:

$$IC=\frac{C_l\ (^{\circ}Brix\ concentrat)}{C_0\ (^{\circ}Brix\ solució\ inicial)}$$

- **Eficiència de la crioconcentració (*eff*)**

  La eficiència de cada assaig de concentració és funció de l'augment en la concentració de la solució en relació a la quantitat de sucre retinguda en el gel. Com a regla general, com menor siguin els soluts retinguts en el gel, més soluts hauran estat concentrats en la solució (Raventós, Hernández, Auleda, & Ibarz, 2007). Es defineix amb la següent equació:

Equació 4:

$$eff = \frac{C_l\ (^{\circ}Brix\ concentrat) - C_i(^{\circ}Brix\ gel\ format)}{C_l\ (^{\circ}Brix\ concentrat)} \cdot 100$$

6. Resultats

6.1. Assaig preliminar, concentració variable

En aquest primer assaig es va treballar amb 10 ml de solucions de sacarosa de 1, 5, 10 i 20ºBrix durant 30 min mantenint l'imant a 1000 rpm i una temperatura del refrigerant constant de -12ºC.

Com es pot observar a la **taula 4**, no es va poder concentrar la solució de sacarosa de 20ºBrix degut a la creació de gel en suspensió. No va ser degut al subrefredament durant la congelació perquè l'assaig s'havia realitzat amb presència de cristall llavor, tal i com es mostra a la **figura 25**. L'explicació més plausible és que el subrefredament constitucional (**figura 10**) va ser tan acusat que la puresa del gel format no va ser la necessària per tal de formar una capa cristal·lina prou sòlida com per resistir la rotació de l'imant, i es va anar

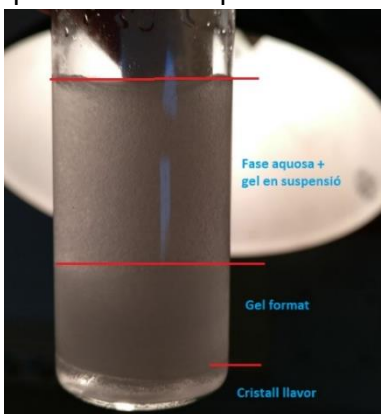

Figura 25. Detall del cristall llavor, la fase sòlida i la fase concentrada on s'observa gel en suspensió en un assaig a 20ºBrix.

desprenent formant gel en suspensió. A més a més, el grau de concentració obtingut no ha estat massa elevat si ho comparem amb altres sistemes de crioconcentració.

A la figura següent (**figura 26**) es mostra la concentració del gel i de la fase concentrada obtinguts en l'assaig preliminar, en funció de la concentració inicial de la mostra. Com era d'esperar, pels resultats publicats en altres estudis com Villena, (2014), com més concentrada sigui la solució inicial, més quantitat de soluts quedaran retinguts en el gel format.

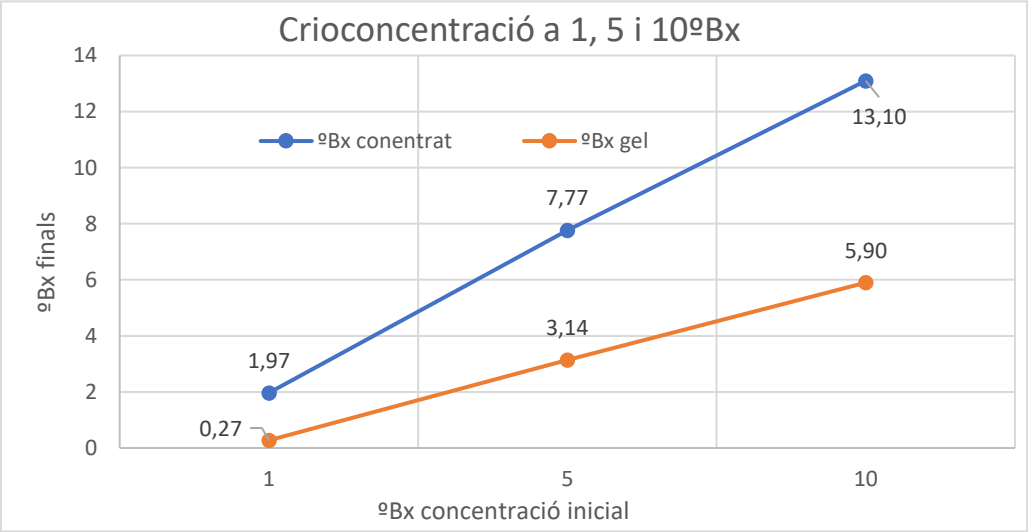

Figura 26 Evolució de la concentració de la solució (blau) i del gel (taronja) en assajos preliminars a 1, 5 i 10ºBrix

Font: elaboració pròpia.

6.2. Assaig general: concentració, temperatura i rpm variables

En aquest assaig, es van concentrar 10 ml de les mateixes solucions que l'anterior (1, 5, 10 i 20ºBrix), però només durant 20 min per tal de garantir l'estabilitat de l'imant. Per tal de veure els efectes dels diferents factors en els resultats, es van combinar diferents valors tal i com es mostra a la **taula 5** de l'apartat 5. Els resultats obtinguts es presenten a continuació en la **taula 8**. A continuació s'estudiaran els efectes dels diferents factors (concentració, temperatura i rpm) sobre els paràmetres estudiats (*k*, *IC* i *eff*), per separat.

Taula 8. Dades experimentals de l'assaig general.

ºBx inicials	Tª refrigerant	rpm	repetició	ml concentrat	º Bx concentrat	º Brix gel format	k	IC	Eff
1	-12	1100	1	6,1	1,70	0,25	0,00	1,70	85,29
			2	5,9	1,60	0,25	0,11	1,60	84,45
			3	6	1,60	0,12	0,08	1,60	92,22
		500	1	5,5	1,50	0,50	0,32	1,50	66,99
			2	5,5	1,50	0,50	0,32	1,50	66,99
			3	5,6	1,50	0,50	0,30	1,50	66,99
	-6	1100	1	7,6	1,30	0,00	0,04	1,30	100,00
			2	7,5	1,40	0,15	0,00	1,40	89,45
			3	7,6	1,30	0,00	0,04	1,30	100,00
		500	1	7,6	1,30	0,16	0,04	1,30	88,03
			2	7,9	1,20	0,16	0,23	1,20	86,76
			3	7,6	1,30	0,16	0,04	1,30	87,77
5	-12	1100	1	5,6	6,50	2,48	0,55	1,30	61,79
			2	5,1	6,70	2,68	0,57	1,34	59,93
			3	5,7	6,40	2,60	0,56	1,28	59,44
		500	1	4,9	6,20	3,04	0,70	1,24	51,00
			2	5,4	6,00	2,98	0,70	1,20	50,34
			3	6	5,90	3,03	0,68	1,18	48,73
	-6	1100	1	7,7	5,70	1,65	0,50	1,14	71,10
			2	7,6	5,70	1,65	0,52	1,14	71,10
			3	7,9	5,50	1,78	0,60	1,10	67,56
		500	1	7,4	5,60	2,18	0,62	1,12	61,12
			2	7,4	5,60	2,18	0,62	1,12	61,12
			3	8,1	5,50	2,33	0,55	1,10	57,68
10	-12	1100	1	6,5	12,20	4,09	0,54	1,22	66,51
			2	6,8	11,70	5,00	0,59	1,17	57,29
			3	5,5	12,90	5,06	0,57	1,29	60,79
		500	1	5,5	12,10	6,38	0,68	1,21	47,27
			2	5,7	12,10	6,19	0,66	1,21	48,83
			3	5,4	12,20	6,19	0,68	1,22	49,25
	-6	1100	1	7,6	11,30	3,73	0,55	1,13	66,96
			2	8,3	10,80	2,39	0,59	1,08	77,84
			3	7,5	11,40	3,62	0,54	1,14	68,23
		500	1	7,4	11,10	4,84	0,65	1,11	56,36
			2	7,7	10,80	5,16	0,71	1,08	52,26
			3	7,4	11,10	4,84	0,65	1,11	56,36
20	-12	1100	1	6,5	22,30	11,60	0,75	1,12	47,97
			2	6,1	22,70	12,62	0,74	1,14	44,39
			3	5,9	22,80	13,17	0,75	1,14	42,22
		500	1	5,9	22,20	12,32	0,80	1,11	44,49
			2	5,9	22,20	14,51	0,80	1,11	34,62
			3	5,9	22,50	14,22	0,78	1,13	36,79
	-6	1100	1	8,5	20,60	9,62	0,82	1,03	53,28
			2	8,5	20,70	9,33	0,79	1,04	54,94
			3	8,4	21,00	13,75	0,72	1,05	34,50
		500	1	8,2	21,10	15,58	0,73	1,06	26,17
			2	8,5	20,30	13,41	0,91	1,02	33,94
			3	8,2	21,00	10,62	0,75	1,05	49,43

6.2.1 Coeficient de distribució (*k*)

Per tal de saber quins factors afecten significativament (índex de confiança 95%) al coeficient de distribució, s'ha realitzat un GLM, prenent com a resposta al paràmetre *k.* els resultats es mostren en la **taula 9.** Com es pot observar, tots els factors individuals i les interaccions dobles tenen un efecte significatiu ($p \leq 0,05$) sobre aquesta**.**

D'acord amb l'estadístic F, el factor que té més influència (valor de F molt elevat) sobre la *k, és* la concentració inicial. La velocitat de rotació també té un valor força elevat comparat amb els demés.

Taula 9. Efectes dels paràmetres de treball sobre la *k*

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
ºBrix	3	2,82908	0,943027	399,14	0,000
Tª refrigerant	1	0,02092	0,020921	8,85	0,005
rpm	1	0,12093	0,120929	51,18	0,000
ºBrix*Tª refrigerant	3	0,03407	0,011356	4,81	0,007
ºBrix*rpm	3	0,02533	0,008443	3,57	0,024
Tª refrigerant*rpm	1	0,01385	0,013853	5,86	0,021

A continuació es passarà a comentar la separació de les mitjanes per Tukey de les tres interaccions dobles, per tal d'interpretar la influència de cada factor.

Comparació de mitjanes per Tukey. Resposta: *k*

- **ºBrix x Tª refrigerant**

Taula 10. Tukey per ºBrix x Tª refrigerant - *k*

20 -6	6	0,786558	A			
20 -12	6	0,770664	A			
5 -12	6	0,625374		B		
10 -12	6	0,620781		B		
10 -6	6	0,616420		B		
5 -6	6	0,568641		B		
1 -12	6	0,188900			C	
1 -6	6	0,067084				D

En la comparació de Tukey per la interacció doble ºBrix x temperatura del refrigerant (**taula 10**) podem veure com no hi ha cap diferència significativa entre les mitjanes obtingudes en els assajos a 5 i 10ºBrix (**grup B**). Per tant, la temperatura del refrigerant no ha tingut cap influència significativa en aquestes concentracions. De la mateixa manera, tampoc ha afectat sobre els assajos realitzats a 20ºBrix i per això els situem en el mateix grup (**A**). Per contra, si que ha influït a les proves de 1ºBrix on trobem els **grups C** i **D** per separats, en funció de la temperatura de treball, on aquest últim ha obtingut els millors resultats de *k.*

La viscositat afecta directament sobre el coeficient de distribució ja que si aquesta augmenta, hi haurà menys difusió de soluts cap a la fase líquida, i per tant, hi haurà més retenció en el gel. Com ja s'ha explicat, la viscositat augmenta en funció de la

concentració, i aquesta és més elevada a la zona de la interfície, pel que es forma una zona on la viscositat local és major que la mitjana del fluid. La temperatura del fluid també fa augmentar inversament la viscositat. En el cas de la sacarosa, aquest augment de la viscositat en funció de la concentració, no és lineal, pel que es podria explicar el comportament de l'agrupació entre els 5 i 20ºBrix.

A molt baixes concentracions (1ºBrix) la viscositat és molt baixa pel que el seu efecte sobre la difusió de soluts no eclipsa l'efecte de la temperatura de treball (que té molta menys influència). En cavi, per a les demés concentracions, la viscositat és tal que no permet distingir entre -6 i -12ºC. L'efecte de la temperatura sobre la k concorda amb les investigacions prèvies. (Liu, Mjyawaki, & Nakamura, 1997; Moussaoui Hajji, 2016).

- **ºBrix x rpm**

Taula 11. Tukey per ºBrix x rpm - *k*

ºBrix*rpm	N	Media	Agrupación					
20 500	6	0,795655	A					
20 1100	6	0,761567	A	B				
10 500	6	0,671948		B	C			
5 500	6	0,645582			C	D		
10 1100	6	0,565253				D	E	
5 1100	6	0,548433					E	
1 500	6	0,209797						F	
1 1100	6	0,046186							G

Podem separar els resultats de la **taula 11** entre 20ºBrix, 5 i 10ºBrix i 1ºBrix, on, com era d'esperar per les investigacions prèvies (Liu et al., 1997; Moussaoui Hajji, 2016), els assajos realitzats amb una agitació més vigorosa (1100rpm) han obtingut, en general, una menor retenció de sòlids que els realitzats amb menor agitació (500 rpm) essent els realitzats a 1ºBrix i 1100 rpm els que han obtingut els millors resultats de *k*. Això pot ser degut a que l'agitació millora la difusió dels soluts cap a la fase aquosa, evitant que quedin retinguts.

En el cas dels assajos realitzats a 1ºBrix, la diferència és significativa (**grups F** i **G**), en els realitzats a 5 i 10ºBrix no és suficient per crear grups separats, i a 20ºBrix no hi ha diferències significatives entre les dues velocitats d'agitació. És a dir, a mesura que la concentració inicial augmenta, la influència de la velocitat d'agitació sobre la *k* va desapareixent. Aquest efecte ja s'ha observat en altres estudis com a Ojeda,

(2014). El més probable és que també sigui degut a l'augment de la viscositat en funció de la concentració.

- **Tª refrigerant x rpm**

Taula 12. Tukey per Tª refrigerant x rpm - *k*

Tª refrigerant*rpm	N	Media	Agrupación		
-12 500	12	0,618611	A		
-6 500	12	0,542881		B	
-12 1100	12	0,484248			C
-6 1100	12	0,476471			C

En aquesta interacció doble (**taula 12**) podem observar que per les 1100 rpm i les dues temperatures de funcionament tenim uns valors de *k* significativament iguals (**grup C**) pel que podem intuir que quan l'agitació és més forta, la temperatura de funcionament no té tanta importància, en canvi a revolucions baixes, passa just al contrari, i depenent de la temperatura, tindrem valors significativament diferents de *k* (**grup A** i **B**). Els millors resultats de *k* s'obtenen en el **grup C**, és a dir, els assajos realitzats a una velocitat de gir més elevada.

6.2.2 Índex de concentració (IC)

A la **taula 13** es presenten els resultats d'aplicar el GLM prenent com a variable resposta a l'*IC.* Si observem els p-valors dels factors individuals i de les interaccions dobles, veiem que totes són significatives ($p \leq 0,05$).

Taula 13. Efectes dels paràmetres de treball sobre la *IC*

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
°Brix	3	0,82745	0,275817	237,14	0,000
Tª refrigerant	1	0,26850	0,268502	230,85	0,000
rpm	1	0,02385	0,023852	20,51	0,000
°Brix*Tª refrigerant	3	0,05911	0,019702	16,94	0,000
°Brix*rpm	3	0,01659	0,005530	4,75	0,007
Tª refrigerant*rpm	1	0,00521	0,005208	4,48	0,042

Si ens fixem en l'estadístic F, podem veure que els factors que tenen una major influència sobre la variable resposta són la concentració inicial i la temperatura del refrigerant.

A continuació s'analitzarà la separació de mitjanes per Tukey de les tres interaccions dobles per tal d'interpretar la influència de cada factor.

Comparació de mitjanes per Tukey. Resposta: *IC*

- **ºBrix x Tª refrigerant**

Taula 14. Tukey per ºBrix x Tª refrigerant - *IC*

ºBrix*Tª refrigerant	N	Media	Agrupación			
1 -12	6	1,56667	A			
1 -6	6	1,30000		B		
5 -12	6	1,25667		B	C	
10 -12	6	1,22000			C	
20 -12	6	1,12250				D
5 -6	6	1,12000				D
10 -6	6	1,10833				D
20 -6	6	1,03917					E

Com es pot veure en aquesta comparació de Tukey per la interacció doble de ºBrix x Tª refrigerant – *IC* (**taula 14**), l'assaig amb el millor *IC* (més elevat), és 1ºBrix a -12ºC, que es situa en el **grup A** i és significativament diferent a tots els demés. Per contra, la que té pitjors resultats es la del **grup E**, 20ºBrix a -6ºC. El més interesant a dir és que les mitjanes de l'*IC* dels assajos realitzats a 5, 10 i 20ºBrix s'han ordenat per ordre de temperatura del refrigerant i no de concentració inicial. Ha estat un resultat acord amb les investigacions prèvies (Moreno, Raventós, Hernández, & Ruiz, 2014), on s'observa la gran influència de la temperatura per aquest paràmetre.

- **ºBrix x rpm**

Taula 15. Tukey per ºBrix x rpm - *IC*

ºBrix*rpm	N	Media	Agrupación			
1 1100	6	1,48333	A			
1 500	6	1,38333		B		
5 1100	6	1,21667			C	
10 1100	6	1,17167			C	
5 500	6	1,16000			C	
10 500	6	1,15667			C	
20 1100	6	1,08417				D
20 500	6	1,07750				D

En la comparació de la interacció doble ºBrix x rpm – *IC* (**taula 15**) podem veure que en els valors més elevats de *IC* es troben els assajos realitzats a 1ºBrix, separats en dos grups significativament diferents, **A** i **B**, en funció de les rpm de treball**.** Per contra, els valors més baixos (**grup D**) pertanyen als assajos realitzats

a 20ºBrix. Tots els demés assajos obtenen resultats significativament iguals i es s'agrupen en el **grup C**, pel que podem dir que no hi ha diferències en quant a l'índex de concentració en els assajos realitzats a 5 i 10ºBrix, encara que es modifiquin les rpm. Podem dir que per a l'*IC* les rpm només tenen un efecte significatiu a baixes concentracions, i que a partir dels assajos realitzats a 5ºBrix els resultats depenen de l'efecte de la concentració sobre el paràmetre i no de la velocitat de gir.

- **Tª refrigerant x rpm**

Taula 16. Tukey per Tª refrigerant x rpm - *IC*

Tª refrigerant*rpm	N	Media	Agrupación		
-12 1100	12	1,32417	A		
-12 500	12	1,25875		B	
-6 1100	12	1,15375			C
-6 500	12	1,13000			C

En aquesta última comparació de Tukey per a la interacció doble de temperatura del refrigerant x rpm (**taula 16**), trobem que els **grups A** i **B** pertanyen als assajos realitzats a -12ºC on les rpm més elevades han obtingut el millor resultat. Això és degut a que a temperatures de refrigerant més baixes, més elevada serà la velocitat de creixement dels cristalls. Segons les investigacions prèvies, (Gunathilake, Mihiri; Shimmura, Kiyomi; Miyawaki, 2013) a rpm més elevades, la *IC* també augmenta ja que com més vigorosa sigui l'agitació més difusió hi haurà de soluts cap a la fase concentrada.

En el **grup C** trobem els assajos realitzats a -6ºC, els quals no han donat diferències significatives entre les dues velocitats de rotació de l'imant, pel que queda clar que l'efecte de la temperatura de refredament eclipsa la influència de les rpm. Ens confirma que el factor temperatura del refrigerant té més influència sobre el paràmetre *IC*.

6.2.3 Eficiència (*eff*)

Aplicant de nou el GLM i prenent com a variable resposta a l'eficiència, s'ha obtingut la **taula 17**. Si observem els p-valors dels factors individuals, tots tenen un efecte significatiu ($p \leq 0,05$) sobre el paràmetre. Pel que fa a les interaccions dobles, tan sols ºBrix x Tª de refrigerant té un efecte significatiu sobre el paràmetre estudiat.

Si ens fixem en l'estadístic F, el factor amb més importància és la concentració inicial. També té un valor força elevat la velocitat de gir de l'imant, pel que aquets factors seran els que més importància tindran sobre l'eficiència.

Taula 17. Efectes dels paràmetres de treball sobre la *eff*

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
ºBrix	3	1,11014	0,370045	131,06	0,000
Tª refrigerant	1	0,08117	0,081166	28,75	0,000
rpm	1	0,17275	0,172752	61,18	0,000
ºBrix*Tª refrigerant	3	0,03270	0,010901	3,86	0,017
ºBrix*rpm	3	0,00846	0,002820	1,00	0,405
Tª refrigerant*rpm	1	0,00030	0,000303	0,11	0,745

A continuació s'agruparan les mitjanes mitjançant el mètode Tukey de la interacció doble que afecta significativament a l'eficiència (ºBrix x Temperatura de refrigerant) i els factors individuals velocitat de gir i temperatura del refrigerant. Degut a que la *k* i l'*eff* estan inversament relacionades, s'esperen uns resultats similars però contraris: a menor coeficient de distribució, major serà l'eficiència. Per això s'han introduït les dades en tant per un en comptes de en tant per cent.

Comparació de mitjanes per Tukey. Resposta = *eff*

- **Temperatura del refrigerant**

  Com era d'esperar, per les investigacions prèvies (Raventós et al., 2007), els assajos realitzats a una temperatura major (-6ºC) han obtingut una *eff* major, i significativament diferent als que s'han realitzat a una menor temperatura (-12ºC), que han obtingut valors més baixos. Per tant, els millors resultats s'obtenen realitzant la concentració a -6ºC ja que l'eficiència és significativament major. Això pot ser degut a que com la temperatura és més elevada, la velocitat de creixement dels cristalls és menor i hi ha menys retenció

de soluts, i per tant, l'eficiència del procés també obtindrà els seus millors resultats en aquesta temperatura de funcionament.

- **rpm**

  Els assajos realitzats amb una agitació més vigorosa (1100rpm) obtenen significativament una menor retenció de sòlids, i per tant una major eficiència, que els realitzats amb menor agitació. Això pot ser degut, de la mateixa manera que amb el paràmetre *k,* a que l'agitació millora la difusió dels soluts cap a la fase aquosa, evitant que quedin retinguts.

- **ºBrix x Tª refrigerant**

Taula 18. Tukey per ºBrix x Tª refrigerant - *eff*

ºBrix*Tª refrigerant	N	Media	Agrupación			
1 -6	6	0,920013	A			
1 -12	6	0,771531		B		
5 -6	6	0,649456			C	
10 -6	6	0,630006			C	D
5 -12	6	0,552064			C	D
10 -12	6	0,549909				D
20 -6	6	0,420462					E
20 -12	6	0,417462					E

En la **taula 18**, es pot observar que l'agrupació és molt similar a la homòloga per al paràmetre *k* (**taula 10**). Podem distingir entre els assajos realitzats a 20ºBrix (**grup E**) on la temperatura no influeix en el resultat, i els realitzats a 1ºBrix (**grup A** i **B**), on en funció de la temperatura, s'obtenen resultats significativament diferents, essent els assajos realitzats a 1ºBrix i -6ºC els que tenen millors. En els assajos realitzats a 5 i 10ºBrix, s'obtenen resultats molt similars entre si, però ordenats en funció de la temperatura del refrigerant, pel que tal i com s'ha explicat per la k, queda present que l'efecte de la temperatura va perdent influència a mesura que la concentració inicial és més elevada.

6.2.4 Discussió general

A les gràfiques que es mostren a continuació en la **figura 27**, podem veure de forma resumida tot el que s'ha descrit en els apartats anteriors respecte els paràmetres *k* i *eff*.

Si comparem el coeficient de distribució i l'eficiència es pot observar gràficament el que s'ha dit respecte la relació inversa que hi ha entre aquets dos paràmetres. Degut a que la concentració inicial és el factor més influent, es pot apreciar clarament com la *k* augmenta mesura que aquesta és més elevada. De la mateixa manera, la eficiència segueix la tendència inversa. Els demés factors que afecten significativament provoquen un clar patró que es va repetint al llarg dels experiments. El més destacable és la velocitat de gir, on a 500 rpm s'obtenen (en general) pitjors resultats, i a 1100 rpm més bons. Això és degut a que aquest paràmetre de treball és el segon per odre d'influència respecte l'eficiència i el coeficient de distribució. L'efecte de la temperatura del refrigerant s'aprecia sobretot a la concentració més baixa ja que la influència de la viscositat provocada per la concentració és molt inferior respecte a les demés.

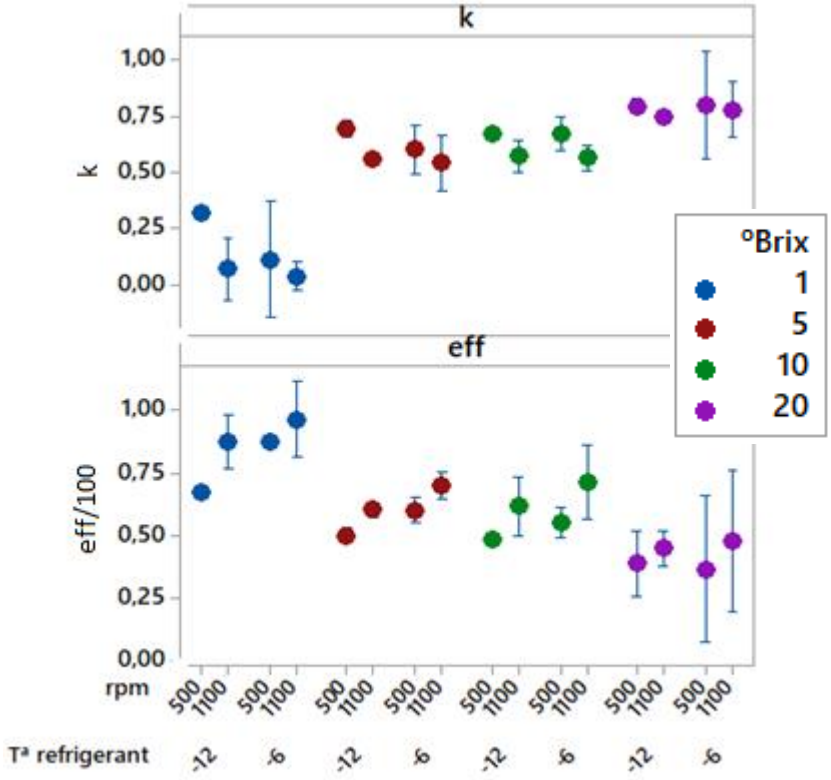

Figura 27. Resultats obtinguts de *k* i *eff* respecte a la temperatura del refrigerant, la velocitat de gir i la concentració inicial.

Font: elaboració pròpia a partir dels assajos.

Els millors resultats s'obtenen realitzant la crioconcentració a -6ºC i 1100 rpm amb una concentració inicial de 1ºBrix, tant per l'eficiència com per al coeficient de distribució. Els valors són molt pròxims al 100% de l'eficiència, o el que és el mateix, 0% de retenció de soluts en el gel.

A la gràfica de la **figura 28** que es presenta a continuació es mostra de forma resumida tot el que s'ha descrit en l'apartat anterior respecte al paràmetre *IC*.

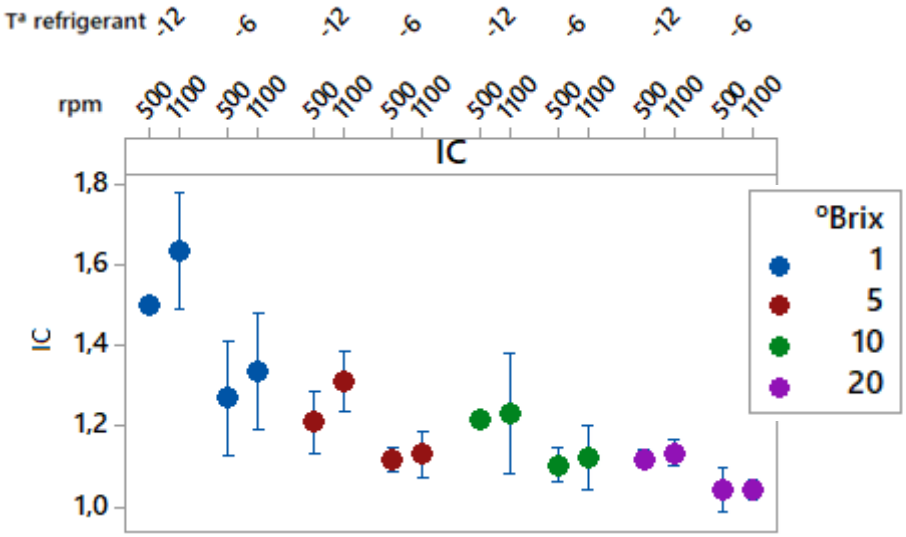

Figura 28. Resultats obtinguts de IC respecte a la temperatura del refrigerant, la velocitat de gir i la concentració inicial.

Font: elaboració pròpia a partir dels assajos.

Com es pot observar, segueix una clara tendència descendent a mesura que la concentració inicial és més elevada, però també s'aprecien que les diferents temperatures del refrigerant provoquen pics, on a -12ºC els resultats són més elevats. Això és degut a que aquestes dues variables de treball (temperatura i ºBrix) tenen quasi la mateixa influència sobre l'*IC*. Pel que fa a la velocitat de gir, es pot apreciar el seu efecte a concentracions baixes, on a 1100 s'obtenen els valors més elevats. Per tant, els millors resultats s'han obtingut realitzant els assajos a la concentració de 1ºBrix a 1100 rpm a -12ºC, pel que no coincideixen amb els paràmetres anteriors en quant a la temperatura del refrigerant.

7. Conclusions

En conseqüència de l'estudi de la crioconcentració progressiva amb agitació magnètica de solucions de sacarosa, podem dir que:

- S'ha aconseguit posar en marxa l'equip correctament i realitzar les proves necessàries per tal de portar a terme aquest estudi.
- S'ha corroborat per mitjà de mètodes estadístics, que els factors analitzats (concentració, temperatura del refrigerant i velocitat d'agitació) influeixen significativament sobre els paràmetres descriptius de la crioconcentració (*k*, *IC* i *eff*).
- Queda clar que aquest sistema està molt limitat. No s'han pogut portat a terme assajos de durada superior a 20 min per a la concentració de 20ºBrix per la saturació del concentrat amb gel en suspensió que evita l'agitació magnètica. Aquest gel en suspensió i la curta durada dels assajos no ha permès concentrar les solucions inicials a nivells equiparables a altres sistemes. L'agitador utilitzat no té suficient força per trencar la xarxa de gel en suspensió.
- S'ha comprovat l'eficàcia de la utilització del cristall llavor en aquest tipus de sistemes de crioconcentració, per la eliminació del fenomen del subrefredament.
- Les condicions més favorables per aquest equip són amb concentracions inicials de 1ºBrix i 1100rpm, i -6ºC si es busca la màxima eficiència i menor retenció de soluts, o -12ºC si es busca obtenir el màxim índex de concentració.
- Es compleix la tendència esperada de que a menor concentració i inicial, s'obtenen millors resultats degut a que la retenció de sòlids és menor. Això es deu a que la viscositat és directament proporcional a la concentració, i com major sigui aquesta pitjor s'efectuarà la difusió de soluts cap a la fase líquida.
- En general, a menor temperatura de refredament es concentra més la solució, degut a que el creixement dels cristalls és més ràpid, i per conseqüent la retenció de soluts és major. Per tant, a major temperatura de refrigeració, es concentra més lent, però es obté un gel més pur.
- Per últim, s'ha comprovat la gran importància de l'agitació en aquests tipus de sistema ja que agilitza la difusió dels soluts cap a la fase líquida reduint el subrefredament constitucional i l'augment de la viscositat de la interfície.

8. Propostes de millora

Un dels principals problemes que s'han tingut és la saturació de la fase líquida amb gel en suspensió que evita l'agitació magnètica, i redueix l'aigua disponible que es pot adherir a la capa de gel. Això podria ser per que només s'han fet servir 10 ml de mostra per a cada assaig, de manera que l'equip de fred absorbeix l'energia massa ràpidament, provocant molt subrefredament constitucional, creixement ràpid dels cristalls, i creixement també dels cristalls en suspensió. També queda present que l'agitador magnètic utilitzat no té suficient força com per trencar el gel en suspensió.

Per tant, una possible manera de solucionar, o millorar l'equip de crioconcentració, seria **augmentar el volum de la mostra**, o utilitzar un altre recipient, procurant que la relació entre la superfície d'absorció d'energia i el volum de mostra sigui la menor possible. D'aquesta manera s'absorbiria menys energia per quantitat de mostra pel que el creixement del cristall seria més progressiu, i donaria més temps a la difusió dels cristalls.

Una altra millora seria la **utilització de imants més grans i pesats** pel que la seva inèrcia seria major i suportarien millor la resistència del gel en suspensió. També es podrien provar agitadors magnètics més potents. Durant les investigacions d'aquest treball es van portar a terme diversos assajos aplicant el que s'acaba d'explicar, i es podria concloure que suposaria una millora per al sistema.

Es van realitzar diverses proves amb imants més pesats i augmentant el volum del mateix recipient fins a 20 ml, i es van poder allargar els assajos de 1, 5 i 10ºBrix fins a 90 minuts. L'aparició gel en suspensió va ser molt més lenta, i el gruix de gel obtingut major. Un problema sorgit d'aquest major gruix és que el camp magnètic es va debilitant a mesura que l'imant s'eleva amb el gel pel que s'ha d'anar reduint la velocitat per tal que no es desestabilitzi. Els resultats obtinguts són lleugerament millors, però s'ha passat de 20 min a 90 min de durada pel que s'hauria de valorar si compensa. En definitiva, el més probable és que s'obtinguin millors resultats fent servir les millores proposades, però el temps necessari augmenta de forma exponencial en quant s'augmenta el volum de la mostra.

Es podria pensar en una modificació de l'equip de crioconcentració en el que s'anés extraient l'energia a través de la capa de gel com fins ara, però que per una altra banda, la solució concentrada s'anés escalfant lo just per no deixar créixer els nuclis de gel en

suspensió. Si s'aconseguís aquest equilibri, es podrien allargar els assajos amb 10 ml i obtenir resultats amb algun interès a nivell laboratori.

9. Bibliografia

Aider, M., & de Halleux, D. (2009). Cryoconcentration technology in the bio-food industry: Principles and applications. *LWT - Food Science and Technology*. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.08.013

Akyurt, M., Zaki, G., & Habeebullah, B. (2002). Freezing phenomena in ice – wáter systems. Energy Conversion and Management, 43, 1773–1789

Alluhayb, A. H., & Logue, B. A. (2017). The analysis of aroma/flavor compounds in green tea using ice concentration linked with extractive stirrer. *Journal of Chromatography A*. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.08.049

Gunathilake, Mihiri; Shimmura, Kiyomi; Miyawaki, O. (2013). Analysis of Solute Distribution in Ice Formed in Progressive Freeze-concentration. *Food Science and Technology Research*, *19*(3), 369–374. https://doi.org/10.3136/fstr.19.369

Hernández, E. (2008). Crioconcentració de fluids alimentaris en un refredador de pel·lícula descendent. Tesis doctoral. DEAB-UPC.

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.

Liu, L., Miyawaki, O., & Nakamura, K. (1997). Progressive Freeze-Concentration of Model Liquid Food. *Food Sd Technol. Int. Tokyo*, *3*(4), 348–352. https://doi.org/10.3136/fsti9596t9798.3.348

Liu, L., Fujii, T., Hayawaka, K., Miyawaki, O. (1998) Prevention of initial supercooling in progressive freeze-concentration. Biosci. Biotecnol. Biochem, 62 (12), 2467-2469.

Maslamani, N., Manandhar, E., Geremia, D. K., & Logue, B. A. (2016). ICE Concentration Linked with Extractive Stirrer (ICECLES). *Analytica Chimica Acta*, *941*, 41–48. https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.09.003

Moreno, F. L., Raventós, M., Hernández, E., & Ruiz, Y. (2014). Block freeze-concentration of coffee extract: Effect of freezing and thawing stages on solute recovery and bioactive compounds. *Journal of Food Engineering*, *120*(1), 158–166.

https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.07.034

Moussaoui Hajji, C. (2016). Optimización del proceso de crioconcentración en capa, de soluciones de sacarosa mediante la utilización de la metodología de superfície de respuesta (RSM).Trabajo final de grado en Ingeniería de sistemas biológicos. ESAB-UPC.

Mullin, J. W. (2001). Nucleation in Crystallization (Fourth., pp. 181–215). Oxford.

Ojeda, A. (2014). Crioconcentración progresiva en soluciones de sacarosa. Trabajo de fin de gradao ingenieria alimentaria. ESAB-UPC.

Orrego Alzate, C. E. (2008). Congelación. In Congelación y Liofilización de Alimentos (pp. 1– 43). Colombia: Orrego A.C.E.

Osato Miyawaki . Freeze Concentration (2010). In Encyclopedia of Agricultural, Food, and Biological Engineering, Second Edition. Taylor and Francis: New York, Published online: 28 Sep 2010; 624-626.

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.

Ping Chen, Xiao Dong Chen, Kevin W. Free (1996). Measurement and Data Interpretation of the Freezing Point Depression of Milks. Journal of Food Engineering. 30, 239-253.

Raventós, M., Hernández, E., Auleda, J., & Ibarz, A. (2007). Concentration of aqueous sugar solutions in a multi-plate cryoconcentrator. *Journal of Food Engineering*, *79*(2), 577–585. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.02.017

Ratkje, S.K., Flesland, O. (1995). Modelling the freeze concentration process by irreversible thermodynamics. Journal of Food Engineering. 25, 553-567.

Roos, Y. H. (1995a). Physical State and Molecular Mobility. In Phase Transitions in Foods (pp. 19–48). San Diego.

Ruiz, Y., Sánchez, J., Auleda, J. ., Hernández, E., & Raventós, M. (2008). Aplicaciones de la crioconcentración en la industria agroalimentaria. Revisión. *II Congreso*

Iberoamericano de Seguridad Alimentaria; V Congreso Español de Ingeniería de Los Alimentos. Retrieved from http://hdl.handle.net/2117/2504

Singh, N.I., Ramteke, R.S., Rekha, M.N. and Eipeson, W.E. (1993). Review. Methods for concentration of fruit juices: a critical evaluation. J. Food Sci. Tchnol. Vol 30, núm 6, 391- 402.

Villena, I. (2014). Caracterización del equipo piloto de crioconcentración de película alimentado con bomba peristáltica y variador de velocidad : ensayos con azúcares básicos. Treball de fi de grau en enginyeria alimentària. ESAB-UPC. 2014. http://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/21973/memoria.pdf?sequence=4

Yamazaki, Y., Yazawa, H., Hirata, Y. (2000). Freeze Concentration with Ice-Lining in a Crystallizer of Agitated Vessel. In B. S. Gupta and S. Ibrahim (Eds.),Mixing and Crystallization (pp 95-104). Springer Netherlands