



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola d'Enginyeria Agroalimentària
i de Biosistemes de Barcelona

ESTUDIO DE CRIOCONCENTRACIÓN EN BLOQUE ASISTIDA POR CENTRIFUGACIÓN PARA ZUMOS DE TOMATE

Trabajo final de Máster KET4Food + Bio
Tecnologías Facilitadoras para la industria
Agroalimentaria y Bioprocesos

Autor: Dominique Aguilar Martínez

Tutor: Eduardo Hernández

01 / octubre / 2021

Resumen

La concentración de fluidos alimentarios permite la transformación de materia prima a productos estables y con vida útil más larga. La crioconcentración es una tecnología que alcanza un alto grado de concentración mediante el uso de temperaturas bajas. Esto permite obtener líquidos de alta calidad nutricional y retención de sus componentes termolábiles. Entre los métodos de crioconcentración, el sistema en bloque (BFC) asistido con centrifugación es una alternativa útil para la recuperación de solutos ocluidos en el hielo para varios zumos, sin embargo, existe poca evidencia en zumos de tomate. Es importante retener los compuestos bioactivos del tomate, ya que este es fuente de vitaminas, carotenos y polifenoles, todos sensibles al calor. Por esto, el propósito de este trabajo es presentar al sistema BFC como alternativa para la concentración de zumo de tomate. Se realizó un diseño experimental con la Metodología de Superficie de Respuesta para estudiar el efecto de los factores tiempo y velocidad de centrifugación sobre las variables respuesta: índice de concentración (IC), eficiencia (Eff) y rendimiento de solutos (Y). Posteriormente, se buscó optimizar el sistema en función de la variable IC. Los resultados mostraron que ambos factores (tiempo y velocidad) tuvieron un efecto significativo sobre todas las variables de respuesta. El IC optimo fue de 5.2, este se obtuvo a 3200 rpm durante 54 minutos de centrifugación, alcanzando una concentración máxima de 24.2°Brix, partiendo de un zumo inicial de 4.7°Brix. La calidad del zumo obtenido en estas condiciones se comparó con un zumo concentrado mediante evaporación. Se analizó en función del color, acidez, contenido de ácido ascórbico, polifenoles y licopeno. Los hallazgos indicaron mayor degradación de estos compuestos en el zumo evaporado. A partir de los resultados se demostró que BFC es una tecnología efectiva para concentrar, conservando la calidad y características originales del zumo de tomate, en cuanto al color y retención de los compuestos bioactivos.

Palabras Claves: Crioconcentración en bloque asistida por centrifugación, zumo de tomate, Metodología de Superficie de Respuesta, proceso de optimización, índice de concentración.

Abstract

The concentration process allows the transformation of food fluids to stable products with a longer shelf life. Freeze concentration is a technology that achieves a high degree of concentration through the use of low temperatures. This allows to obtain liquids of high nutritional quality and retention of their thermolabile components. Among the freeze concentration methods, the Blok Freeze Concentration (BFC) assisted with centrifugation, is a useful alternative for the recovery of solutes entrapped in ice for various fluids, however, there is little evidence in tomato juices. It is important to retain the bioactive compounds of the tomato, since it's source of vitamins, carotenes and polyphenols, all sensitive to heat. The purpose of the study is to present the BFC system as an alternative for the concentration of tomato juice. The experimental design was carried out using Response Surface Methodology to study the centrifugation time and speed on the response variables: concentration index (IC), efficiency (Eff) and solute yield (Y). The results showed that both factors (time and speed) had a significant effect on all variables. The system was optimized based in IC variable. The best response for IC was 5.2, obtained at centrifuge speed of 3200 rpm during 54 minutes, reaching a maximum concentration of 24.2° Brix. The quality of the juice obtained under these conditions was compared with a concentrated juice using evaporation technique. The analysis was based on color, acidity, ascorbic acid, polyphenols and lycopene content. Evaporated juice had a greater degradation of all compounds compared to freeze concentration. From the findings, it is proved that BFC is an effective technology to concentrate, while preserving the quality and original characteristics of the tomato juice in terms of color and retention of bioactive compounds.

Key Words: Block freeze concentration, tomato juice, response surface methodology, optimization process, concentration index.

Tabla de contenidos

ÍNDICE DE FIGURAS	5
ÍNDICE DE TABLAS	6
SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS	7
1. INTRODUCCIÓN	8
1.1. Concentración de fluidos por calor	8
1.2. Concentración de fluidos por membranas	9
1.3. Crioconcentración	9
1.3.1. Sistemas de Crioconcentración	11
1.4. Zumo de tomate	14
1.4.1. Composición del tomate	14
1.4.2. Propiedades fisicoquímicas y nutricionales del tomate	15
1.5. Justificación del trabajo	15
2. OBJETIVOS	17
2.1. General	17
2.2. Específicos	17
3. MATERIALES Y MÉTODOS	18
3.1. Materiales	18
3.2. Equipos	19
3.3. Metodología	20
3.3.1. Preparación de las muestras y congelación	20
3.3.2. Centrifugación	20
3.3.3. Concentración mediante evaporación	21
3.3.4. Procedimiento para mediciones y análisis de propiedades fisicoquímicas	21
3.3.5. Diseño experimental y análisis estadístico	23
3.3.6. Parámetros estudiados	24
3.3.7. Validación de Resultados	25
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
4.1. Zumo de tomate: pruebas preliminares y caracterización	26
4.2. Estudio de las condiciones de crioconcentración	27
4.2.1. Pruebas preliminares y determinación del diseño experimental	27
4.2.2. Variables de respuesta	27

4.2.3. Validación de los ensayos	29
4.3. Determinación de las condiciones óptimas de proceso	30
4.4. Comparativa físico-química Crioconcentración vs Evaporación	35
4.4.1. Resultados y análisis fisicoquímicos.....	35
4.4.2. Análisis de color.....	37
CONCLUSIONES	39
PROPUESTAS DE FUTURO	40
BIBLIOGRAFÍA	41
ANEXOS	46

Índice de figuras

Figura 1: : Representación de las distintas etapas y naturaleza del material congelado durante el proceso de congelación	10
Figura 2: Sistema de cristalización por suspensión	11
Figura 3: Representación industrial del sistema de crioconcentración por suspensión	12
Figura 4: Sistema de crioconcentración progresivo	12
Figura 5: Equipamiento industrial para sistema progresivo	13
Figura 6: Detalle del aislante térmico para los tubos con muestras	20
Figura 7: Muestras de zumo congelado (a) congelado, (b) centrifugado y (c) en proceso de extracción	27
Figura 8: Índice de masa del hielo experimental (W_e) y teórico (W_p)	30
Figura 9: Diagrama de Pareto de efectos estandarizados	32
Figura 10: Gráfica de interacción para IC con medidas ajustadas	32
Figura 11: Curva de Superficie de Respuesta de los valores IC en función de los factores velocidad y tiempo.	33
Figura 12: Gráfica de Contornos para varios valores de IC (ver leyenda).	34
Figura 13: Optimización de los parámetros de crioconcentración del zumo de tomate	34
Figura 14: Muestras del análisis de color del (a) zumo de tomate evaporado, (b) zumo crioconcentrado y (c) zumo natural.	37

Índice de tablas

Tabla 1: Composición para 100g de tomate fresco, adaptado de (Fuente: Causse et al., 2020)_	14
Tabla 2: Listado de equipos y características de funcionamiento.	19
Tabla 3: Factores y niveles analizados en el Diseño Central Compuesto	23
Tabla 4: Diseño Central Compuesto en unidades codificadas	24
Tabla 5: Características del zumo tomate inicial	26
Tabla 6: Resumen del Diseño Central Compuesto y los valores experimentales obtenidos para las variables de respuesta	28
Tabla 7: Análisis de Varianza para el índice de concentración (IC)	31
Tabla 8: Regresión cuadrática	32
Tabla 9: Resultados de validación de las condiciones de optimización del IC	35
Tabla 10: Resultados de análisis de laboratorio para las muestras de concentrado	35
Tabla 11: Resultados del análisis de color para las diferentes muestras de zumo de tomate	37

Índice de Anexos

Anexo 1: Características del zumo comercial	46
Anexo 2: Fotografía de la elaboración de las muestras	47
Anexo 3: Análisis de Varianza para las variables: eficiencia y rendimiento	48

Símbolos y acrónimos

BFC: Crioconcentración en bloque asistida por centrifugación

IC: índice de concentración

Y%: porcentaje recuperación de sólidos

Eff%: Eficiencia del concentrado

PC: porcentaje de concentrado

C_f : concentración final de sólidos solubles en la fracción del concentrado

C_0 : la concentración sólidos solubles de la solución inicial

C_h : la concentración de sólidos solubles de la fracción del hielo

m_f : la masa del soluto del líquido concentrado

m_o : la masa del soluto de la solución inicial

m_h : la masa del soluto de la solución inicial

1. Introducción

Uno de los retos más importantes de la industria alimentaria es la conservación y procesado de los alimentos. Existen distintos procesos tecnológicos que permiten la transformación de materia prima a productos estables, con una vida útil más larga y preservando las propiedades nutricionales. Entre los más utilizados está el proceso de concentración, que se utiliza para la elaboración de zumos, productos lácteos, vinos, café, jarabes, etc.

Los zumos concentrados son líquidos sin fermentar que se obtienen a partir de frutas en buen estado y de los que se ha eliminado físicamente el agua, en una cantidad suficiente, para elevar el nivel de grados Brix (CODEX STAN 247-2005, 2005). Estos tienen especial interés por su baja actividad de agua, obteniendo productos con mayor vida útil. Además, a nivel logístico se reducen los espacios de empaque y almacenamiento puesto que son más concentrados que su forma natural (Ávila de Hernandez & Bullón, 2013). Es importante considerar que en el mercado existe una demanda de bebidas cada vez más naturales que mantengan la frescura y características originales de los ingredientes restringiendo el uso de aditivos químicos. Por ello, las industrias deben adaptarse a métodos alternativos con el potencial de estabilizar y captar los compuestos bioactivos más importantes de los alimentos (Orellana et al., 2017a)

Los métodos más comunes para concentrar los fluidos alimentarios son la evaporación, ósmosis y crioconcentración. Cada una difiere en función a la calidad del producto final, eficiencia del procesamiento, gasto energético, costos, entre otros.

1.1. Concentración de fluidos por calor

El proceso industrial más utilizado para la concentración de alimentos acuosos es la evaporación. Si bien existen distintos tipos de evaporadores, todos consiguen la eliminación del agua suministrando calor (directa o indirectamente) para llegar al punto de ebullición del agua. Esto se consigue utilizando altas temperaturas y vacío, comúnmente sobre los 70°C y por tiempos prolongados. Estas condiciones degradan los compuestos termolábiles, alterando los componentes nutricionales y efectuando cambios de color y sabor. Este proceso requiere un alto costo energético, 2.26KJ por cada kilogramo de agua evaporado, sin embargo existen soluciones de evaporadores multiefecto que permiten recuperar la energía térmica y reutilizarla en el proceso (Miyawaki et al., 2005)

1.2. Concentración de fluidos por membranas

Lograr desarrollar nuevas tecnologías que permitan la concentración de fluidos alimentarios sin la aplicación de calor es necesario para evitar la degradación de compuestos termosensibles como son las proteínas, polifenoles, vitaminas hidrosolubles, aromáticos, entre otros (Aider & Halleux, 2008). Algunos ejemplos que ya se utilizan industrialmente son la ósmosis inversa y ultrafiltración, ambas son operaciones unitarias que permiten la separación del agua mediante el uso de membranas semipermeables, con la finalidad de recuperar nutrientes de efluentes (Dadrasnia et al., 2021). La separación se da mediante la transferencia del solvente (agua) de una solución más concentrada a una menos concentrada debido a una presión osmótica.

La obtención de un producto de calidad no es la única característica significativa que se requiere alcanzar, el grado de concentración y el coste de la operación también son parámetros importantes. En el caso de las membranas, las concentraciones máximas alcanzadas están limitadas al 30% de sólidos totales, muy inferior al que se obtiene por evaporación (70-80% sólidos) (Fellows, 2000). En cuanto a los costos energéticos, de inversión inicial y calidad del producto, la ósmosis inversa ocupa un puesto intermedio entre la evaporación y la crioconcentración. Uno de los factores que determinan el costo del proceso es la vida útil de las membranas. En función de la frecuencia y manipulación, se debe limpiar o cambiar para evitar riesgos de contaminación microbiana (Miyawaki et al., 2005). También considerar que, las membranas son sensibles a cambios de pH, temperaturas elevadas, y su eficiencia está limitada por la presión osmótica.

1.3. Crioconcentración

La crioconcentración es una tecnología de alto grado de concentración que permite retener los compuestos biológicos sensibles al calor. El uso de bajas temperaturas del proceso da como resultado un líquido de alta calidad nutricional y con sus componentes aromáticos volátiles (Ávila de Hernandez & Bullón, 2013). Esta técnica es utilizada para concentrar productos líquidos mediante la congelación y separación del agua en forma de hielo. En este proceso, se reduce de manera controlada la temperatura por debajo del punto de congelación del líquido para formar hielo de alta pureza y evitar la retención de los sólidos en el producto. Al comparar con el calor latente de evaporación, el sistema de congelación utiliza un consumo energético menor. Se

requiere 0.355 kJ para congelar 1 kg de agua, seis veces menos que el sistema por evaporación (Hernández et al., 2010).

En la etapa de congelación, el alimento se somete a una temperatura por debajo de su punto de congelación, en donde la porción de agua cambia de estado (líquido a sólido) para formar cristales de hielo. Al monitorizar los cambios térmicos que ocurren en el centro del producto se obtiene una curva esquematizada en la Figura 1. En la primera etapa (AB) se da un subenfriamiento, que genera una disminución de la temperatura, por debajo del punto de congelación. En esta fase, se elimina el calor sensible y mantiene su estado líquido. Al llegar a esta fase de nucleación (B), se observa la formación de pequeños cristales de hielo.

La cantidad y tamaño de los cristales comienzan a incrementarse en la etapa BC. Produciendo una ligera elevación de temperatura, hasta alcanzar T_f (C) el cual representa el punto de congelación de la solución. Este fenómeno se da por la liberación del calor latente. La T_f de las soluciones estará por debajo de 0°C (punto de congelación del agua pura) debido a la presencia de solutos. En la última etapa (CD), los cristales continúan formándose, hasta solidificar el líquido completamente (Charoenrein & Harnkarnsujarit, 2017; Sánchez et al., 2009).

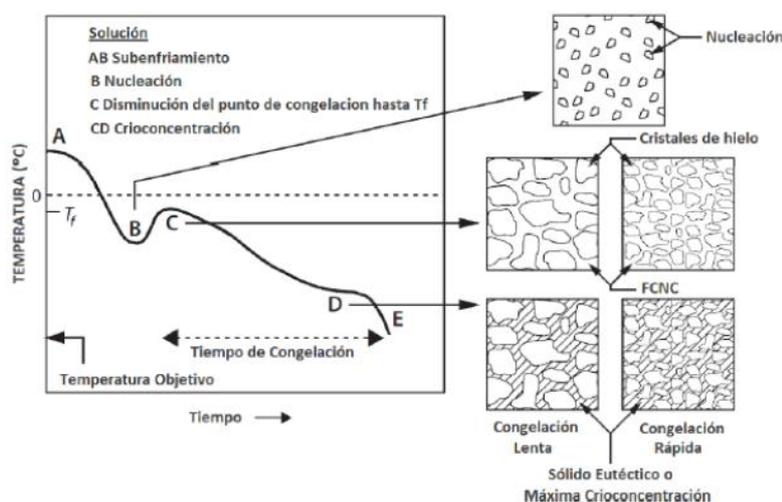


Figura 1: : Representación de las distintas etapas y naturaleza del material congelado durante el proceso de congelación (Fuente: Singh et al., 2009)

Al culminar con el proceso de crioconcentrado, se requiere separar los cristales de hielo del fluido concentrado. Esto se hace de forma continua o discontinua, utilizando prensas centrifugadoras o en columnas de lavado.

1.3.1. *Sistemas de Crioconcentración*

Existen tres métodos para crioconcentrar: sistema en suspensión, sistema progresivo y sistema en bloque. Estos son procesos indirectos, en donde hay una superficie que separa la solución del refrigerante (Santana et al., 2020).

En el *sistema por suspensión* (Figura 2), los cristales de hielo proliferan en el medio de las soluciones. Mientras este se forma, el grado de subenfriamiento se mantiene y se logra alimentar continuamente la suspensión con cristales nuevos (Vuist et al., 2021). La eliminación y separación de los cristales se realiza en columnas de lavado continuo. La principal ventaja de este método de crioconcentración es la extracción de hielo con alta pureza y por tanto un alto grado de concentración de los solutos. Por otro lado, sus limitaciones están en el tiempo de operación y en la necesidad de un filtro de lavado continuo porque este requiere precisión de operación para derretir el hielo y eliminarlo de la solución (Dadrasnia et al., 2021; Vuist et al., 2021).

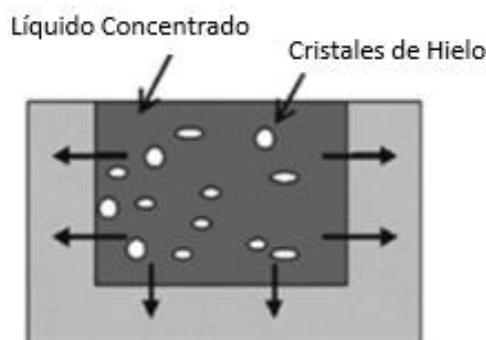


Figura 2: Sistema de cristalización por suspensión. (Fuente: Dadrasnia et al., 2021)

Existen aplicaciones comerciales de esta técnica en la industria alimentaria, sobre todo en la producción de zumos de frutas y cerveza. En la figura 3 se muestra una representación industrial para el sistema de crioconcentración por suspensión. Esta consiste en tres etapas: cristalización, crecimiento y separación (Sánchez et al., 2009). Este es un proceso industrial complejo y costoso, ya que requiere un intercambiador de calor de superficie rascada, un recristalizador y una columna de lavado.

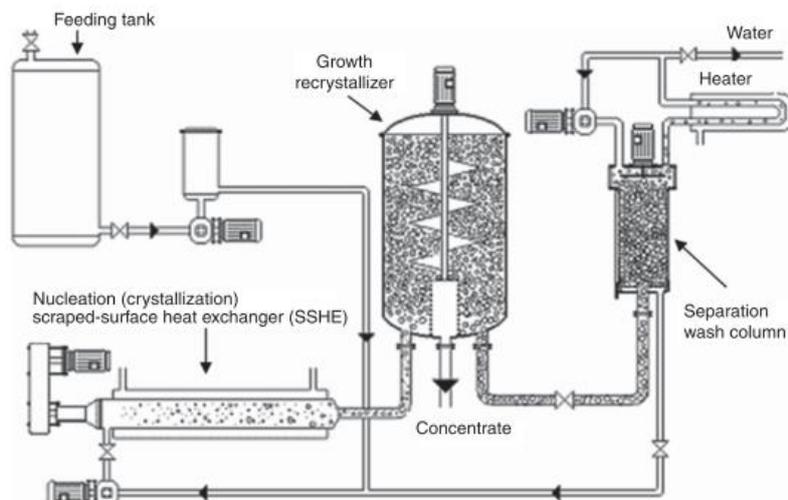


Figura 3: Representación industrial del sistema de crioconcentración por suspensión (Fuente: Sánchez et al., 2009)

En el **sistema progresivo**, a diferencia del método por suspensión, se forma un único cristal de hielo. Este se forma capa por capa sobre la superficie del intercambiador de calor (Figura 4). La separación del hielo de la solución es menos compleja, y se logra realizarlo con el mismo equipo, sin necesidad de un filtro de lavado. Una vez formada la capa de hielo, por un lado, se retira el concentrado y por otra, el hielo se derrite y se remueve del sistema. Esto requiere que se trate un lote a la vez. Una de las limitaciones del sistema, es la retención de solutos en las capas del hielo (Dadrasnia et al., 2021; Vuist et al., 2021).



Figura 4: Sistema de crioconcentración progresivo (Fuente: Sánchez et al., 2009)

En la industria se utiliza este sistema para purificación de químicos, zumos de manzana, productos lácteos, extractos de café, entre otros. Existen dos tipos de equipos (Figura 5) para el sistema progresivo: equipamiento vertical (A) y tubular (B). En el sistema vertical se tiene un baño de enfriamiento. El sistema vertical consiste en sumergir un recipiente cilíndrico dentro de un baño de enfriamiento. A esta estructura se añade un agitador para la solución en la interfaz hielo-solución y una manta térmica externa para controlar el nivel de hielo formado y regular el crecimiento de los

crisales. En este sistema, es importante el coeficiente de distribución de soluto entre la fase líquida y el hielo (Sánchez et al., 2009). El sistema tubular permite aumentar la productividad y rendimiento de la concentración progresiva. La solución circula dentro de una tubería, enfriada por un refrigerante que circula por el exterior, formando así crisales de hielo en la superficie interior. La fase congelada comienza acumularse en las paredes internas de los tubos, mientras que la solución concentrada recircula y continúa fluyendo por el anillo (Sánchez et al., 2009)(Miyawaki et al., 2005).

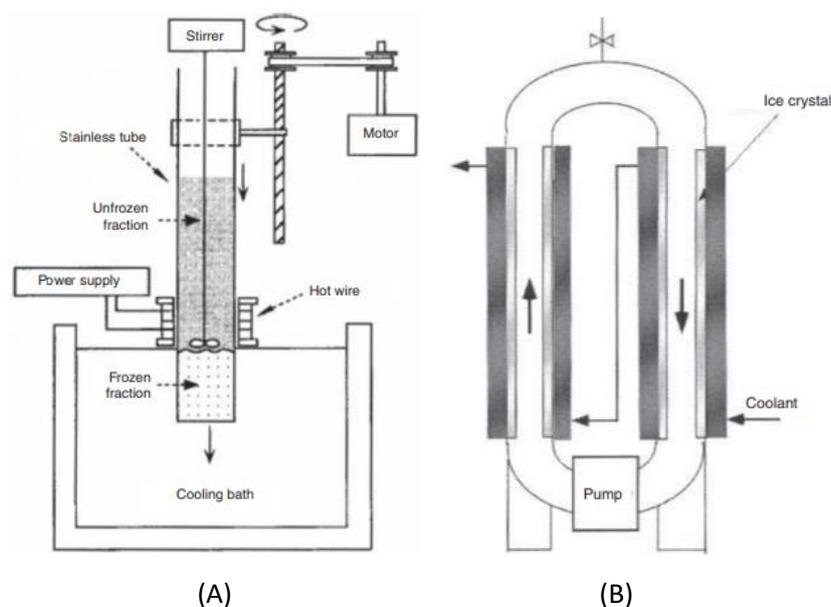


Figura 5: Equipamiento industrial para sistema progresivo (Fuente: Sánchez et al., 2009)

Sistema en bloque (BFC), conocido también como sistema de congelación y descongelación, se congela las soluciones acuosas de manera completa o parcial y posteriormente se separa el soluto concentrado de una fracción de hielo de alta pureza. El método más utilizado e investigado para la recuperación de solutos es el BFC ya que es una técnica que tiene un sistema económico y más simple, en cuanto a sus procedimientos, construcción y manejo de equipos (Orellana et al., 2017; Santana et al., 2020). Este sistema consiste en tres etapas; la primera es la congelación completa del líquido, la segunda es la extracción por descongelamiento y finalmente se separa el líquido concentrado de la fracción del hielo. Para la extracción de la fracción concentrada se puede usar métodos gravitacionales, ultrasonidos, vacío o centrifugación. Esta última se ha visto que es eficiente y mejora la separación del líquido concentrado (Petzold & Aguilera, 2013). La fracción congelada de hielo actúa como un sólido poroso. Al usar el método con centrifugación, la solución concentrada se logra filtrar a través de los canales de drenaje del hielo debido a la fuerza aplicada por la

centrífuga, logrando eliminar la solución concentrada de la matriz (Orellana-Palma, Zúñiga, et al., 2020). La extracción con centrifuga se ha visto como una alternativa útil para la concentración y recuperación de solutos ocluidos en el hielo para varios líquidos como: zumo de naranja (Orellana-Palma et al., 2019), zumo de arándanos (Santana et al., 2020), zumo de piña (Orellana-Palma, Zúñiga, et al., 2020), concentración de extractos de Labisia (Safiei & Shaikh Alaudin, 2020), entre otros.

1.4. Zumo de tomate

1.4.1. Composición del tomate

El tomate, *Solanum lycopersicum* L., es una de las frutas más consumidas en el mundo, tanto en fresco como procesado. Pertenece a una larga lista de la familia Solanaceae, originaria de América del Sur, y se registran más de 70,000 variedades en los bancos genéticos. La composición estimada en 100g de tomate fresco se muestra en la Tabla 1. Está principalmente compuesto de agua, y tiene bajo contenido calórico. Sin embargo, es naturalmente rico en vitaminas y micronutrientes. El contenido de azúcares y ácidos orgánicos de cada variedad de tomate son los responsables del sabor característico del tomate y la intensidad del aroma (Causse et al., 2020).

Tabla 1: Composición para 100g de tomate fresco (Fuente: Causse et al., 2020)

COMPUESTOS	CONTENIDO (para 100 g de producto fresco)
Agua	94.5 g
Energía	18 kcal
Proteínas	0.88 g
Lípidos	0.2 g
Fibra	1.2 g
Azúcares	2.63 g
Ácidos	0.65 g
Minerales	
Calcio	10 mg
Magnesio	11 mg
Fósforo	24 mg
Potasio	237 mg
Sodio	5 mg
Vitaminas	
Vitamina C	14 mg
Colina	6.7 mg
Vitamina A y caroteno	059 mg
Licopeno	257 mg
Luteína y zeaxanthin	123 mg
Vitamina K	8 mg

1.4.2. Propiedades fisicoquímicas y nutricionales del tomate

La calidad del tomate se evalúa en función a su contenido de materia seca, grados Brix, grado de acidez, contenido de azúcares, ácidos cítricos y compuestos volátiles y otros compuestos orgánicos. Se estima que el tomate contiene alrededor de 400 compuestos aromáticos que contribuyen al sabor y aroma (Hernández Suárez et al., 2008). El tomate es fuente de potasio, ácido fólico, beta-carotenos, vitaminas (C y E), flavonoides y licopeno. Se asocia al consumo de tomate como un mecanismo para mejorar la capacidad de defensa del organismo contra el estrés oxidativo, disminuyendo significativamente la peroxidación de lípidos, esto permite evitar el desarrollo de enfermedades crónicas degenerativas, ya que sus componentes son considerados como potenciales antioxidantes, sobre todo la combinación de ácido ascórbico con carotenos (Palomo et al., 2010; Jorge et al., 2018).

El tomate, tanto como producto fresco o producto procesado, contiene una composición elevada del micronutriente licopeno, que pertenece a la familia de los carotenos, y es el pigmento responsable de la coloración roja. Este se ha vinculado con la reducción de riesgos cardiovasculares, enfermedades digestivas y cáncer de próstata (Jorge et al., 2018).

En cuanto a las vitaminas, el ácido ascórbico, es termolábil y tiende a reducirse durante el procesamiento térmico, degradándose a ácido dicetogulónico (DKGA), compuesto que no muestra actividad biológica beneficiosa (Mertz et al., 2010). Otros cambios importantes que se dan en el procesamiento térmico, es la pérdida de aminoácidos y reducción de azúcares del tomate, formando compuestos sin beneficio nutricional. Finalmente, existen cambios organolépticos, de sabor, pérdida de aroma y se da una degradación de pigmentos, cambiando el color a una tonalidad más oscura (Jorge et al., 2018).

1.5. Justificación del trabajo

El propósito de este trabajo es presentar al proceso de crioconcentración BFC asistida por centrifugación como alternativa para la concentración de zumo de tomate. La crioconcentración es una técnica que se aplica para diferentes alimentos líquidos, principalmente para el suero de leche, soluciones salinas, zumos de frutas y vegetales, entre otras. Dentro de los zumos existe poca evidencia del efecto de la tecnología de crioconcentración en bloque asistida por centrifugación

para zumos de tomate. Para la concentración industrial de zumos de tomate se utilizan métodos térmicos los cuales alteran las propiedades físico químicas y nutricionales del producto. Con la crioconcentración se ha comprobado que es eficaz en varios zumos, no solo para alcanzar notables niveles de concentración sino también para la protección de compuestos aromáticos, bioactivos, logrando concentrar productos con alto valor nutricional y sin generar cambios organolépticos (Orellana-Palma et al., 2017b). Esta tecnología emergente es amigable con el medio ambiente porque requiere baja temperatura, reduciendo el consumo energético en comparación a otras técnicas industriales. Además permite que la construcción de los equipos con materiales de bajo costo y sostenibles, consiguiendo mejorar la huella de carbono del equipo final (Dadrasnia et al., 2021). Por todas estas razones, se valora su implementación actualmente como alternativa para aplicarla en escala industrial.

2. Objetivos

2.1. General

El objetivo general del trabajo es estudiar la crioconcentración en bloque asistida por centrifuga, en zumo de tomate.

2.2. Específicos

Los objetivos específicos del estudio son:

- Estudiar mediante un Diseño Experimental el efecto de los factores tiempo y velocidad de centrifugación sobre las variables respuesta: índice de concentración (IC), eficiencia (Eff) y rendimiento de solutos (Y).
- Determinar los niveles de los factores tiempo y velocidad de centrifugación, que optimizan la variable respuesta Índice de Concentración.
- Comparar las propiedades físico químicas de la calidad del zumo de tomate concentrado por BFC asistida por centrifugación, con el zumo concentrado por evaporación.

3. Materiales y métodos

3.1. Materiales

Para el estudio se utilizó zumo de tomate natural de la marca comercial “Granini” para mantener la homogeneidad en todas las pruebas. Se realizaron varias pruebas con tomates frescos, triturados, prensados y filtrados, pero existía variabilidad en cada lote producido. Por esto se optó por usar un zumo industrial y reducir errores experimentales. El zumo elegido es un producto natural sin conservantes ni estabilizantes, ya que las gomas o emulsionantes podrían resultar como inconveniente en el proceso de separación del agua. Los sólidos solubles iniciales del zumo fueron de 4.7°Brix. En el Anexo 1 se especifica los ingredientes del producto, la cantidad y su etiqueta.

Para la preparación de las muestras y sus análisis se utilizaron los siguientes materiales:

- Tubos Falcon, plásticos de 50 ml de capacidad, diámetro de 22 mm.
- Probetas
- Vasos de precipitados
- Matraces de evaporación
- Cuentagotas (pipeta pasteur)
- Cuchillos
- Agua destilada
- Cubetas

3.2. Equipos

En la Tabla 2 se muestran los equipos utilizados para el desarrollo del experimento.

Tabla 2: Listado de equipos y características de funcionamiento.

Especificaciones	Equipo
Refractómetro digital ATAGO (Japón) Modelo DBX-55 ^a Rango de medida: 0.0-55.0 °Brix, resolución de 0.1°Brix Exactitud de (0.1 ± 0.1 %) °Brix Volumen de muestra: <0.3ml Temperatura para la medición: 5-40°C.	
Balanza de precisión KERN (Alemania), Modelo: KB 1200-2N D-72336. Peso máximo: 1210g Resolución: 0.01 g	
Congelador ARCO Modelo THC 520 AN1 Fabricado en Portugal Temperatura de funcionamiento: entre -18°C y -20°C	
Centrífuga Hettch (Alemania) Modelo ROTANTA 460 R Rangos de funcionamiento: Tiempo: 1 min – 99 min Temperatura: -20°C a 40°C Velocidad: 500 a 4800 rpm	
Rotavapor HEIDOLPH (Alemania) Modelo: Laborota 4000 efficient Capacidad: 4 Litros Características: 230-240 V, 50-60 Hz, 1320 W Rango de Temperatura: 30-180°C	
Espectrofotómetro HE 10S Spectronic Unicam TA- 019 nº serie: UVG084516	
Potenciómetro pHMETRE. GLP 22. GRISON Número de serie: 143017 Fabricado en EEC	

3.3. Metodología

3.3.1. Preparación de las muestras y congelación

Se pesó con una balanza de precisión cada tubo falcón vacío y luego se colocaron 45 g de zumo de tomate. En la superficie de cada tubo se colocó un aislante térmico, de espuma de poliestireno de aproximadamente 8 mm de espesor. La finalidad del aislante térmico es conseguir una transferencia de calor unidireccional, de forma axial, de abajo hacia arriba (Orellana-Palma et al., 2017b). En la Figura 6 se muestra el diseño utilizado. Los tubos se almacenaron de forma vertical en un congelador estático a -20°C durante 12 horas.

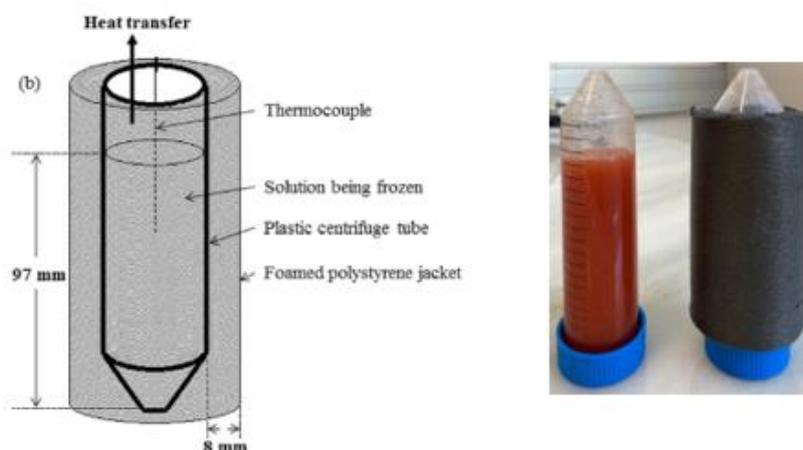


Figura 6: Detalle del aislante térmico para los tubos con muestras (Fuente: Orellana-Palma et al., 2017)

3.3.2. Centrifugación

Las muestras se retiraron del congelador y se transfirieron inmediatamente a la centrífuga para forzar la separación del concentrado del hielo con las distintas condiciones experimentales. Se programó tiempo y velocidad para cada ensayo a una temperatura constante de 20°C . Al finalizar el ciclo, se les colocó nuevamente el protector térmico hasta que sean procesadas, se cortó la punta inferior del tubo con un cuchillo y se recogió la fracción concentrada en un vaso de precipitados y por otra parte la fracción de hielo.

El líquido concentrado se mezcló por 15 segundos para homogeneizar y poder medir sólidos solubles con un refractómetro digital de mesa. El hielo retenido se pesó por separado y se esperó

hasta que se diluya y llegue a la misma temperatura que el líquido concentrado (20-22°C) para hacer la medición de sólidos solubles.

3.3.3. Concentración mediante evaporación

Para la concentración del zumo mediante evaporación, se utilizó un rotavapor mostrado en la Tabla 2. La muestra se centrifugó 2 minutos a 4200 rpm con la finalidad de extraer la pulpa.

Se colocó 400 ml de zumo de tomate sin pulpa en un matraz de 1L de capacidad. El matraz se introdujo dentro del baño de agua y se programó con vacío 70°C, 30 rpm. Se evaporó durante 65 minutos, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente (20-22°C) y se midió los sólidos solubles.

3.3.4. Procedimiento para mediciones y análisis de propiedades fisicoquímicas

En el análisis de las propiedades fisicoquímicas del zumo se determinó el contenido de Vitamina C, polifenoles totales, licopeno, acidez y pH. Esto se midió para el zumo inicial, el zumo crioconcentrado y el zumo concentrado por evaporación.

Determinación del contenido de vitamina C

Se preparó un estándar con 100 mg de ascorbato y se disolvió en 100 ml de agua destilada. Se dejó reposar durante 10 minutos y se hizo una lectura en un espectrofotómetro (UV-Visible) a 760 nm. Con esto se graficó en papel milimétrico la densidad óptica (DO) versus mg de Vitamina C.

Para la preparación de la muestra se extrajo el zumo de tomate, filtrado y diluido con ácido tricloroacético (TCA al 10%) en la proporción 1:1. Se centrifugó (Centrifuga refrigerada Hettich, MIKRO 22R) la mezcla a 15000 rpm durante 10 minutos y separar el sobrenadante. Se dejó en reposo a temperatura ambiente durante 10 minutos y se hizo la lectura en el espectrofotómetro a 760 nm.

Determinación de polifenoles totales

Se preparó un estándar con 5 mg de ácido gálico disuelto en un matraz de 100 ml con agua destilada. Se midió 10mL del reactivo de Folin-Ciocalteu y se colocó en un matraz de 100mL con agua destilada. Se pesó 7.5g de carbonato de sodio y se diluyó en un matraz de 100mL con agua destilada. Después de mezclar el ácido gálico y el reactivo Folin-Ciocalteu al 10%, se dejó en reposo

durante 5 minutos. Luego de añadir el carbonato al 7.5% y completar con agua destilada, se colocó en baño maría (45°C) por 15 minutos. Se hizo una lectura a 725 nm.

Para la preparación de la muestra se mezcló el sobrenadante con 1 ml del reactivo de Folin-Ciocalteu al 10%. Se dejó en reposo durante 5 min y se añadió 1 ml de carbonato de sodio al 7.5%. Se puso en un baño maría (45°C) durante 15 min. Se hizo una lectura a 725 nm. Los resultados se expresaron en mg de ácido gálico equivalente/100 g muestra fresca

Cuantificación de Licopeno

El análisis de licopeno se realizó por espectrofotometría de ultravioleta - visible con una cuantificación mediante coeficientes de extinción bibliográficos. Se hizo una extracción con una mezcla de n-hexano / acetona / etanol (50/25/25) (5ml). Se separó la fase orgánica y ésta se leyó en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 502 nm. Posteriormente se aplicó la ley de Beer para la cuantificación de licopeno.

Acidez titulable

El grado de acidez se realizó siguiendo el Método oficial AOAC 942.15, en el que se hace una valoración con hidróxido de sodio hasta pH: 8.1. El grado de acidez indica el contenido de ácidos libres (cítrico, láctico, málico, oleico) el resultado se expresó en porcentaje del ácido predominante de la muestra. En el caso del tomate, el ácido predominante es el ácido cítrico.

Medición de pH

Para la medición de pH se realizó la lectura directamente en los tres zumos (inicial, crioconcentrado y evaporado) con un Potenciómetro, según el método: AOAC Official Method 981.12 pH of Acidified Foods.

Medición de color

Se tomaron las tres muestras y se centrifugaron durante 2 minutos a 4200 rpm, con la finalidad de eliminar toda la pulpa del zumo, ya que estas pequeñas partículas pueden interferir con la medición. Estas se diluyeron (10 ml de muestra con 10ml de agua destilada) y se colocaron en cubetas de 1 mm de espesor. Se realizaron las medidas en el espectrofotómetro a: 450, 520, 570 y 630 nm. Las

lecturas obtenidas se introdujeron en un software MSCV (Grupo color, Universidad de la Rioja – Universidad Zaragoza, 2001) para la transformación de longitud de onda a valores de CIE L^*a^*b .

3.3.5. *Diseño experimental y análisis estadístico*

Para estudiar el efecto de los factores sobre las variables respuesta, se realizó un diseño experimental factorial (DOE) 2^2 , de dos factores (tiempo y velocidad de centrifugación) a dos niveles. Posteriormente se aplicó un Diseño Central Compuesto (CCD) ampliado con puntos centrales y axiales que permitieron estimar la curvatura de las variables de respuesta. En el Análisis de Superficie de Respuesta (RSM) se estableció el límite inferior, central y límite superior para tiempo y velocidad de centrifugación mostrados en la Tabla 3. Para la elección de los niveles de cada factor se realizaron múltiples pruebas preliminares basadas en estudios previos con otros zumos (Orellana-Palma et al., 2020) (Petzold et al., 2015). Sin embargo, el zumo de tomate no respondió de manera similar. El límite inferior se estableció como 3200 rpm, debido a que después de los experimentos iniciales, a menor velocidad de centrifugación, no lograba extraer muestra suficiente para medir correctamente las variables. En el caso del límite superior, a mayor velocidad se reducía significativamente la concentración de sólidos, lo cual era contraproducente al objetivo establecido.

Tabla 3: Factores y niveles analizados en el Diseño Central Compuesto

FACTORES	LÍMITE INFERIOR (-1)	CENTRAL (0)	LÍMITE SUPERIOR (+1)
VELOCIDAD (RPM)	3200	3700	4200
TIEMPO (MIN)	40	65	90

Con la metodología del RSM se logra encontrar matemáticamente los niveles óptimos de ciertos factores cuantitativos en la obtención de una mejor respuesta. Las proyecciones se representan geométricamente en un plano cartesiano, llamado gráfico de contornos en el cual, cada línea de contorno es una proyección que permite visualizar las relaciones estudiadas y así determinar la respuesta óptima (Sánchez, 2014). Por esto, con esta técnica se logró optimizar la respuesta con la combinación de los dos factores estudiados.

La Tabla 4. muestra el total de combinaciones: cuatro experimentos del Diseño Factorial, cuatro puntos axiales y cuatro puntos centrales. Las doce combinaciones se realizaron por triplicado, con un total de 36 experimentos.

Tabla 4: Diseño Central Compuesto en unidades codificadas

		VELOCIDAD (RPM)	TIEMPO (MIN)
Factorial (2 ²)	1	(-1)	(-1)
	2	(+1)	(-1)
	3	(-1)	(+1)
	4	(+1)	(+1)
Puntos Axiales	5	(-1)	(0)
	6	(+1)	(0)
	7	(0)	(-1)
	8	(0)	(+1)
Puntos Central	9	(0)	(0)
	10	(0)	(0)
	11	(0)	(0)
	12	(0)	(0)

De las variables de respuesta, se optimizó en función al índice de concentración. Así, se logró determinar la mejor combinación de tiempo y velocidad de centrifugación para alcanzar una concentración de sólidos solubles (°Brix) considerable, mediante un polinomio con modelo de segundo orden. Los datos fueron analizados con el programa estadístico Minitab 19 para Windows (Minitab Inc., State Collage, PA, USA). Las diferencias significativas entre los valores medios se establecieron mediante un nivel de significancia (LSD) de $p < 0.05$.

3.3.6. Parámetros estudiados

Las variables de respuesta analizadas fueron: Índice de Concentración (IC), Porcentaje de Recuperación de Sólidos (Y%), Eficiencia del Concentrado (%) y Rendimiento del Sólido. Estas se describen a continuación:

Índice de concentración (IC)

IC indica la relación entre la concentración final de sólidos totales en la fracción del concentrado (C_f) y la concentración sólidos totales de la solución inicial (C_0) (Ojeda et al., 2017), esta se muestra en la ecuación 1.

$$IC = \frac{C_f}{C_0} \quad (1)$$

Porcentaje de recuperación de sólidos (Y%)

El porcentaje de recuperación de sólidos está definido por la relación entre la masa del soluto del líquido concentrado (m_f) y la masa del soluto de la solución inicial (m_o). Este rendimiento se calculó con la ecuación 2 (Muñoz et al., 2019):

$$Y (\%) = \frac{C_f \times m_f}{C_o \times m_o} \times 100 \quad (2)$$

Eficiencia

La eficiencia se define como el aumento de la concentración de la solución en función a la cantidad de sólidos que permanecen en la fracción del hielo. Esta se calculó con la ecuación 3, donde C_h representan la concentración (en °Brix) de la fracción del hielo (Orellana-Palma, Lazo-Mercado, et al., 2020).

$$EFF (\%) = \frac{C_f - C_h}{C_f} \times 100 \quad (3)$$

3.3.7. Validación de Resultados

Los resultados experimentales fueron validados para medir la calidad de los ensayos. Se utilizó un balance de masa de cada ciclo de concentración, comparándolo con un valor predictivo (W_{pred}) que indica la relación de masa de hielo (kg hielo/ kg inicial). En la ecuación 4 se establece que C_o , C_f y C_h representan las concentraciones (grados Brix) del zumo inicial, final y del hielo respectivamente (Hernández et al., 2010).

$$W_{pred} = \frac{C_f - C_o}{C_f - C_h} \quad (4)$$

A partir de esto se calculó la raíz cuadrada del sumatorio del valor medio de los cuadrados (RMS) de la ecuación 5, esto permite determinar el ajuste entre los valores obtenidos experimentalmente y los teóricos de la relación de masa de hielo W_e y W_p para un número dado de puntos experimentales (Orellana-Palma et al., 2017b).

$$RMS (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum [(W_e - W_{pred}) \div W_e]^2}{N}} \quad (5)$$

4. Resultados y Discusión

4.1. Zumo de tomate: pruebas preliminares y caracterización

En los primeros ensayos, las muestras se prepararon a partir de fruta natural. Se requería triturar tomates enteros y filtrarlos para obtener un zumo sin sedimentos ni exceso de pulpa. Se optó por tomates maduros en nuestro proyecto a fin de minimizar la variación entre el estado de la fruta. Sin embargo, en la literatura existente existe variabilidad sobre todo en relación a los sólidos solubles. En el Anexo 2.1, se indican varias imágenes de la preparación de la muestra, en la que se observa la gama de color, por lo que no se podía estandarizar correctamente el proceso. Otra de las limitaciones fue la separación de fases (Anexo 2.2) que ocurría a los pocos minutos de procesado. Al congelar las muestras se requería una constante agitación puesto que, si no se vería afectado el proceso de extracción en la crioconcentración. Por estas razones, se optó por usar zumo de tomate comercial, natural y sin aditivos, para que los parámetros iniciales de cada ensayo sean homogéneos. Para asegurar la uniformidad de las muestras al someterlas a crioconcentración, se midieron parámetros del zumo de tomate inicial de cada lote. Las mismas están presentes en la Tabla 5, donde se midió valores de pH, °Brix y temperatura.

Tabla 5: Características del zumo tomate inicial

Parámetros	Medición
Concentración de sólidos solubles	4.7°Brix
Temperatura	22.3°C
pH	4.46

La figura 7a, muestra la imagen del zumo congelado antes del proceso de descongelado mediante fuerzas centrífuga, mostrándose como un bloque completamente congelado con un espacio libre para separar la fracción concentrada. La figura 7b muestra el bloque de hielo después de la centrifugación. La extracción del concentrado se realizó por la parte cónica del tubo (figura 7c).

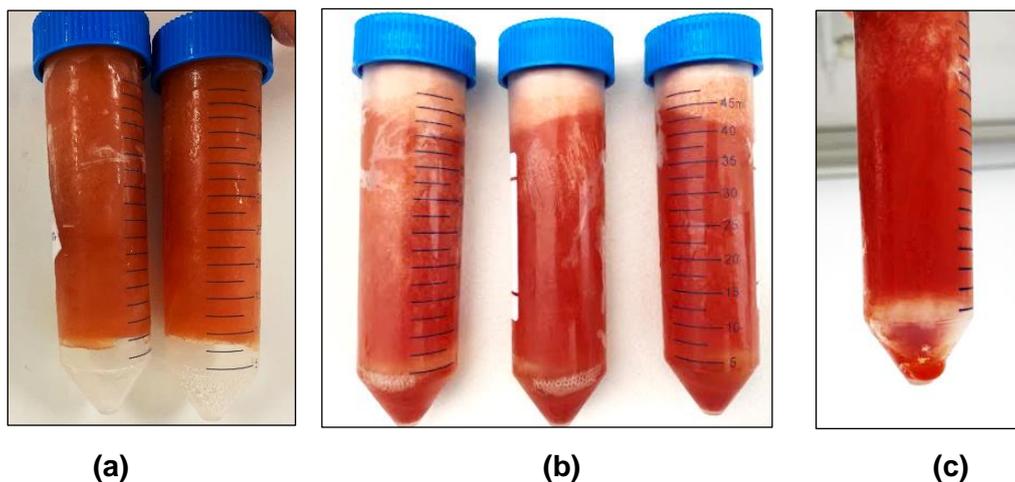


Figura 7: Muestras de zumo congelado (a) congelado, (b) centrifugado y (c) en proceso de extracción

4.2. Estudio de las condiciones de crioconcentración

4.2.1. Pruebas preliminares y determinación del diseño experimental

Se realizaron pruebas preliminares para definir el manejo de las muestras y las condiciones ideales al centrifugar. Además, los experimentos previos y la literatura permitieron determinar los factores que inciden sobre las variables de respuesta (Orellana-Palma, Zúñiga, et al., 2020; Petzold et al., 2015). Se encontró que los factores tiempo y velocidad de centrifugación son los que muestran un mayor efecto sobre las variables respuesta. Se realizó un análisis factorial 2^2 para establecer las condiciones iniciales del proceso para tiempo (40 y 90 minutos) y velocidad (3200 y 4200 rpm). Una vez establecido los valores mínimo y máximo, se añadieron puntos centrales y axiales. Para los puntos centrales se hicieron 4 réplicas para verificar cualquier cambio en el procedimiento de estimación, y así tener mayor precisión del modelo.

4.2.2. Variables de respuesta

Para analizar los resultados obtenidos se optó por un Diseño Central Compuesto, utilizando la Metodología de Superficie de Respuesta. En el diseño experimental consistió en 12 ensayos realizados: 4 del Análisis factorial, 4 puntos centrales y 4 puntos axiales. Estos experimentos se realizaron por triplicado para reducir el error. En total se ejecutaron 36 experimentos de

crioconcentración en bloque asistida por centrifugación. En la Tabla 6 se indican los valores promedio de las tres mediciones de cada ensayo para las cuatro variables de respuestas estudiadas.

Tabla 6: Resumen del Diseño Central Compuesto y los valores experimentales obtenidos para las variables de respuesta

Número de ensayo	Velocidad	Tiempo	IC	Y (%)	Eficiencia (%)
1	3200	40	5.5±0.3	17.86 ±0.77	86.05 ±1.60
2	4200	40	3.8±0.2	21.55±3.62	77.24±2.51
3	3200	90	3.9±0.1	37.05±1.44	82.33±0.27
4	4200	90	2.0±0.1	64.84±2.11	74.07±2.34
5	3200	65	5.6±0.2	23.54 ±1.36	88.88±0.30
6	4200	65	4.1±0.1	31.47±2.06	83.70±0.62
7	3700	40	4.4±0.3	29.36±2.65	83.23 ±0.98
8	3700	90	2.8±0.1	39.85±1.62	77.08±0.57
9	3700	65	4.7±0.1	31.47±0.89	85.09±0.10
10	3700	65	4.3±0.3	31.36±1.39	83.12±0.99
11	3700	65	4.3±0.1	29.65 ±0.55	83.30±0.45
12	3700	65	4.2±0.2	32.16±2.50	83.16±1.04

A la vista de los resultados de IC parece que, para la misma velocidad, este se mantiene constante o aumenta ligeramente con el tiempo hasta 65 min, para luego disminuir de forma clara hasta llegar a 90 min. Esto parece indicar la existencia de un máximo entre 40 y 65 min. Las primeras fracciones que se descongelan tienen las concentraciones más altas. Luego de cierto tiempo, se va recuperando más agua que solutos, diluyendo el concentrado (IC menores). Por otro lado, a igualdad de tiempo, el IC disminuye con el aumento de velocidad de centrifugación. Esto puede ser explicado por el aumento de la fuerza impulsora para la separación, la que además de extraer el soluto comienza a extraer parte de agua.

El mismo comportamiento ocurre con la eficiencia, obteniendo su valor máximo a 3200 rpm, entre 40 y 65 min. Para ambas variables, IC (Tabla 7) y eficiencia (Anexo 3), se determinó diferencias significativas en el efecto de los factores tiempo y velocidad de centrifugación.

En cuanto al rendimiento (Y%), este es el porcentaje de recuperación de sólidos e indica la cantidad de solutos que permanecen en la solución (Nakagawa et al., 2010). Cuando se tiene un valor elevado de Y%, existe una baja concentración del fluido, por tanto, resulta en un bajo IC. Esto, además, indicaría que es un proceso poco eficiente para concentrar. Los resultados mostraron que en la condición máxima de tiempo (90 min) y velocidad (4200 rpm) se alcanzó el rendimiento más elevado (64.84%). Al disminuir el tiempo a 65 y 45 minutos, el %Y disminuyó a 31.47% y 21.55% respectivamente. Del mismo modo, al reducir la velocidad a 3700 rpm y 3200 rpm, también se redujo a 39.85% y 37.05%.

Para la variable Y% se encontró un efecto estadísticamente significativo (Anexo 3) de los factores tiempo y velocidad de centrifugación, así como su interacción. Durante la concentración del zumo mediante BFC, los solutos separados de la fase concentrada son una consecuencia del uso de la fuerza impulsora externa generada por la centrífuga. Bajo estas condiciones, el hielo actúa como una carcasa porosa a través del cual los solutos atraviesan los canales de hielo de una manera similar a la reportada para la concentración asistida por vacío y la concentración por congelación con centrífuga de soluciones de sacarosas y jugos de frutas (Orellana-Palma et al., 2017; Petzold et al., 2015; Petzold & Aguilera, 2013). Por esta razón, se podría deducir que, a mayor fuerza centrífuga, el rendimiento aumenta.

Los resultados evidenciaron que existe una tendencia inversa entre estos dos grupos de variables, a mayor IC, mayor eficiencia y menor Y%. El efecto opuesto entre eficiencia y rendimiento se ha observado también en investigaciones similares para jugos de frutas (Petzold et al., 2015). En los que explican que en el primer ciclo de extracción se obtienen bajos porcentajes de fracción concentrada, pero con alto grado de retención de sólidos. Se parte de un líquido menos viscoso y los solutos son más fáciles de separar del hielo, aumentando la eficiencia de la extracción. (Orellana-Palma et al., 2019).

4.2.3. Validación de los ensayos

Se validaron los resultados del ensayo realizando un balance de masa de cada ensayo, entre lo esperado (W_{Pred}) calculado según la ecuación 4, y las medidas realizadas experimentalmente (W_e). En la Figura 8, se observan los valores W_{Pred} y W_e de los 12 experimentos.



Figura 8: Índice de masa del hielo experimental (W_e) y teórico (W_p)

Adicionalmente, se observó concordancia entre los valores experimentales y predictivos, ya que el RMS calculado (Ecuación 5) para el experimento fue de 3.08%. Se considera un ajuste aceptable a los estudios que reportan $RMS < 25\%$, valores superiores están cargados con un error demasiado grande para ser aceptados (Lewicki, 2000). El RMS de este estudio se acerca a los valores reportados en trabajos previos de crioconcentración: 4.4% y 6.5% (Petzold et al., 2015), 7.3%, 5.2% y 4.9% (Hernández et al., 2010), 2.0% y 5.1% (Orellana-Palma et al., 2017a) 2.4 y 7.1% (Orellana-Palma et al., 2019).

4.3. Determinación de las condiciones óptimas de proceso

Al analizar los parámetros de proceso en las distintas tecnologías de crioconcentración, estudios han mostrado que el sistema BFC es eficiente para lograr una alta concentración de solutos (Orellana-Palma, Zúñiga, et al., 2020). El parámetro IC aporta información sobre la capacidad que se puede alcanzar para concentrar fluidos. Además, es el más fácil de determinar, pues sólo depende de las concentraciones inicial y final del concentrado. Por tanto, se determinó optimizar el proceso en función de este.

El análisis de varianza presentado en la Tabla 7, indica que tanto los factores individuales (tiempo y velocidad de centrifugación), como cuadráticos, tienen influencia significativa ($P < 0.05$) sobre IC. Por otra parte, se observa que la interacción de los dos factores no influye significativamente ($P > 0.05$) sobre la variable. En cuanto al error, también resultó un Valor p mayor que el nivel de significancia (0.05), indicando que en la prueba no se detectó falta de ajuste.

Tabla 7: Análisis de Varianza para el índice de concentración (IC)

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	31.7046	6.3409	123.51	0.000
Lineal	2	24.7964	12.3982	241.49	0.000
Velocidad	1	12.5472	12.5472	244.40	0.000
Tiempo	1	12.2491	12.2491	238.59	0.000
Cuadrado	2	6.8978	3.4489	67.18	0.000
Velocidad * Velocidad	1	0.8742	0.8742	17.03	0.000
Tiempo * Tiempo	1	6.8938	6.8938	134.28	0.000
Interacción de 2 factores	1	0.0105	0.0105	0.20	0.655
Velocidad * Tiempo	1	0.0105	0.0105	0.20	0.655
Error	30	1.5402	0.0513		
Falta de ajuste	3	0.2312	0.0771	1.59	0.215
Error puro	27	1.3090	0.0485		
Total	35	33.2448			

De manera gráfica, la Figura 9 muestra los valores absolutos de los efectos estandarizados para la respuesta IC, desde el efecto más grande (velocidad) hasta el efecto más pequeño (interacción Velocidad-Tiempo). En el diagrama se muestra una línea de referencia color rojo (2.04) la cual está en función al nivel de significancia ($\alpha = 0.05$) y permite determinar si estos efectos son estadísticamente significativos. Los resultados indican que además de ser significativos los factores, son de alta magnitud e importancia. El efecto de los factores se muestra en la gráfica de la figura 10, en donde hay una disminución del IC al aumentar la velocidad o el tiempo de centrifugado. En el caso del tiempo de centrifugación, se alcanza un IC muy similar con 40 y 65 minutos para las distintas velocidades, pero al aumentar el tiempo a 90 minutos el IC desciende con un mayor grado. En cuanto a la interacción entre los factores, esta no cruza la línea de referencia (Figura 9), mostrándose como no significativa. Si no hay interacción, el efecto del factor velocidad es independiente del nivel del factor tiempo. Por tanto, no hay ninguna combinación de niveles y factores que tenga un efecto destacable, los resultados hay que interpretarlos como efectos individuales de cada factor. Esto mismo se refleja en la Figura 10, cada curva es paralela y no se cruzan entre sí. También se observa que la curvatura de IC, al modificar la velocidad, es muy similar en los distintos tiempos y tiene una misma tendencia.

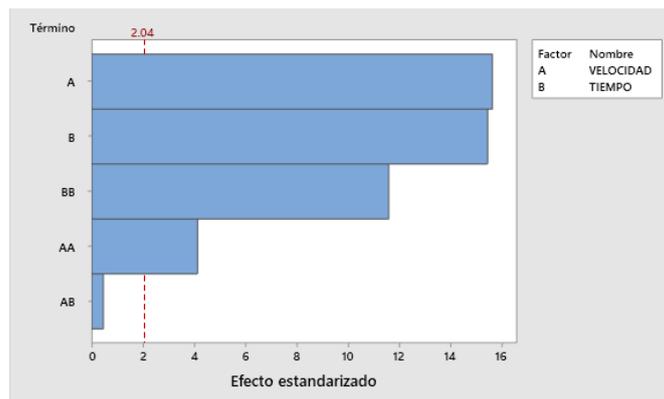


Figura 9: Diagrama de Pareto de efectos estandarizados. La respuesta es IC; $\alpha = 0.05$

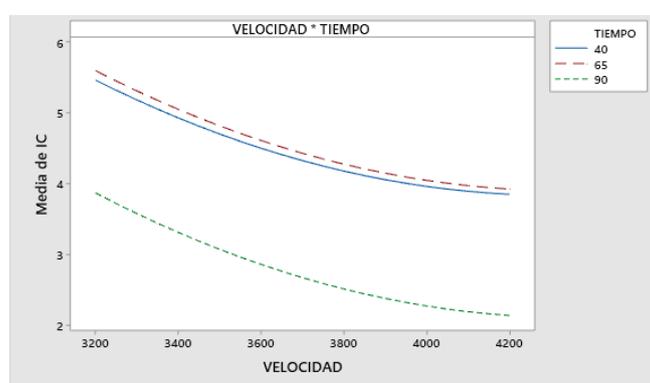


Figura 10: Gráfica de interacción para IC con medidas ajustadas

Para la verificación del ajuste del modelo de regresión se puede comprobar también en el análisis de varianza, mediante el coeficiente de determinación (R^2). Los valores de estas relaciones están expresados en la Tabla 8, cuyos valores fueron entre 93-96%. Estos son superiores a los reportados por la literatura ($R^2 > 75\%$) para indicar un buen ajuste de modelo experimental (Safiei & Shaikh Alaudin, 2020).

Tabla 8: Regresión cuadrática

S	R^2	R^2 (ajustado)	R^2 (pred)
0.226582	95.37%	94.60%	93.57%

La ecuación 6, representa la ecuación de regresión para el índice de concentración, evaluado como una función del tiempo (min), velocidad (rpm) de centrifugación y su interacción, utilizando el coeficiente de regresión lineal y cuadrático seguido de los coeficientes de la interacción de segundo orden (Safiei & Shaikh Alaudin, 2020). Los coeficientes positivos de las ecuaciones significan que los

factores producen una mayor concentración, mientras que los coeficientes negativos indican que al aumentar este factor hay una reducción en la concentración (Petzold & Aguilera, 2013).

$$IC = 24.01 - 0.01130 VELOCIDAD + 0.1688 TIEMPO + 0.000001 VELOCIDAD*VELOCIDAD - 0.001485 TIEMPO*TIEMPO - 0.000002 VELOCIDAD*TIEMPO \quad (6)$$

Determinadas las interacciones y el ajuste del modelo en análisis de la varianza para los resultados experimentales, se determinó alcanzar el nivel óptimo de cada variable estudiada para el proceso de concentración de zumo de tomate. La superficie de respuesta se representa en la Figura 11, cuyas proyecciones del IC se muestran geoméricamente en el plano cartesiano e indican la curvatura del comportamiento de los factores. La gráfica muestra al IC en el eje "Y" y los dos factores analizados en los ejes "X₁" y "X₂", siendo velocidad y tiempo respectivamente. La curva señala condiciones de baja velocidad y tiempo de centrifugación para mayor índice de concentración.

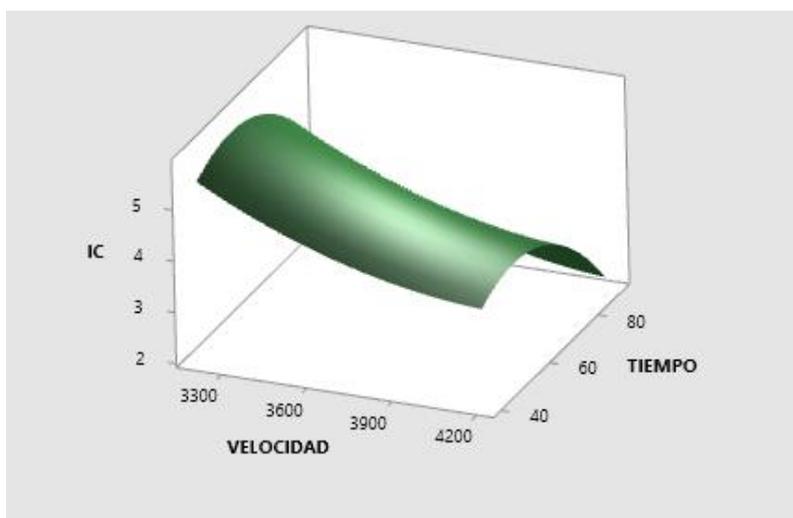


Figura 11: Curva de Superficie de Respuesta de los valores IC en función de los factores velocidad y tiempo.

La Figura 12 representa el gráfico de contornos, en los que cada línea de contorno es una proyección de la superficie de los diferentes niveles de respuesta. Estas permiten visualizar de mejor manera las relaciones de velocidad-tiempo y su respuesta óptima (Safiei & Shaikh Alaudin, 2020) En la leyenda de la gráfica representa un color para cada rango de IC, en donde se identifica la zona color verde oscuro como el área donde se ubica la respuesta óptima de concentración. Esta zona está marcada cuando la velocidad está entre 3200 a 3250 rpm y tiempo entre 40 y 67 minutos; alcanzado un IC>5.5. Se puede observar, además, a tiempo y velocidad elevada, el IC es el más bajo (tonos

azules). Un bajo IC puede ser debido a que los cristales de hielo se han descongelado y homogeneizado con la solución concentrada, obteniendo mayor cantidad extraída y un mejor rendimiento (Y%) (Safiei & Shaikh Alaudin, 2020).

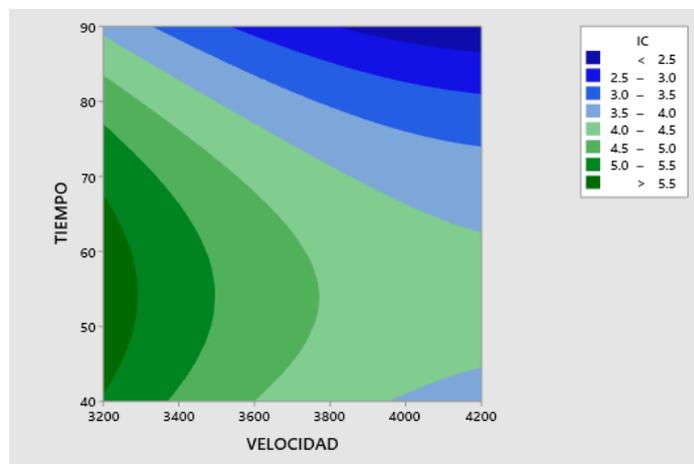


Figura 12: Gráfica de Contornos para varios valores de IC (ver leyenda).

A partir del modelo, se definieron las condiciones para llegar a un IC máximo de 5.76. Se determinó a partir de la Figura 13, la necesidad de centrifugar a 3200 rpm durante 54 minutos para lograr la máxima concentración y por ende el mayor IC.

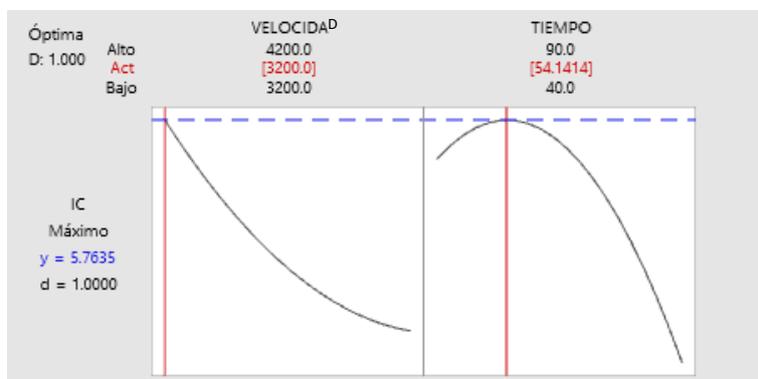


Figura 13: Optimización de los parámetros de crioconcentración del zumo de tomate

El experimento de validación se realizó para comprobar el resultado de optimización obtenido por RSM y los resultados observados se muestran en la Tabla 9. Se consiguió un incremento de sólidos solubles de 4.7°Brix (zumo inicial) a 24.2°Brix (zumo concentrado). Por tanto, se alcanzó concentrar 5.15 veces el zumo original. Este fue un valor inferior al predicho por el análisis estadístico, sin embargo, es un IC bastante elevado. Por tanto, los valores establecidos de tiempo y velocidad se consideran como las condiciones óptimas para el índice de concentración.

Tabla 9: Resultados de validación de las condiciones de optimización del IC

Parámetros	Mediciones
Sólidos solubles Iniciales	4.7°Brix
Sólidos solubles concentrado	24.2°Brix
IC	5.15

Con estos resultados se puede concluir que la centrifugación es una técnica útil para lograr separar la fracción concentrada del bloque congelado con zumo de tomate. Esta también se ha visto eficaz en otros jugos de fruta (arándanos y piña), en donde se ha logrado obtener concentrados con alto contenido de sólidos y solutos recuperados, incrementando hasta 2.5 veces más las concentraciones iniciales (Petzold et al., 2015). En zumos de naranja frescos también se logró resultados óptimos de concentración hasta 4 veces más del valor original (Orellana-Palma et al., 2017). Estos hallazgos se atribuyeron a que la estructura del hielo actúa como un sólido poroso que permite filtrar la fracción concentrada a través de los canales de drenaje del hielo que han sido mejorados por efecto de la fuerza centrífuga (Petzold et al., 2015). Los resultados obtenidos en este trabajo son mejores que los reportados por Ling Liu, donde se concentró zumo de tomate por el sistema de crioconcentración progresiva hasta un valor de 18% w/w de sólidos totales, con un incremento de 4.4 veces la concentración inicial (Ling Liu, 1999).

4.4. Comparativa físico-química Crioconcentración vs Evaporación

4.4.1. Resultados y análisis físicoquímicos

En este estudio se alcanzó una concentración óptima de 24.2°Brix mediante BFC, para lo cual se requirió evaporar el zumo de tomate fresco al vacío, a 70°C durante 65 minutos para obtener la misma concentración y poder comparar sus atributos físico-químicos. Se evaluó los parámetros de pH, acidez, ácido ascórbico, polifenoles totales y licopeno (Tabla 10) para las muestras de zumo de tomate fresco, zumo crioconcentrado y zumo evaporado.

Tabla 10: Resultados de análisis de laboratorio para las muestras de concentrado

	pH	Acidez (g/100g) *	Ac. Ascórbico (mg/kg)	Polifenoles Totales (mg/Kg)	Licopeno (mg/kg)
Z. TOMATE FRESCO	4.2	0.29	103	266	30
Z. CRIOCONCENTRADO	3.9	1.78	976	2330	190
Z. EVAPORADO	3.9	1.65	635	1920	181

*Acidez medido como gramos de ácido cítrico en 100g de muestra

El pH comparado al zumo fresco, disminuye en las muestras concentradas, mientras que la acidez (medido como ácido cítrico) incrementa. Esto se atribuye al aumento de contenido de sólidos en las muestras crioconcentradas y evaporadas, en donde también se concentran los ácidos orgánicos del zumo. Esto también se muestra en estudios con zumo de naranja y piña (Orellana-Palma et al., 2020).

En el contenido de Ácido ascórbico (Vit. C) y Polifenoles Totales (PT), la muestra de zumo fresco presentó 103 mg/kg y 266mg/kg respectivamente. Ambos valores se vieron incrementados considerablemente al concentrar el zumo, 976 mg/kg (Vit. C) y 2330 mg/kg (PT) en el zumo crioconcentrado y 635mg/kg (Vit. C) 1920 mg/kg (PT) para el zumo concentrado. Esto demuestra que los valores obtenidos por medio de BFC fueron mayores a los obtenidos por la evaporación. Con la crioconcentración se logró incrementar 9.5 y 8.8 veces más el contenido de Vitamina C y PT que el valor inicial del zumo fresco. Por otra parte, la evaporación alcanzó 6.2 y 7.2 veces la proporción de Vitamina C y PT respectivamente. Esto indica que estos componentes bioactivos tienen una alta susceptibilidad y termolabilidad a temperaturas elevadas. Resultados similares se ha visto en estudios con zumos de arándanos (Casas-Forero et al., 2021), naranja (Orellana-Palma et al., 2019), extractos de café (Correa et al., 2018) y productos lácteos (Petruzzi et al., 2017). Por tanto, los altos valores retenidos de vitaminas y polifenoles demuestran la importancia del uso de bajas temperaturas empleadas en la crioconcentración para la extracción de fracciones líquida, ricas en solutos, y protegiendo sus compuestos bioactivos en comparación con la tecnología térmica (Orellana-Palma et al., 2020).

Debido a la reducción del contenido de agua en los procesos de concentración, el contenido de licopeno aumentó 6.3 veces en el zumo crioconcentrado y 6 veces con el evaporado, del valor inicial (30mg/kg) reportado. Los valores tan cercanos pueden deberse a que el licopeno, a diferencia de las vitaminas y polifenoles, tiene una respuesta distinta a los procesos térmicos. En estudios de degradación del licopeno a diferentes condiciones de calentamiento han indicado que sigue una cinética de primer orden (Badin et al., 2021), en donde se muestra una reducción con la temperatura, pero esta es mayor cuando los procesos térmicos son más drásticos. En un inicio, el calor actúa sobre la estructura física, liberando el licopeno y aumentando la biodisponibilidad en el alimento (Palomo et al., 2010). Sin embargo, varias investigaciones han indicado que cuando esta exposición térmica se prolonga o se aumenta la temperatura, el compuesto comienza a degradarse. En un estudio de evaporación de tomate, a varias temperaturas y tiempo constante, se reportó una

mayor concentración de licopeno a temperaturas a 64.4°C en comparación al concentrado a 85,6°C (Devseren et al., 2021). En un estudio con pulpas de tomate, también se vieron pérdidas significativas de licopeno cuando las muestras fueron sometidas a 70°C, 80°C, 90°C y 100°C durante 120 minutos. Esta reducción se atribuyó a la oxidación por calor del licopeno, obteniéndose varios isómeros y productos fragmentados como cetonas, Metil-heptenona, Ácido Levulínico y Glioxal (Badin et al., 2021).

4.4.2. Análisis de color

Se llevó a cabo un estudio de color del zumo de tomate fresco y los zumos sometidos a los diferentes procesos de concentración. La Tabla 11 ilustra los valores de CIELAB para el zumo natural de tomate y las muestras concentradas por crioconcentración y evaporación. Al realizar el análisis, las muestras fueron diluidas por limitaciones con la lectura en el equipo, por tanto, los colores reales fueron aún más intensos. El análisis no pretende posicionar las muestras en el espacio CIELAB para determinar un color exacto, si no, analizar las diferencias de los distintos atributos físicos del color.

Tabla 11: Resultados del análisis de color para las diferentes muestras de zumo de tomate

	L*	C*	H*	a*	b*
ZUMO FRESCO	64.3	18.6	78.3	3.7	18.2
ZUMO CRIOCONCENTRADO	18.8	11.7	69.9	4.0	11.1
ZUMO EVAPORADO	11.8	3.5	58.7	1.8	3.0

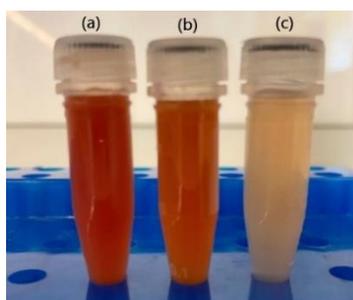


Figura 14: Muestras del análisis de color del (a) zumo de tomate evaporado, (b) zumo crioconcentrado y (c) zumo natural.

Se evaluó las coordenadas denominadas L*, a* y b* y los parámetros C* y H*. El valor L* indica luminosidad, esta medida puede variar desde 0 (opaco) a 100 (completamente transparente) (Casassa & Sari, 2006). Para el zumo de tomate inicial, se obtuvo L*=64.3, lo que se evidencia con la Figura 14, un tono más transparente que los concentrados. Entre las muestras crioconcentradas

($L^*=18.8$) y evaporadas ($L^*=11.8$), existe una luminosidad menor, siendo por tanto un tono más opaco. Esta disminución de luminosidad se debe a las concentraciones alcanzadas de 24.2°Brix de las muestras concentradas, en donde el aumento de componentes bioactivos (ej. polifenoles totales) y volátiles oscurecen las muestras (Orellana-Palma et al., 2020). Estas diferencias de L^* fueron similares en publicaciones de zumo de naranja, mostrando también valores superiores en el zumo fresco (Orellana-Palma et al., 2017).

Los parámetros C^* (saturación) y H^* (tonalidad) se calcula a partir de a^* y b^* , e indican la contribución del tono rojo (a^*) y amarillo (b^*) al color total de la muestra (Casassa & Sari, 2006). Los valores más elevados de saturación (C^*) representan colores más vívidos, esto indicaría que el zumo fresco ($C^*=18.6$) y en el crioconcentrado ($C^*=11.7$) fueron más vívidos que el zumo evaporado ($C^*=3.5$). En el zumo de tomate evaporado, presentó el valor inferior, representando un color más oscuro. Esto se da por la exposición a altas temperatura por tiempos prolongados que fue necesaria para alcanzar la concentración deseada, permitiendo que se den reacciones oxidativas y de pardeamiento. Cuando hay tratamientos térmicos excesivos, se forman manchas oscuras en los concentrados de tomate, oscureciendo el color y haciéndolo más opaco. Esto incluso es regulado y se considera un parámetro de calidad importante en la pasta de tomate (Devseren et al., 2021). Además, se pudo observar con los valores de a^* y b^* que el zumo crioconcentrado presentó absorbancia en los tonos rojo y amarillo, con valores más cercanos al zumo fresco. Como se manifestó anteriormente, el zumo crioconcentrado retuvo un valor elevado de Vitamina C y los líquidos que contiene antioxidantes permiten conservar mejor los carotenos, y por tanto retienen mejor el color. Esto podría indicar que, a diferencia de la evaporación, el uso de la crioconcentración permite preservar mejor las características originales del zumo fresco (Orellana-Palma et al., 2017).

Mediante la tecnología con BFC, en un solo ciclo de 3200rpm durante 54 minutos, se alcanzó 24.2°Brix . El líquido extraído podría ser sometido a más ciclos en esta condición para aumentar más la concentración o ser complementado con otros métodos de crioconcentración para alcanzar un IC más elevado. En el caso del zumo evaporado para alcanzar un mayor grado de concentración, se requiere un proceso térmico más drástico, obteniéndose peores resultados en cuanto al color y degradación de los compuestos bioactivos (ácido cítrico, ácido ascórbico, polifenoles totales y licopeno). Por tanto, la evaporación tiene mayores limitaciones que BFC para lograr obtener un concentrado rico en vitaminas y nutrientes y a la vez ser organolépticamente aceptable.

Conclusiones

- Se cumplió el objetivo general del trabajo, en donde se logró estudiar la crioconcentración en bloque asistida por centrífuga, mostrando que es una alternativa para concentrar zumos de tomate.
- Mediante el Diseño experimental se determinó que existe un efecto significativo del tiempo y velocidad de centrifugación sobre todas las variables de respuesta: índice de concentración, eficiencia y rendimiento de solutos. Mediante la metodología de superficie de respuesta se logró analizar cada factor y su efecto sobre el índice de concentración.
- Para la optimización del sistema en función de la variable IC, se obtuvo una concentración para el zumo de tomate de 24.2°Brix. Alcanzando un índice de concentración de 5.2 veces la concentración inicial. Las condiciones de centrifugando para el IC óptimo fue de 3200 rpm durante 54 minutos.
- Con las condiciones optimizadas, se logró comparar las propiedades físico químicas de la calidad del zumo de tomate concentrado por BFC, con el zumo concentrado por evaporación. Se evidenció que la crioconcentración es efectiva para retener los polifenoles, ácido cítrico, vitamina C y licopeno. En la evaluación del color, el crioconcentrado mostró valores más cercanos al zumo fresco en cuanto a la saturación y tonalidad. Por tanto, esta tecnología es útil para obtener un concentrado rico en diversas características físico-químicas comparado a la técnica tradicional de evaporación.
- Finalmente, el estudio mostró la capacidad del sistema BFC asistido por centrifugación como una técnica válida para alcanzar índices de concentración elevados en zumos de tomate, obteniendo un producto final de alta calidad.

Propuestas de Futuro

Este estudio podría verse complementado con varios análisis para enriquecer los resultados de concentración de zumo de tomate. En cuanto a pretratamientos, se podría evaluar el efecto de tecnologías emergentes, no térmicas, para incrementar la extracción como por ejemplo el uso de ultrasonidos. Para facilitar la separación del concentrado de la fracción del hielo, se recomienda usar siempre zumos libres de pulpa, ya que estos pueden reducir el rendimiento de extracción. En cuanto a la fracción de hielo, se podría complementar el sistema de extracción con vacío u otras técnicas de crioconcentrado, ya que existe un gran porcentaje de hielo remanente, con sólidos retenidos. Otra alternativa, es la implementación de más ciclos de centrifugación con el sistema BFC, los estudios indican hasta 3 ciclos. Finalmente, para una comparación más profunda con el sistema de evaporación, se debería hacer un estudio de costos energéticos y un análisis sensorial.

Bibliografía

- Aider, M., & de Halleux, D. (2008). Production of concentrated cherry and apricot juices by cryoconcentration technology. *LWT - Food Science and Technology*, 41(10), 1768–1775. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.02.008>
- Ávila de Hernandez, R., & Bull3n Torrealba, J. (2013). La Concentraci3n De Jugos De Fruta: Aspectos B3sicos De Los Procesos Sin Y Con Membrana / Concentration of Fruit Juices: Basics of the Processes With and Without Membrane. *Revista de La Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 28(3), 65–76.
- Badin, E. E., Quevedo-Leon, R., Ibarz, A., Ribotta, P. D., & Lespinard, A. R. (2021). Kinetic Modeling of Thermal Degradation of Color, Lycopene, and Ascorbic Acid in Crushed Tomato. *Food and Bioprocess Technology*, 14(2), 324–333. <https://doi.org/10.1007/s11947-021-02579-1>
- Casas-Forero, N., Orellana-Palma, P., & Petzold, G. (2021). Recovery of Solutes from Ice and Concentrated Fractions in Centrifugal Block Cryoconcentration Applied to Blueberry Juice. *Food and Bioprocess Technology*, 14(6). <https://doi.org/10.1007/s11947-021-02626-x>
- Casassa, F., & Sari, S. (2006). Aplicaci3n del Sistema Cie-Lab a los vinos tintos. Correlaci3n con algunos parámetros tradicionales. *Revista Enología*, 3(May), 10. http://www.researchgate.net/profile/L_Casassa/publication/
- Causse, M., Zhao, J., Diouf, I., Wang, J., Lefebvre, V., Caromel, B., Génard, M., & Bertin, N. (2020). Genomic Designing for Climate-Smart Tomato. In *Genomic Designing of Climate-Smart Vegetable Crops* (pp. 50–159). https://doi.org/10.1007/978-3-319-97415-6_1
- Charoenrein, S., & Harnkarnsujarit, N. (2017). *Non-Equilibrium States and Glass Transitions in Foods* (B. Bhandari & Y. Roos (eds.)). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-03249-2>
- CODEX STAN 247-2005. (2005). Norma General Para Zumos (Jugos) Y Néctares De Frutas. *Codex Alimentarius*, 1–19.
- Correa, L. J., Ruiz, R. Y., & Moreno, F. L. (2018). Effect of falling-film freeze concentration on bioactive compounds in aqueous coffee extract. *Journal of Food Process Engineering*, 41(1),

1–8. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12606>

Dadrasnia, A., de Bona Muñoz, I., Yáñez, E. H., Lamkaddam, I. U., Mora, M., Ponsá, S., Ahmed, M., Argelaguet, L. L., Williams, P. M., & Oatley-Radcliffe, D. L. (2021). Sustainable nutrient recovery from animal manure: A review of current best practice technology and the potential for freeze concentration. *Journal of Cleaner Production*, 315. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128106>

Devseren, E., Okut, D., Koç, M., Karataş, H., & Kaymak-Ertekin, F. (2021). Comparison of quality characteristics of tomato paste produced under atmospheric conditions and vacuum evaporations. *Anais Da Academia Brasileira de Ciencias*, 93(1). <https://doi.org/10.1590/0001-3765202120200215>

Fellows, P. J. (2000). *Food processing technology. Principles and practice* (Second Edition). CRC Press LLC.

Hernández, E., Raventós, M., Auleda, J. M., & Ibarz, A. (2010). Freeze concentration of must in a pilot plant falling film cryoconcentrator. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11(1), 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2009.08.014>

Hernández Suárez, M., Rodríguez Rodríguez, E. M., & Díaz Romero, C. (2008). Chemical composition of tomato (*Lycopersicon esculentum*) from Tenerife, the Canary Islands. *Food Chemistry*, 106(3), 1046–1056. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.07.025>

Iván Palomo, G., Eduardo Fuentes, Q., Gilda Carrasco, S., Daniel González, R., & Moore-Carrasco, R. (2010). Antioxidant, lipid-lowering and antiplatelet activity of tomato (*Solanum lycopersicum* L.) and the effect of its processing and storage. *Revista Chilena de Nutricion*, 37(4), 524–533. <https://doi.org/10.4067/s0717-75182010000400014>

Jorge, A., Sauer Leal, E., Sequinel, R., Sequinel, T., Kubaski, E. T., & Tebcherani, S. M. (2018). Changes in the composition of tomato powder (*Lycopersicon esculentum* Mill) resulting from different drying methods. *Journal of Food Processing and Preservation*, 42(5), 1–8. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13595>

Lewicki, P. P. (2000). Raoult's law based food water sorption isotherm. *Journal of Food Engineering*,

43(1), 31–40. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(99\)00130-2](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(99)00130-2)

Ling Liu, O. M. and K. H. (1999). Progressive Freeze-Concentration of Tomato Juice. *Food Science Technology Research*, 5 (1), 108–112.

Mertz, C., Brat, P., Caris-Veyrat, C., & Gunata, Z. (2010). Characterization and thermal lability of carotenoids and vitamin C of tamarillo fruit (*Solanum betaceum* Cav.). *Food Chemistry*, 119(2), 653–659. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.07.009>

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(1), 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.07.016>

Muñoz, I. de B., Rubio, A., Blanco, M., Raventós, M., Hernández, E., & Prudêncio, E. S. (2019). Progressive freeze concentration of skimmed milk in an agitated vessel: Effect of the coolant temperature and stirring rate on process performance. *Food Science and Technology International*, 25(2), 150–159. <https://doi.org/10.1177/1082013218803263>

Nakagawa, K., Maebashi, S., & Maeda, K. (2010). Freeze-thawing as a path to concentrate aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 73(3), 403–408. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.04.031>

Ojeda, A., Moreno, F. L., Ruiz, R. Y., Blanco, M., Raventós, M., & Hernández, E. (2017). Effect of Process Parameters on the Progressive Freeze Concentration of Sucrose Solutions. *Chemical Engineering Communications*, 204(8), 951–956. <https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1328413>

Orellana-Palma, P., Petzold, G., Andana, I., Torres, N., & Cuevas, C. (2017). Retention of ascorbic acid and solid concentration via centrifugal freeze concentration of orange juice. *Journal of Food Quality*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/5214909>

Orellana-Palma, P., Zúñiga, R., Takhar, P., Gianelli, M., & Petzold, G. (2020). Effects of Centrifugal Block Freeze Crystallization on Quality Properties in Pineapple Juice. *Chemical Engineering and Technology*, 43(2), 355–364. <https://doi.org/10.1002/ceat.201900387>

Orellana-Palma, Patricio, González, Y., & Petzold, G. (2019). Improvement of Centrifugal

Cryoconcentration by Ice Recovery Applied to Orange Juice. *Chemical Engineering and Technology*, 42(4). <https://doi.org/10.1002/ceat.201800639>

Orellana-Palma, Patricio, Petzold, G., Guerra-Valle, M., & Astudillo-Lagos, M. (2017a). Impact of block cryoconcentration on polyphenol retention in blueberry juice. *Food Bioscience*, 20(August), 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2017.10.006>

Orellana-Palma, Patricio, Petzold, G., Guerra-Valle, M., & Astudillo-Lagos, M. (2017b). Impact of block cryoconcentration on polyphenol retention in blueberry juice. *Food Bioscience*, 20(August), 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2017.10.006>

Petruzzi, L., Campaniello, D., Speranza, B., Corbo, M. R., Sinigaglia, M., & Bevilacqua, A. (2017). Thermal Treatments for Fruit and Vegetable Juices and Beverages: A Literature Overview. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(4), 668–691. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12270>

Petzold, G., & Aguilera, J. M. (2013). Centrifugal freeze concentration. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 20, 253–258. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2013.05.010>

Petzold, G., Moreno, J., Lastra, P., Rojas, K., & Orellana, P. (2015). Block freeze concentration assisted by centrifugation applied to blueberry and pineapple juices. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 30, 192–197. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2015.03.007>

Safiei, N. Z., & Shaikh Alaudin, B. J. (2020). Optimization of Labisia pumila extract concentration via block freeze concentration assisted with centrifugation method. *Materials Today: Proceedings*, 31(xxxx), A22–A26. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.188>

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(4), 303–315. <https://doi.org/10.1177/1082013209344267>

Sánchez Otero, J. (2014). *Introducción al Diseño Experimental. Capítulo 17: Diseño experimental Compuesto DCC y superficie de respuesta. Ecuador. ISBN-9978425209.*

Santana, T., Moreno, J., Petzold, G., Santana, R., & Sáez-Trautmann, G. (2020). Evaluation of the temperature and time in centrifugation-assisted freeze concentration. *Applied Sciences*

(Switzerland), 10(24), 1–11. <https://doi.org/10.3390/app10249130>

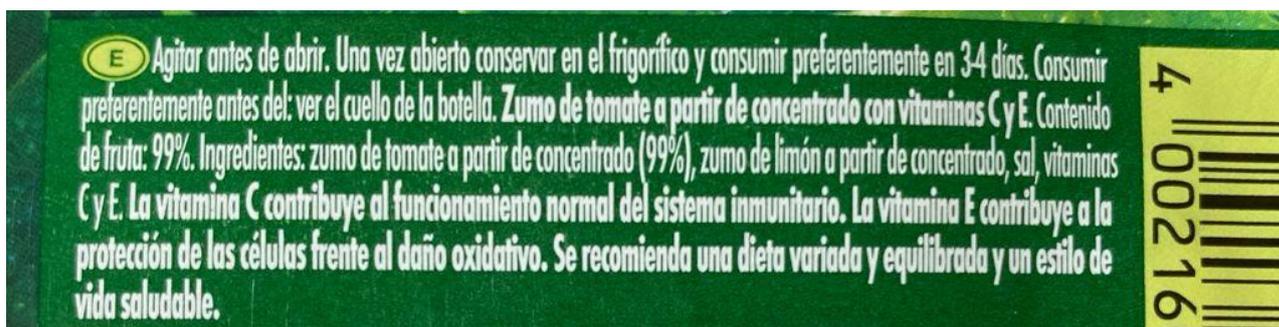
Singh, S. K., Kolhe, P., Wang, W., & Nema, S. (2009). Large-scale freezing of biologics. *BioProcess International*, 7(9), 32–44.

Vuist, J. E., Boom, R. M., & Schutyser, M. A. I. (2021). Solute inclusion and freezing rate during progressive freeze concentration of sucrose and maltodextrin solutions. *Drying Technology*, 39(10), 1285–1293. <https://doi.org/10.1080/07373937.2020.1742151>

Anexos

Anexo 1: Características del zumo comercial

1.1 Etiqueta original del zumo comercial utilizado para el experimento.



1.1 Tabla con los Ingredientes y contenido del zumo comercial "Granini"

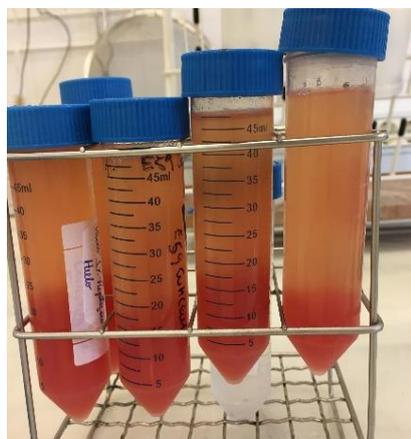
INGREDIENTES	CONTENIDO (%)
ZUMO DE TOMATE	99%
ZUMO DE LIMÓN, SAL, VITAMINAS C y E.	1%

Anexo 2: Fotografía de la elaboración de las muestras

2.1. Muestras de zumos naturales de tomate elaborados en el laboratorio



2.2. Muestras de zumo natural de tomate (a) antes y (b) después de congelar



(a)



(b)

Anexo 3: Análisis de Varianza para las variables: eficiencia y rendimiento

3.1 Variable eficiencia (%)

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	514.358	102.872	35.35	0.000
Lineal	2	319.934	159.967	54.97	0.000
VELOCIDAD	1	231.748	231.748	79.63	0.000
TIEMPO	1	88.186	88.186	30.30	0.000
Cuadrado	2	194.402	97.201	33.40	0.000
VELOCIDAD*VELOCIDAD	1	12.001	12.001	4.12	0.051
TIEMPO*TIEMPO	1	192.875	192.875	66.27	0.000
Interacción de 2 factores	1	0.022	0.022	0.01	0.932
VELOCIDAD*TIEMPO	1	0.022	0.022	0.01	0.932
Error	30	87.307	2.910		
Falta de ajuste	3	31.235	10.412	5.01	0.007
Error puro	27	56.072	2.077		
Total	35	601.665			

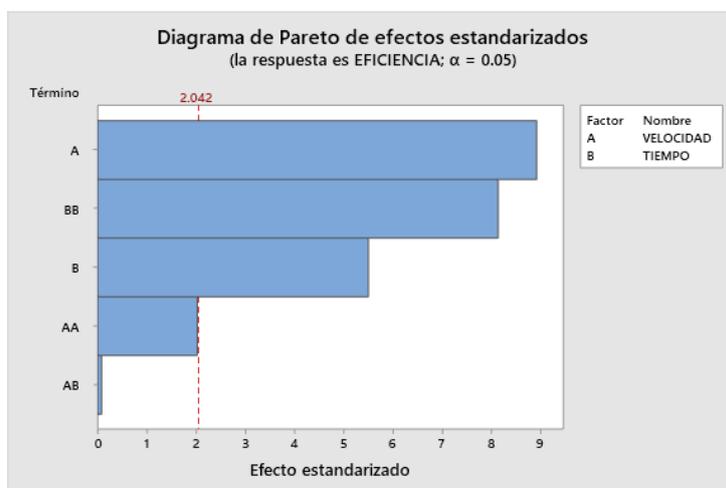
Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
1.70594	85.49%	83.07%	76.62%

Ecuación de regresión en unidades no codificadas

$$\text{EFICIENCIA} = 149.5 - 0.0432 \text{ VELOCIDAD} + 0.945 \text{ TIEMPO} + 0.000005 \text{ VELOCIDAD*VELOCIDAD} - 0.007856 \text{ TIEMPO*TIEMPO} - 0.000003 \text{ VELOCIDAD*TIEMPO}$$

Diagrama de Pareto



3.2 Variable rendimiento (Y%)

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	4027.83	805.57	38.39	0.000
Lineal	2	3312.57	1656.29	78.94	0.000
VELOCIDAD	1	776.04	776.04	36.98	0.000
TIEMPO	1	2536.53	2536.53	120.89	0.000
Cuadrado	2	278.44	139.22	6.64	0.004
VELOCIDAD*VELOCIDAD	1	12.51	12.51	0.60	0.446
TIEMPO*TIEMPO	1	274.03	274.03	13.06	0.001
Interacción de 2 factores	1	436.81	436.81	20.82	0.000
VELOCIDAD*TIEMPO	1	436.81	436.81	20.82	0.000
Error	30	629.48	20.98		
Falta de ajuste	3	502.17	167.39	35.50	0.000
Error puro	27	127.31	4.72		
Total	35	4657.31			

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
4.58070	86.48%	84.23%	78.79%

Ecuación de regresión en unidades no codificadas

$$Y\% = 38.1 + 0.0188 \text{ VELOCIDAD} - 2.528 \text{ TIEMPO} - 0.000005 \text{ VELOCIDAD*VELOCIDAD} + 0.00936 \text{ TIEMPO*TIEMPO} + 0.000483 \text{ VELOCIDAD*TIEMPO}$$

Diagrama de Pareto

