

# **Crioconcentració de fluids alimentaris en un refredador de pel.lícula descendent**

Memòria presentada per optar al títol de  
Doctor Enginyer Agrònom

Eduard Hernández Yáñez

DIRECTORA

Dra. Mercè Raventós Santamaria

Catedràtica d'escola universitària en Tecnologia d'Aliments

Departament d'Enginyeria Agroalimentària i Biotecnologia

Universitat Politècnica de Catalunya



## INDEX

	Pàg.
<b>RESUM</b>	11
<b>I. ANTECEDENTS (ESTAT DE LA QÜESTIÓ)</b>	15
1. INTRODUCCIÓ	15
2. CONCEPTES BÀSICS EN CRIOCONCENTRACIÓ DE FLUIDS ALIMENTARIS	17
3. PRETRACTAMENT	20
4. LA CRISTAL·LITZACIÓ	21
5. SEPARACIÓ DELS CRISTALLS DE GEL	24
6. TIPUS DE CRIOCONCENTRADORS	24
7. CRISTAL·LITZACIÓ EN SUSPENSÍO RESPECTE A CRISTAL·LITZACIÓ EN CAPA	27
8. ASSAIGS DE CRIOCONCENTRACIÓ EN CAPA DE GEL	31
9. APLICACIONS DEL PROCÉS DE CRIOCONCENTRACIÓ EN FLUIDS ALIMENTARIS	32
10. ALTRES INVESTIGACIONS SOBRE CRIOCONCENTRACIÓ	45
<b>II. OBJECTIUS</b>	47
<b>III. METODOLOGIA (MATERIAL I MÈTODES)</b>	49
1. DESCRIPCIÓ DE L'EQUIP EXPERIMENTAL	49
1.1. Introducció	49
1.2. Esquema bàsic de l'equip de crioconcentració	49
1.3. Unitat de congelació	51
1.4. Sistema hidràulic	53
1.5. Sistema frigorífic	55
1.6. Quadre de comandament	67
1.7. Fluid refrigerant	68
2. FLUIDS UTILITZATS EN ELS ASSAIGS I DETERMINACIONS REALITZADES	69
2.1. Solucions de sucres simples	69
2.2. Mesura de la concentració (°Brix)	69
2.3. Determinació de la densitat i la viscositat	70

2.4. Punt de congelació / depressió del punt de congelació	71
2.5. Calor específica i conductivitat tèrmica	72
2.6. Caracterització d'altres fluids alimentaris	72
<b>3. ASSAIGS EN L'EQUIP DE CRIOCONCENTRACIÓ DE LA PLANTA PILOT</b>	<b>72</b>
3.1. Proves preliminars amb aigua	72
3.2. Millores en la instal·lació en els assaigs amb solucions de sucres	73
3.3 Millores en la instal·lació en els assaigs amb sucres de fruites	75
3.4 Establiment de les condicions de funcionament	77
3.5. Protocol dels assaigs amb solucions de glucosa, fructosa i sacarosa	79
3.6. Assaigs amb sucres	81
<b>4. PARÀMETRES ANALITZATS</b>	<b>83</b>
4.1. Impuresa relativa del gel	83
4.2. Eficiència de la concentració	83
4.3. Eficiència en la producció de gel	83
4.4. Velocitat mitjana de formació de gel	84
4.5. Productivitat de gel	84
4.6. Consum energètic unitari	84
4.7. Estimació del cabal de funcionament	85
4.8. Règim hidràulic del fluid sobre la placa	86
<b>IV. RESULTATS I DISCUSSIÓ</b>	<b>87</b>
<b>1. CARACTERITZACIÓ DE LES SOLUCIONS</b>	<b>87</b>
1.1. Concentració (°Brix)	87
1.2. Viscositat	87
1.3. Punt de congelació / depressió punt de congelació	88
1.4 Densitat	92
1.5. Calor específica i conductivitat tèrmica	94
1.6. Contingut en sucres dels sucres i fluid simulació	95
<b>2. ASSAIGS EN L'EQUIP DE CRIOCONCENTRACIÓ</b>	<b>96</b>
2.1. Solucions de sucres simples (glucosa, fructosa i sacarosa)	96
2.1.1. Balanç de matèria	96

2.1.2. Corbes de refredament	96
2.1.3. Límits de concentració assolits en l'equip	99
2.1.4. Evolució de la concentració amb el temps	100
2.1.5. Anàlisi dels factors que influeixen en els resultats de crioconcentració	101
2.1.6. Velocitat mitjana de creixement del gel	101
2.1.7. Ràtio d'impuresa relativa o coeficient de distribució mitjà (K)	105
2.1.8. Règim hidràulic del fluid sobre la placa	112
2.1.9. Eficiència de la concentració	113
2.1.10. Relació concentració gel-solució	114
2.1.11. Productivitat de gel	115
2.1.12. Eficiència de producció de gel	116
2.1.13. Consum energètic específic	117
2.2. Assaigs amb sucres de fruita i fluid simulació	118
2.2.1. Límits de concentració assolits en l'equip	118
2.2.2. Evolució de la concentració amb el temps	118
2.2.3.- Velocitat mitjana de formació del gel	120
2.2.4. Ràtio d'impuresa relativa	120
2.2.5. Règim hidràulic i cabal del fluid sobre la placa	121
2.2.6. Eficiència de la concentració	122
2.2.7. Relació concentració gel-solució	123
2.2.8. Productivitat i tipus de gel format	124
2.2.9. Consum energètic	127
3. COMPARACIÓ DELS RESULTATS AMB ALTRES ASSAIGS DE CRIOCONCENTRACIÓ EN CAPA DE GEL	128
<b>V. CONCLUSIONS</b>	133
<b>VI. AGRAÏMENTS</b>	135
<b>VII. BIBLIOGRAFIA</b>	137
<b>ANNEX : PROVES PRELIMINARS AMB AIGUA, ASSAIGS AMB SUCRES, SUCS I FLUID SIMULACIÓ</b>	151

## Index de figures

	Pàg.
Figura 1.1. Esquema d'un procés bàsic de criocentració (Grao, 2003, Auleda, 2008)	17
Figura 1.2. Variació del punt de congelació amb la concentració (Casp i Abril, 1999)	18
Figura 1.3. Diagrama de fases (Hartel, 1992)	19
Figura 1.4. Etapes de creixement dels cristalls (Matsuoka, 1991)	23
Figura 1.5. Equips de criocentració amb cristal·litzador amb refredament intern indirecte (Conti, Chiampo, Guidoboni, 2000)	26
Figura 1.6. Esquema del criocentrador de Niro Process Technology	27
Figura 1.7. Dos mètodes de criocentració (Miyawaki, 2001)	27
Figura 1.8. (a) Sistema industrial de criocentració i (b) detall del bescanviador de superfície raspada (Habib, 2006)	28
Figura 1.9. Creixement de cristalls de gel en suspensió (Flesland, 1995b)	28
Figura 1.10. Creixement de gel en una placa freda (Flesland 1995a)	30
Figura 1.11. Esquema patentat sistema criocentració per ultrasons (Botsaris, 1999)	46
Figura 3.1. Esquema bàsic de la instal·lació de criocentració	49
Figura 3.2. Criocentrador en vista superior, lateral i frontal	51
Figura 3.3. Recipient anticop de líquid (Auleda, 2008)	64
Figura 3.4. Esquema de la vàlvula de retenció (Auleda, 2008)	65
Figura 3.5. Esquema de principi de funcionament de la vàlvula de bypass	67
Figura 3.6. Dispositiu per mesurar la temperatura de congelació de les mostres i (A) detall de col·locació de les sondes de temperatura	71
Figura 3.7. Esquema de les plaques evaporadores i els distribuïdors en funcionament durant els assaigs preliminars	72
Figura 3.8. Esquema i fotografia de detall de la peça de buidatge	74
Figura 3.9. Disseny proposat per als assaigs de solucions de sucres i sucs	77
Figura 3.10. Esquema del funcionament del cicle de concentració (Auleda, 2008)	80
Figura 3.11. Esquema de funcionament del cicle de desglaç (Auleda, 2008)	81
Figura 3.12. Punts òptims de funcionament de l'equip en els assaigs amb sucs	82
Figura 4.1. Comparació de dades de la temperatura de congelació experimentals i bibliogràfiques	89
Figura 4.2. Dades experimentals del punt de congelació de solucions de glucosa, fructosa i sacarosa	90
Figura 4.3. Representació gràfica de les densitats experimentals de sucs de poma, pera, préssec i taronja als models de la taula 4.11	94
Figura 4.4. Balanç de matèria teòric respecte a experimental	96
Figura 4.5. Corba de refredament per a la fructosa $C_i$ 9,5 °Brix	97
Figura 4.6. Corba de refredament per a la sacarosa $C_i$ 22,3 °Brix	97
Figura 4.7. Evolució temperatura refrigerant i temperatura de la solució de fructosa $C_i$ 12,1 °Brix	98
Figura 4.8. Evolució temperatura refrigerant i temperatura solució sacarosa $C_i$ 10,5 °Brix	99
Figura 4.9. Evolució amb el temps de la concentració en la fase líquida i en el gel	100
Figura 4.10. Velocitat mitjana de creixement del gel en funció de la concentració de glucosa, fructosa i sacarosa	103
Figura 4.11. Velocitat mitjana de gel en funció de la diferència $T_f - T_e$ per a les solucions de glucosa, fructosa i sacarosa	105
Figura 4.12. Ràtio d'impuresa relativa segons la concentració màssica de glucosa, fructosa i sacarosa	107
Figura 4.13. Ràtio d'impuresa relativa segons la molalitat de glucosa, fructosa i sacarosa	108
Figura 4.14. Esquema del subrefredament constitucional per a l'assaig de sacarosa $C_i = 22,3$ °Brix	111
Figura 4.15. Eficiència de la concentració segons la concentració en fase líquida i el tipus de solut	114
Figura 4.16. Concentració en el gel ( $C_g$ ) en funció de la concentració en la fase líquida ( $C_l$ ) i el	114

tipus de solut	
Figura 4.17. Productivitat de gel en funció de la concentració en fase líquida ( $C_l$ ) i el tipus de solut	115
Figura 4.18. Quantitat de gel obtingut en funció de la concentració en fase líquida ( $C_l$ ) i el tipus de solut	116
Figura 4.19. Eficiència de producció de gel segons la concentració en fase líquida ( $C_l$ ) i el tipus de solut	117
Figura 4.20. Evolució amb el temps de la concentració en la fase líquida i en el gel	119
Figura 4.21. Ràtio d'impuresa relativa segons la concentració de suc i fluid simulació	121
Figura 4.22. Eficiència de la concentració segons la concentració dels suc	123
Figura 4.23. Concentració en el gel ( $C_g$ ) en funció de la concentració en fase líquida ( $C_l$ ) del suc de taronja i fluid simulació	123
Figura 4.24. Quantitat de gel acumulat en els assaigs de suc i fluid simulació	125
Figura 4.25. Productivitat de gel en els suc i el fluid simulació, segons la concentració en fase líquida ( $C_l$ )	126
Figura 4.26. Relació entre el retingut en el gel i la fracció màssica de sucre (Flesland, 1995a)	128
Figura 4.27. Detall del sistema tubular de crioconcentració (Miyawaki, 2005)	131

## Index de fotografies

	Pàg.
Fotografia 3.1. Primer prototip de criocentrador, situat a l'antiga Planta Pilot de l'Escola del C/ Urgell	50
Fotografia 3.2. Unitat de congelació amb la porta oberta	52
Fotografia 3.3. Safata de recollida de les plaques de gel	52
Fotografia 3.4. Numeració de les plaques evaporadores i distribuïdors	53
Fotografia 3.5. Detall de la bomba centrífuga	53
Fotografia 3.6. Vista general del col·lector i les vàlvules	54
Fotografia 3.7. Detall de la part superior del col·lector	55
Fotografia 3.8. En blau, recorregut que segueix el refrigerant dins les plaques	56
Fotografia 3.9. Compressor hermètic de l'equip de criocentració	57
Fotografia 3.10. Condensador d'aire forçat. El vapor calent a alta pressió entra per la part inferior	58
Fotografia 3.11. Condensador amb les tres fileres de vint tubs cadascuna	59
Fotografia 3.12. Vàlvules d'expansió termostàtiques que alimenten les plaques evaporadores. Bulb fixat a la canonada d'aspiració	60
Fotografia 3.13. Detall de la vàlvula d'expansió	61
Fotografia 3.14. Vàlvula d'expansió termostàtica al condensador. Funciona durant la inversió de cicle, ja que el condensador actua d'evaporador	62
Fotografia 3.15. A l'esquerra, pressòstat per a la fi del desglaç. A la dreta, pressòstat de control del cicle de ventilació	62
Fotografia 3.16. Minipressòstats d'alta i baixa pressió	63
Fotografia 3.17. Situació dels manòmetres	63
Fotografia 3.18. Recipient de líquid i vàlvula de seguretat	64
Fotografia 3.19. Vàlvules de retenció situades en el bypass de l'evaporador	65
Fotografia 3.20. Vàlvula de retenció situada en el bypass del condensador. La línia vermella indica flux en funcionament normal. La línia blava indica flux durant la inversió de cicle	65
Fotografia 3.21. Vàlvules de retenció situades en el bypass del dipòsit d'anticop de líquid	66
Fotografia 3.22. Circuit de la vàlvula d'inversió de cicle	66
Fotografia 3.23. Comparació entre els forats dels tubs antics (dalt) i els nous (sota)	73
Fotografia 3.24. Detall de la sortida de la solució amb els nous tubs	73
Fotografia 3.25. Detall del nou dipòsit i les mànegues	74
Fotografia 3.26. Prototip del criocentrador utilitzat en els assaigs amb sucres	75
Fotografia 3.27. Esquerra: detall del convertidor i del sensor. Dreta: detall del cabalímetre electromagnètic	76
Fotografia 3.28. Quadre elèctric amb amperímetre i voltímetre	76
Fotografia 4.1. Flux de suc de pera sobre placa amb formació d'ones	122
Fotografies 4.2 i 4.3. Descongelació de gel de suc de pera a temperatura ambient	126



## Index de taules

	Pàg.
Taula 1.1. Grau de concentració aconseguït per diferents equips de concentració (Van Weelden, 1994)	16
Taula 1.2. Resum dels avantatges dels diferents processos de crioconcentració (Van Weelden, 1994)	16
Taula 1.3. Punts eutèctics de solucions de sucres simples	20
Taula 1.4. Classificació dels diferents tipus de nucleació (Hartel, 1992)	21
Taula 1.5. Coeficients de difusió de l'aigua en solucions de sucres simples	23
Taula 1.6. Comparació de tecnologies de crioconcentració (Auleda, 2008)	31
Taula 1.7. Resultats experimentals d'assaigs de crioconcentració en capa amb fluids alimentaris	32
Taula 1.8: Aplicacions de la crioconcentració en fluids alimentaris	33
Taula 3.1. Característiques tècniques dels compressors amb R-404A i R-507	58
Taula 3.2. Característiques vàlvules termostàtiques	60
Taula 3.3. Característiques dels forats de regulació	61
Taula 3.4. Característiques de la vàlvula inversora	67
Taula 3.5. Característiques dels fluids frigorífics R-404A i R-507	68
Taula 3.6. Característiques dels sucres	69
Taula 3.7. Especificacions del refractòmetre DBX-55A	70
Taula 3.8. Característiques tèrmiques dels materials aïllants (Melgarejo, 1995)	75
Taula 3.9. Potència instal·lada dels components bàsics	85
Taula 4.1. Graus Brix de glucosa, fructosa i sacarosa a $20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$	87
Taula 4.2. Paràmetres de l'equació d'Arrhenius per a les solucions de sucres	88
Taula 4.3. Punts de congelació experimentals i bibliogràfics (Lide, 1995)	88
Taula 4.4. Punts de congelació de sucres de poma, pera, préssec i taronja segons la concentració	90
Taula 4.5. Coeficients A i B model Miles (1983) i $A_R$ i $B_R$ model Riedel (1951)	91
Taula 4.6. Densitat en $\text{kg/m}^3$ de les solucions de glucosa a diferents concentracions i temperatures de $22,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , $3 \text{ }^\circ\text{C}$ i $0 \text{ }^\circ\text{C}$ > > $-2,2 \text{ }^\circ\text{C}$	92
Taula 4.7. Densitat en $\text{kg/m}^3$ de les solucions de fructosa a diferents concentracions i temperatures de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , $2 \text{ }^\circ\text{C}$ i $0 \text{ }^\circ\text{C}$ > > $-2,2 \text{ }^\circ\text{C}$	92
Taula 4.8. Densitat en $\text{kg/m}^3$ de les solucions de sacarosa a diferents concentracions i temperatures de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , $3 \text{ }^\circ\text{C}$ i $0 \text{ }^\circ\text{C}$ > > $-2,6 \text{ }^\circ\text{C}$	92
Taula 4.9. Paràmetres equació 4.5 per a solucions de sucres	93
Taula 4.10. Densitat en $\text{kg/m}^3$ dels sucres a diferents concentracions i temperatura de $24 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$	93
Taula 4.11. Ajustaments de la densitat dels sucres als models de referència	93
Taula 4.12. Calor específica a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ Brix ( $\text{kJ} / \text{kg }^\circ\text{C}$ )	95
Taula 4.13. Proporcions de glucosa, fructosa i sacarosa en els sucres	95
Taula 4.14. Màximes concentracions assolides en les solucions de glucosa, fructosa i sacarosa	99
Taula 4.15. Evolució de la concentració en la fase líquida i en el gel	101
Taula 4.16. Velocitat mitjana de creixement del gel ( $V_g$ ) per a cada sucre i concentració	102
Taula 4.17. Coeficients de difusió ( $D$ ) per a la glucosa i la sacarosa (Huige, 1972a)	103
Taula 4.18. Velocitat mitjana del gel ( $V_g$ ) per a cada sucre i diferència de temperatures ( $T_f - T_e$ )	104
Taula 4.19. Ràtio d'impuresa relativa segons el tipus de solut i la concentració massica	106
Taula 4.20. Ràtio d'impuresa relativa segons el tipus de solut i la molalitat ( $\text{mol/kg}$ )	107
Taula 4.21. Ràtio d'impuresa relativa i velocitat de creixement del gel en les solucions de glucosa i fructosa	109
Taula 4.22. Cabal màssic ( $\Gamma$ ) i nombre de Reynolds ( $Re$ ) de les solucions de glucosa, fructosa i sacarosa a diferents concentracions i temperatures	112
Taula 4.23. Velocitat mitjana ( $\overline{v_z}$ ) i gruix de pel·lícula ( $\delta_{i,c}$ ) sobre les plaques de solucions de glucosa, fructosa i sacarosa a diferents concentracions	113
Taula 4.24. Variació de la concentració en el gel	115
Taula 4.25. Estimació del consum energètic	117

Taula 4.26. Principals paràmetres dels assaigs amb suc i fluid simulació	118
Taula 4.27. Evolució de la concentració en suc de fruita	119
Taula 4.28. Velocitat mitjana de creixement del gel ( $V_g$ ) per als suc i el fluid simulació	120
Taula 4.29. Cabal mitjà en els assaigs de suc i fluid simulació, segons interval de concentració	121
Taula 4.30. Flux màssic mitjà ( $\Gamma$ ) per a cada etapa de concentració	122
Taula 4.31. Variació de la concentració en el gel del fluid simulació	124
Taula 4.32. Consum específic d'energia per kg de gel pur obtingut a partir dels suc i fluid simulació	127
Taula 4.33. Valor de les constants de l'equació 4.22	129
Taula 4.34. Comparació entre els coeficients de distribució mitjans ( $K$ ) obtinguts en els assaigs a l'equip de la planta pilot i els que s'obtindrien amb el model de Chen (2000)	130
Taula 4.35. Resum dels resultats d'assaigs de Miyawaki (2005)	131

## RESUM

La crioconcentració és una operació unitària relativament poc aplicada a la indústria alimentària. Consisteix en la separació de sòlids solubles d'una fase aquosa mitjançant la congelació de l'aigua.

En primer lloc s'ha fet una revisió acurada de les publicacions científiques sobre aplicacions de la crioconcentració en fluids alimentaris.

En segon lloc s'ha dissenyat un equip a escala semiindustrial que permet la crioconcentració dels fluids alimentaris. La concentració es produeix mitjançant la congelació de l'aigua dels fluids assajats, que forma una pel·lícula descendent sobre la placa evaporadora. L'aparell s'ha construït amb elements estàndard del mercat, la qual cosa permet la utilització de peces fabricades en grans sèries, i per tant, competitives i barates. A més a més, és destacable la facilitat d'operació de l'equip dissenyat, tot i que en aquest moment el consum energètic de l'equip encara és superior als sistemes de crioconcentració per suspensió que funcionen comercialment.

En els experiments duts a terme s'han utilitzat solucions de glucosa, sacarosa i fructosa, suc de pera, poma, taronja, most i fluids de simulació. La concentració màxima assolida és de 32,7 °Brix, amb cabals de fins a 1,56 L/s.

En les solucions de sacarosa s'han assolit velocitats mitjanes de concentració de 1,58 °Brix/h.

L'eficiència de l'equip, així com la productivitat en gel, és millor en fluids amb baix contingut de sòlids solubles i per això el sistema dissenyat es considera idoni per treballar preferentment a baixes concentracions.

Aquests resultats tenen interès, ja que poden representar una alternativa a altres processos de concentració emprats en les indústries de suc i fluids alimentaris en general. S'han identificat i proposat millores per realitzar tant en el sistema frigorífic com en el sistema hidràulic per al disseny d'equips de crioconcentració en capa, amb pel·lícula descendent.

## **Cryoconcentration of liquid foodstuffs on a semi-industrial scale in a falling film evaporator**

### **ABSTRACT**

Cryoconcentration is a relatively little used unit technique in the food industry. It consists in separating soluble solids from the aqueous phase by freezing water. As a first step, scientific papers on cyroconcentration applications for liquid foodstuffs were reviewed in detail. Subsequently, a facility on a semi-industrial scale was designed for the cryoconcentration of liquid foodstuffs. Concentration was achieved by freezing the water in the tested liquids, which forms a falling film on the evaporation tray. The facility was built using standard components on the market. This made it possible to use mass-produced manufactured parts, which were therefore competitively priced.

The experiments were carried out using glucose, sucrose and fructose solutions, pear, apple, orange and grape juice, and simulated liquids. The maximum concentration attained was 32.7 °Bx with flow rates of up to 1.56 L/s. These results suggest that there may be an alternative to the concentration by evaporation processes used in the fruit juice sector and other industries.

## SIMBOLOGIA

Símbol	Descripció	Unitats
A	Àrea	m <sup>2</sup>
a <sub>p</sub>	Amplada placa	m
°B, °Brix	Graus Brix	% pes de sacarosa
C	Concentració	°B, % p/p
C <sub>a</sub>	Concentració soluts en líquid d'alimentació	°B, % p/p
C <sub>f</sub>	Concentració final soluts	°B, % p/p
C <sub>g</sub>	Concentració soluts en el gel	°B, % p/p
C <sub>l</sub>	Concentració soluts en fase líquida	°B, % p/p
C <sub>int</sub>	Concentració soluts interfase gel-líquid	°B, % p/p
C <sub>p</sub>	Calor específica	kJ/kg°C
D	Coeficient de difusió	m <sup>2</sup> /s
E <sub>a</sub>	Energia d'activació al flux	kJ/mol
G	Velocitat linial de creixement de gel	m/s
h	Coeficient de transferència de calor	W/m <sup>2</sup> K
Δh <sub>f</sub>	Entalpia de congelació	J/mol, J/kg, kJ/kg
I	Valor eficaç de la intensitat	A
k	Conductivitat tèrmica	W/m°C
k <sub>g</sub>	Conductivitat tèrmica gel	W/m°C
k <sub>c</sub>	Coeficient de transferència de massa	m/s
K	Rati d'impuresa relativa o Coeficient de distribució efectiva promig	
K <sub>eff</sub>	Coeficient de distribució efectiu (eq. 4.12 i 4.13)	
K <sup>0</sup>	Coeficient de distribució en condicions d'equilibri	
K <sub>0</sub>	Constant equació Arrhenius	mPa·s
m	Molalitat	mol/kg
$\bar{m}_u$	Productivitat de gel	g/m <sup>2</sup> s
M	Massa de gel neta	g, kg
M <sub>s</sub>	Pes molecular efectiu	g/mol
n	Nombre de cares que reben solució, eq. 3.11	
N	Nombre total de cares, eq. 3.11	
P <sub>T</sub>	Potència tèrmica del compressor	W
Q	Cabal volúmic	L/s, m <sup>3</sup> /s
R	Constant universal dels gasos perfectes	8,314·10 <sup>-3</sup> kJ/mol K
Re	Nombre de Reynolds	
R <sup>2</sup>	Coeficient de correlació	
t	Temps	s, min, h
T	Temperatura	°C, °K
T <sub>int</sub>	Temperatura a la interfase gel-solució	°C
T <sub>l</sub>	Temperatura de la fase líquida (solució)	°C
T <sub>e</sub>	Temperatura d'evaporació refrigerant	°C
T <sub>fp</sub>	Temperatura de congelació	°C
T <sub>fp0</sub>	Temperatura de congelació aigua pura	°C, °K

$\Delta T_{fp}$	Depressió punt congelació	°C
$\Delta T$	Diferència de temperatura	°C
$\Delta T_f$	Subrefredament en eq. 1.2	°C
$\left  \frac{\Delta T}{\Delta x} \right _{fp}$	Gradient de temperatura de congelació en la interfase gel-líquid	°C/m
$\left  \frac{\Delta T}{\Delta x} \right _{liq}$	gradient de temperatura de la fase líquida, en la interfase gel-líquid	°C/m
$U$	Valor eficaç de la tensió elèctrica composta	V
$\bar{V}_g$	Velocidad mitja formació gel	m/s, $\mu\text{m/s}$
$\bar{v}_z$	Velocitat mitja fluid sobre la placa	m/s
$W_i$ :	kg gel/kg liquid alimentació	
$W_u$ :	Consum elèctric per unitat de concentració	kWh/°Brix
$x_B$	Fracció molar de solut	
$X^m$	Fracció màsica	
$X^v$	Fracció volumètrica	
$X_s$	Concentració en sòlids solubles	kg/kg solució
$X_{gel}^v$	Fracció volumètrica del gel	
$X_{HC}^v$	Fracció volumètrica hidrat de carboni	
$X_w$	Fracció màssica d'aigua	
<b>Lletre gregues</b>		
$\alpha$	Difusivitat tèrmica	$\text{m}^2/\text{s}$
$\rho$	Densitat	$\text{g}/\text{cm}^3, \text{kg}/\text{m}^3$
$\rho_l$	Densitat líquid	$\text{kg}/\text{m}^3$
$\rho_g$	Densitat del gel pur	$\text{kg}/\text{m}^3$
$\rho_{HC}$	Densitat hidrat de carboni	$\text{kg}/\text{m}^3$
$\mu$	Viscositat dinàmica	Pa.s
$\cos \varphi$	Factor de potència	
$\delta_g$	Gruix capa gel	m
$\delta_d$	Longitud (gruix) de difusió	m
$\delta_T$	Longitud (gruix) de difusió tèrmica	m
$\delta_v$	Longitud de velocitat (gruix de pel·lícula descendent)	m
$\Gamma$	Flux màssic per unitat d'amplada de placa	kg/m.s

## I. ANTECEDENTS (ESTAT DE LA QÜESTIÓ)

### 1. INTRODUCCIÓ

En la indústria alimentària sovint convé concentrar els fluids. Els objectius principals d'aquesta concentració són: conservar els productes, reduir els costos d'emmagatzematge i de transport, concentrar un fluid com a pas previ d'altres processos, com ara la deshidratació, i reduir el risc de contaminació microbiana, entre altres.

Les tècniques que permeten concentrar els fluids alimentaris són diverses: l'*evaporació*, la *tecnologia de membranes* i la *crioconcentració*.

L'*evaporació* consisteix a extreure l'aigua d'una suspensió, una solució o una emulsió mitjançant l'ebullició. És la tècnica de concentració que s'utilitza més i que s'ha optimitzat més. Així doncs, hi ha un tipus d'evaporador per a cada necessitat industrial i hi ha diferents formes d'economitzar el procés mitjançant l'aprofitament del vapor: evaporadors de múltiples efectes, la recompressió mecànica del vapor i la bomba tèrmica, entre d'altres. Com a aspecte negatiu, cal assenyalar que l'evaporació comporta una degradació tèrmica dels fluids alimentaris.

La *tecnologia de membranes* aporta solucions a problemes de la indústria, com són l'estalvi energètic i la millora de la qualitat. No requereix escalfar ni realitzar un canvi de fase en el producte i, per tant, no hi ha pèrdua de substàncies termolàbils. Té poques exigències d'espai i és fàcil d'automatitzar. Com a desavantatges cal esmentar els següents: requereix una inversió elevada a l'inici del procés; les membranes tenen una durada limitada, no sempre aguanten determinats pH ni temperatures elevades i s'obstrueixen amb facilitat; no permet obtenir concentracions gaire elevades i, si el temps de permanència i la temperatura de treball no són els adequats, es desenvolupen microorganismes en el fluid.

La *crioconcentració* consisteix a disminuir suficientment la temperatura del producte que es vol concentrar fins a congelar-lo parcialment. La concentració per congelació és el sistema que més s'aproxima a l'objectiu ideal de separar l'aigua de l'aliment sense afectar altres components. Els avantatges més grans d'utilitzar la crioconcentració en lloc d'altres tecnologies de concentració estan relacionats amb les baixes temperatures a què es du a terme el procés i a la inexistència d'una interfície líquid-vapor. No hi ha pèrdua de volàtils, cosa que fa que aquesta tècnica sigui molt adequada per concentrar fluids termosensibles (Fellows, 1993). És compatible amb la liofilització i altres processos similars que requereixen sistemes de refrigeració, ja que el producte es troba a baixes temperatures a la sortida del crioconcentrador. Es pretén que el gel format sigui molt pur, és a dir, que estigui format exclusivament per aigua, sense retenció de sòlids. La separació d'aquest gel té com a finalitat aconseguir un producte líquid concentrat (Vitagliano, 1992).

Els primers estudis que parlen del procés de crioconcentració es troben als anys cinquanta. Al principi, l'ús d'aquesta tecnologia en la indústria no resultava viable, perquè tant els costos d'inversió com els d'operació eren molt elevats. Malgrat això, l'estudi del procés de crioconcentració va ser afavorit en alguns casos en els quals el procés d'evaporació no era prou efectiu.

L'aplicació de la crioconcentració a la concentració de suc de fruites llavors es va estudiar, ja que la qualitat dels suc evaporats era baixa, sobretot tenint en compte la baixa retenció d'aromes. En la indústria química la seva aplicació va ser molt afavorida pel fet que evaporant no era possible separar determinats isòmers amb punts d'evaporació

molt propers. L'ús de la crioconcentració per tractar aigües residuals és un altre exemple on la crioconcentració resulta més efectiva que altres processos com l'evaporació o la destil·lació (Heist, 1979).

EQUIP	GRAU DE CONCENTRACIÓ (en %)
Evaporador de pel·lícula agitada	75-85
Evaporador de plaques	65-75
Evaporador de pel·lícula descendent	65-75
Crioconcentració	45-55
Osmosi inversa	15-25

Taula 1.1. Grau de concentració aconseguit per diferents equips de concentració (Van Weelden, 1994)

	QUALITAT DEL PRODUCTE FINAL	GRAU DE CONCENTRACIÓ	COSTOS DE PRODUCCIÓ
Evaporació	--	+++	++
Osmosi inversa	+	--	++
Crioconcentració	+++	++	--

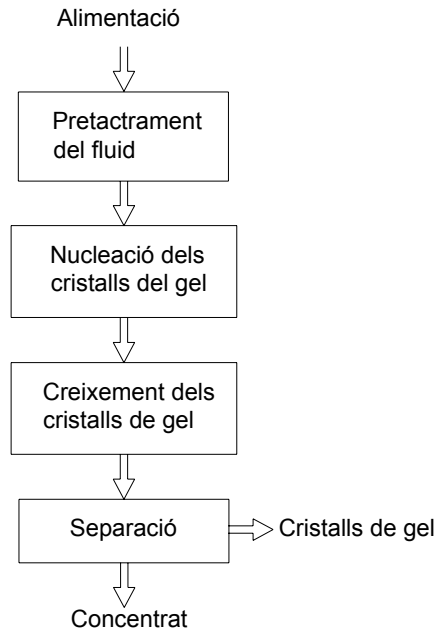
Taula 1.2. Resum dels avantatges dels diferents processos de crioconcentració (Van Weelden, 1994)

## 2. CONCEPTES BÀSICS EN CRIOCONCENTRACIÓ DE FLUIDS ALIMENTARIS

### 2.1. Esquema general

Els components bàsics d'un sistema de crioconcentració típic (fig. 1.1) inclouen un sistema per a la nucleació dels cristalls de gel i el seu creixement posterior fins que assoleixen una grandària suficient per separar-los. Es requereix fred per proporcionar la força conductora necessària per a la cristal·lització del gel. Hi ha diferents configuracions d'aquests processos bàsics.





**Figura 1.1.** Esquema d'un procés bàsic de crioconcentració (Grao, 2003, Auleda, 2008)

El grau de concentració aconseguït en un crioconcentrador depèn de la quantitat de gel que s'hagi format durant el procés. La quantitat d'aigua que cal treure en forma de gel de la solució, a partir de la concentració inicial, per obtenir-ne la concentració desitjada, es pot establir d'acord amb la relació següent (Desphande, 1982):

$$W_i = \frac{C_f - C_a}{C_f - C_g} \quad (1.1)$$

on:

$W_i$  = kg gel format / kg líquid d'alimentació

$C_a$  = concentració de soluts en líquid d'alimentació (p/p)

$C_f$  = concentració de soluts en el producte final (p/p)

$C_g$  = concentració de soluts en gel (p/p)

## 2.2. Punt de congelació. 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 °C, 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.

La figura 1.2 representa les corbes dels punts de congelació de diferents substàncies amb la concentració.

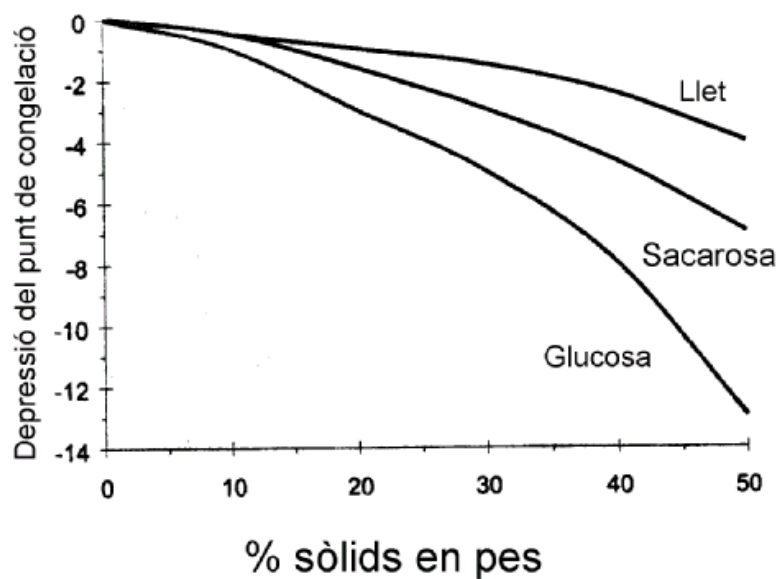


Figura 1.2. Variació del punt de congelació amb la concentració (Casp i Abril, 1999)

Aquesta és una de les propietats físiques més importants dels fluids alimentaris en el disseny de processos de congelació (Schwartzberg, 1976).

En els sistemes reals, com que són multicomponents, és molt difícil fer la predicció de la depressió del punt de congelació, a causa dels efectes interactius. En general, en el cas dels aliments, es pot estimar fent servir la composició mitjana dels sòlids dissolts que contribueixen a la depressió del punt de congelació i assumint que un sistema binari està compost, fonamentalment, per sòlids i aigua. Així, per exemple, els suc de fruita es poden considerar una solució binària de sucres en aigua.

Podem trobar dades d'aquesta propietat de les solucions simples de sucres al *Handbook of Chemistry and Physics* (Wolf, 1982). La publicació de l'ASHRAE (2002) proporciona dades del punt de congelació dels aliments, malgrat que inclou poca informació referida als aliments líquids. Chen (1996) proporciona nombroses referències de dades de la depressió del punt de congelació de diferents fluids alimentaris.

A Fricke (2001) es pot trobar una revisió general dels models per avaluar les propietats termofísiques. Així mateix, la bibliografia inclou diferents models per fer la predicció del punt de congelació dels aliments. Pel que fa a l'estimació del punt de congelació dels aliments líquids, que és una informació interessant en el procés de crioconcentració, cal destacar, entre d'altres, els models de Riedel (1951), Heldman (1974), Schwartzberg (1976), Chang (1981), Lerici (1983), Miles (1983), Chen (1985a, 1985b, 1986, 1987, 1988), Pham (1996), Miki (1996), Miles (1997) i, més recentment, Boonsupthip (2007).

Hi ha diferents mètodes experimentals per determinar la depressió del punt de congelació:

- la calorimetria de rastreig diferencial (*differential scanning calorimetry*, DSC)
- el mètode Hortvet (mètode oficial britànic per a la llet)
- el termistor crioscòpic (*cryoscopic thermistor*)

Totes aquestes tècniques són cares i requereixen molt d'entrenament. De Cindio (1995) proposa un mètode calorimètric ràpid (el mètode entàlpic) per obtenir les corbes d'equilibri sucres-aigua a baixes temperatures. També, per simplificar la determinació del punt de congelació segons la concentració, Chen (1996) proposa un mètode molt senzill i més econòmic (el mètode del con). Aquest mètode ha estat aplicat per determinar el punt de congelació dels sucres de taronja (Gabas, 2003), com també el punt de congelació de la polpa de mango i papaia (Telis, 2007).

En diferents treballs també es troben descrites altres tècniques, amb molta simplicitat (Moura, 1998; Góral, 2002; Jie, 2003).

En general, la depressió del punt de congelació amb la concentració de soluts en solucions de sucres i aliments líquids s'ajusta bé a expressions polinòmiques (Chen, C. S., 1986; Qin, 2006).

Així mateix, hi ha algunes expressions matemàtiques que permeten calcular la depressió del punt de congelació ( $\Delta T_{fp}$ ), segons la molalitat del solut i també segons l'activitat d'aigua del sistema (Martínez et al., 1998).

Els diagrames de fase mostren les regions de temperatura i concentració on la crioconcentració és factible. Si el procés de congelació es fa a molt baixa temperatura o la concentració creix molt, el gel no es cristal·litza en forma pura i es forma una barreja de sòlids. Per sota d'aquest punt eutèctic, la fase sòlida té la mateixa composició que la líquida, i la separació no serà factible (fig. 1.3).

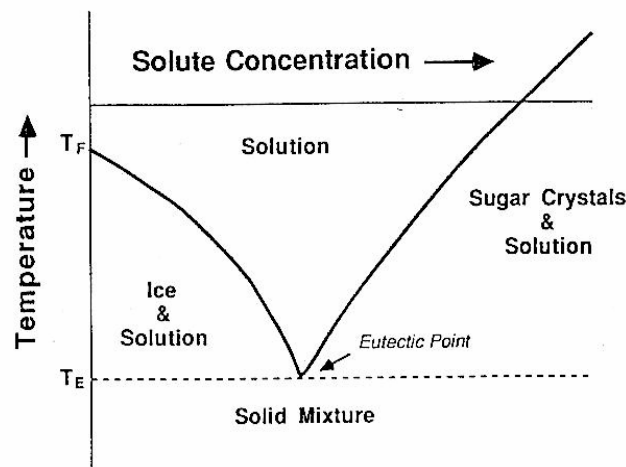


Figura 1.3. Diagrama de fases (Hartel, 1992)

Així, diferents treballs (Rousseau, 1980; Desphande, 1982 i 1984; Brouwer, 1995; Flesland, 1995b; Lorain, 2001) ja fan referència al punt eutèctic com el límit d'aplicació d'aquesta tècnica de concentració.

Tot i que no és senzill identificar el punt eutèctic a partir de les corbes de refredament, a causa del reduït canvi entàlpic (Rahman, 2002), s'han trobat les referències següents:

Taula 1.3. Punts eutèctics de solucions de sucres simples

	Temperatura (°C)	Concentració (% p/p)
Sacarosa (1)	-13,9	62,4
Sacarosa (2)	-13,0	58,5
Sacarosa (3)	-8,5	54,0
Glucosa (2)	-4,5	19,5
Glucosa (4)	-4,93	30,79
Fructosa (5)	-9,7	44,7

(1) *International critical tables* (1927-1930)

(2) I. G. Chudotvortsev (2007)

(3) S. K. Chandrasekaran (1971)

(4) F. E. Young (1957)

(5) F. E. Young (1952)

En solucions o aliments amb diferents soluts (per exemple, sucs), és difícil determinar els punts eutèctics. En general, i d'acord amb Chandrasekaran (1971), quan hi ha diferents soluts (principalment sucres), com és el cas dels sucs, es modifica la solubilitat dels sucres components i, per tant, els punts eutèctics en poden resultar alterats.

### 2.3. Viscositat

La viscositat augmenta en funció del descens de temperatura i de l'augment de la concentració. Per tant, a mesura que augmenta la concentració dels aliments durant el procés, la seva viscositat també augmenta. Aquesta viscositat que s'incrementa durant el procés de crioconcentració provoca un límit màxim de concentració que es pot arribar a obtenir. La capacitat del mecanisme de separació per separar el gel del concentrat és inversament proporcional a la viscositat del producte. Per tant, a mesura que la viscositat augmenta, la capacitat per separar els cristalls de gel disminueix. La viscositat elevada afecta les propietats de cristal·lització, impedeix el rentatge de cristalls i dificulta la separació de la solució (Desphande, 1982; Ramteke, 1993). Els índexs de creixement i maduració dels cristalls queden afectats negativament per la presència de components com ara sucres, proteïnes, midons, etc., que produeixen un increment de la viscositat i limitacions en la transferència de massa i calor (Smith, 1985; Shirai, 1985).

Es troben diverses mesures de la viscositat en les solucions de sucres: Telis (2007), a temperatures d'entre 0 °C i 85 °C i en concentracions del 10 % al 60 % p/p; Bui (2004), en solucions de glucosa; Rampp (2000), en solucions de fructosa a temperatures d'entre 258 °K i 323 °K, en concentracions del 30 % al 85 %, amb comportaments pseudoplàstics i fins i tot de tipus plàstics a mesura que la concentració augmenta.

També es troben moltes referències a la viscositat dels sucs de fruites, clarificats i sense clarificar, si bé la informació disponible és gairebé inexistente a temperatures properes al punt de congelació.

### 3. PRETRACTAMENT

Per millorar l'eficiència del procés, cal tractar el fluid que es vol concentrar. El pretractament comporta separar físicament del fluid alguns components, com la polpa o les

pectines, o bé inhibir el desenvolupament de processos que puguin alterar l'estructura química del concentrat.

La separació de la polpa per centrifugació abans de la concentració per congelació dels suc de fruita proporciona una eficiència més gran en el procés i la quantitat de producte que queda retingut als cristalls de gel és menor. Així mateix, cal pasteuritzar un suc abans de crioconcentrar-lo per inactivar-hi l'enzim pectinesterasa, responsable de la formació de terbolesa. S'ha demostrat que l'estabilització prèvia a la crioconcentració genera un suc de fruita d'alta qualitat (Braddock, 1987).

D'altra banda, la presència de macromolècules, com midons o proteïnes, en el fluid que es vol concentrar afecta negativament el procés de cristal·lització (Smith, 1985; Shirai, 1985).

Assaigs de crioconcentració realitzats per Flesland (1993) amb solucions de líquids entre les quals hi havia la pepsina i una solució mèdica, ambdues amb components de baix pes molecular i macromolècules, indiquen que els coeficients reduïts de difusió de les macromolècules i les elevades viscositats redueixen la producció de gel i resulta molt difícil separar-lo.

L'eficiència del procés es pot millorar amb un pretractament que impliqui la ultrafiltració per separar les macromolècules i tornar a afegir el retingut al producte final concentrat (Schwartzberg, 1988).

#### **4. LA CRISTAL·LITZACIÓ**

El procés de cristal·lització consisteix en la nucleació i el creixement posterior dels nuclis formats. El control del fenomen de la nucleació, independentment de la cinètica de creixement dels cristalls, és crític per a la producció d'una grandària de cristall adient amb vista a una separació posterior òptima. Al *Handbook of Food Engineering* (Hartel, 1992) es pot trobar una descripció excel·lent d'aquest procés.

##### **4.1. La nucleació**

La formació d'una fase sòlida es pot produir de diferents maneres, tal com es reflecteix a la taula següent.

Taula 1.4. Classificació dels diferents tipus de nucleació (Hartel, 1992)

Nucleació primària	Nucleació homogènia
	Nucleació heterogènia → Formació del cristall gràcies a una superfície externa
Nucleació secundària	<ul style="list-style-type: none"><li>• Formació de nuclis a causa de la col·lisió del fluid amb nuclis ja existents</li><li>• Formació de nuclis a partir del contacte del fluid amb una superfície de gel existent.</li></ul>

Si una solució aquosa disminueix la temperatura, la nucleació de cristalls de gel no es produeix fins que la solució és subrefredada un cert grau. Aquest subrefredament ( $\Delta T_f$ ) depèn de factors com la velocitat de refredament, les condicions hidrodinàmiques de la solució, la presència de materials estranys o d'altres cristalls. Segons Daan (1974), el tipus de nucleació a l'aigua es pot establir, segons el subrefredament, de la manera següent:

Tipus de nucleació	Subrefredament $\Delta T_f$ (°C)
Homogènia	-40
Heterogènia	-3 a -8
Secundària	-0,01

Desphande (1982) també indica que la nucleació homogènia d'aigua pura es produeix a temperatures de fins a  $-39\text{ °C}$  i  $-41\text{ °C}$ , i que en la nucleació heterogènia, que és la que es produeix en tots els aliments, el límit màxim de subrefredament no supera normalment els  $6,6\text{ °C}$  en els sistemes model d'aliments, mentre que en els teixits de les plantes la nucleació es produeix a una temperatura que oscil·la entre els  $-5\text{ °C}$  i els  $-10\text{ °C}$ .

En solucions aquoses, la presència de soluts redueix el subrefredament, per dos motius: nucleació ràpida i reducció del punt de congelació. En aquest cas, predominen les nucleacions heterogènia i/o secundària.

Les velocitats de nucleació en sistemes de cristal·lització en suspensió depenen de diferents paràmetres, que inclouen el subrefredament, la presència o existència de cristalls, el nivell d'agitació, el tipus i la concentració de soluts.

En subrefredaments reduïts (entre  $0,01\text{ °C}$  i  $0,2\text{ °C}$ ) la nucleació depèn de la segona potència del subrefredament, mentre que en subrefredaments més alts ( $0,25\text{ °C}$  fins a  $1\text{ °C}$ ) la dependència és lineal. La nucleació s'incrementa quan el nombre de cristalls en suspensió augmenta. Una agitació elevada pot provocar un increment dels contactes entre cristalls i ocasionar una elevada nucleació secundària.

En general, la presència de sucres (excepte, potser, la lactosa) augmenta la nucleació, per comparació de les solucions pures. Altres components, com les sals, les proteïnes, els polímers i la pectina, han demostrat que tenen efectes negatius en la nucleació (Omran, 1974).

#### 4.2. Creixement dels cristalls

Quan el cristall s'ha format, s'han de donar unes condicions òptimes perquè aquest pugui créixer. Els passos importants en el creixement dels cristalls són (fig. 1.4):

- La difusió de les molècules d'aigua (o unitats de creixement) cap a la superfície dels cristalls i la consegüent contradifusió de les molècules del solut.
- La incorporació de les molècules d'aigua a la xarxa cristal·lina.
- La transferència de la calor latent de formació del cristall des de la superfície del cristall fins a la solució.

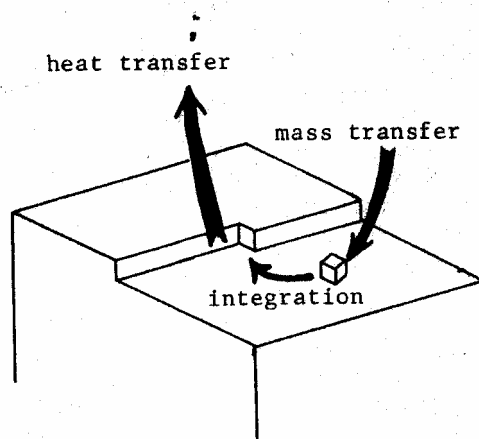


Figura 1.4. Etapes de creixement dels cristalls (Matsuoka, 1991)

Bruin i Jongen (2003) indiquen que la fase de creixement de cristalls és significativament reduïda a elevades concentracions de soluts, pel fet que el coeficient de difusió de l'aigua és menor en altes concentracions. Debenedetti (1999) fa referència a coeficients de difusió de l'aigua ( $D_w$ ) en solucions de sucres simples (glucosa i fructosa), per a diferents concentracions i temperatures (taula 1.5).

Taula 1.5. Coeficients de difusió de l'aigua en solucions de sucres simples

	Temperatura (°C)	Concentració (% p/p)	$D_w$ ( $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )
Aigua	27	0	$258 \pm 3$
Fructosa	27	4	$180 \pm 5$
Fructosa	27	29	$6,2 \pm 5$
Fructosa	27	40	$1,6 \pm 3$
Glucosa	27	4	$180 \pm 8$
Glucosa	27	29	$10,7 \pm 7$
Glucosa	27	40	$1,8 \pm 2$
Glucosa	-3	4	$62,5 \pm 7$
Glucosa	-3	29	$1,8 \pm 5$

Bruin i Jongen (2003) resumeixen treballs previs sobre crioconcentració dels darrers 25 anys. Indiquen que, en solucions de sucres i aliments líquids amb subrefredaments elevats, els cristalls creixen en forma dendrítica, en contrast amb la forma de disc en el cas de subrefredaments reduïts. El canvi d'una forma a l'altra té lloc quan els subrefredaments són al voltant de  $0,1 \text{ }^\circ\text{K}$ . Aquest canvi en la forma dels cristalls suggereix, doncs, que cal treballar amb subrefredaments baixos ( $\leq 0,1 \text{ }^\circ\text{K}$ ), perquè els cristalls en forma de disc presenten una superfície específica més favorable. Desphande (1982) posa de manifest que l'estructura dels cristalls i la seva grandària determinen les pèrdues de sòlids durant la concentració.

En els treballs de Huige (1972a), Ohsaka (1998) i Teraoka (2002), podem trobar experiments on es relaciona la velocitat de formació de cristalls de gel amb el subrefredament. L'expressió general que es proposa és la següent:

$$G = a\Delta T_f^b \quad (1.2)$$

on  $a$  i  $b$  són coeficients que depenen de les condicions dels experiments.

Flesland (1995b) i Ratjke (1995) també es refereixen a aquesta relació entre velocitat de creixement dels cristalls i subrefredament.

És generalment acceptat que l'etapa de creixement de cristalls de gel en fluids alimentaris està limitada per una combinació de transferència de calor i contradifusió (transferència de massa) de molècules de solut. Omran i King (1974) demostren que, en solucions amb més del 15 % de sucre, la transferència de massa determina les velocitats de creixement del gel. Laari (1990) indica que en solucions de sucres (lactosa i xilosa), en concentracions del 3 % p/p o superiors, el factor que predomina en el creixement dels cristalls és la transferència de soluts fora de la superfície de gel. Zhang (1996), arran dels seus treballs amb llet desnatada, suggereix que la transferència de massa no és el factor limitador per a concentracions d'entre el 10 % i el 17 %, per raó de la relativa baixa concentració de soluts i viscositat. Qin (2003a) desenvolupa un model on el factor dominant per a la formació de gel en solucions diluïdes ( $\leq 10$  % p/p) està determinat per la resistència a la transferència de calor. A concentracions més elevades, la viscositat de la solució s'incrementa ràpidament i la difusió de molècules d'aigua fins a la superfície de gel és més important.

En resum, els efectes que s'han observat en el creixement dels cristalls són:

- La taxa de creixement augmenta de forma aproximadament lineal amb l'augment del subrefredament.
- L'increment d'agitació fa augmentar el creixement, probablement a causa de l'increment dels coeficients de transferència de calor i massa.
- Quan la concentració és més gran, la taxa de creixement disminueix pels efectes de viscositat i, en part, per la disminució de la cinètica d'incorporació a la superfície.

## **5. SEPARACIÓ DELS CRISTALLS**

Una vegada s'han desenvolupat els cristalls, aquests s'han de separar eficientment del fluid concentrat. Hi ha diversos mètodes per separar els cristalls de gel del concentrat: la separació es pot realitzar de forma contínua o discontinua en premses centrífugues, en columnes de rentatge o bé amb una combinació d'aquests mètodes.

En tots els sistemes de separació, la capacitat de separació és inversament proporcional a la viscositat del concentrat i directament proporcional al quadrat del diàmetre dels cristalls.

## **6. TIPUS DE CRIOCONCENTRADORS**

Una classificació generalment acceptada es basa en el tipus de contacte entre refrigerant i producte (Hartel, 1992).

- I. Congeladors per contacte directe
  - A. Evaporació del refrigerant expandit
  - B. Vaporització al buit del solvent



- II. Congeladors per contacte indirecte
  - A. Amb refredament intern
    - 1. Cristal·lització per capa
    - 2. Cristal·lització per suspensió
  - B. Amb refredament extern
    - 1. Amb alimentació subrefredada
    - 2. Recipients de maduració
      - a. Recirculació de líquid
      - b. Recirculació de la suspensió

Hi ha instal·lacions de crioconcentració amb refredament directe i amb refredament indirecte. Les que funcionen amb refredament directe no s'acostumen a fer servir en la indústria alimentària, ja que, com que s'hi produeix una evaporació sobtada, gran part de les aromes del fluid que es vol concentrar es perden. En les que funcionen amb refredament indirecte, el bescanvi de calor es produeix a través d'una paret. Aquestes poden estar refredades tant internament com externament.

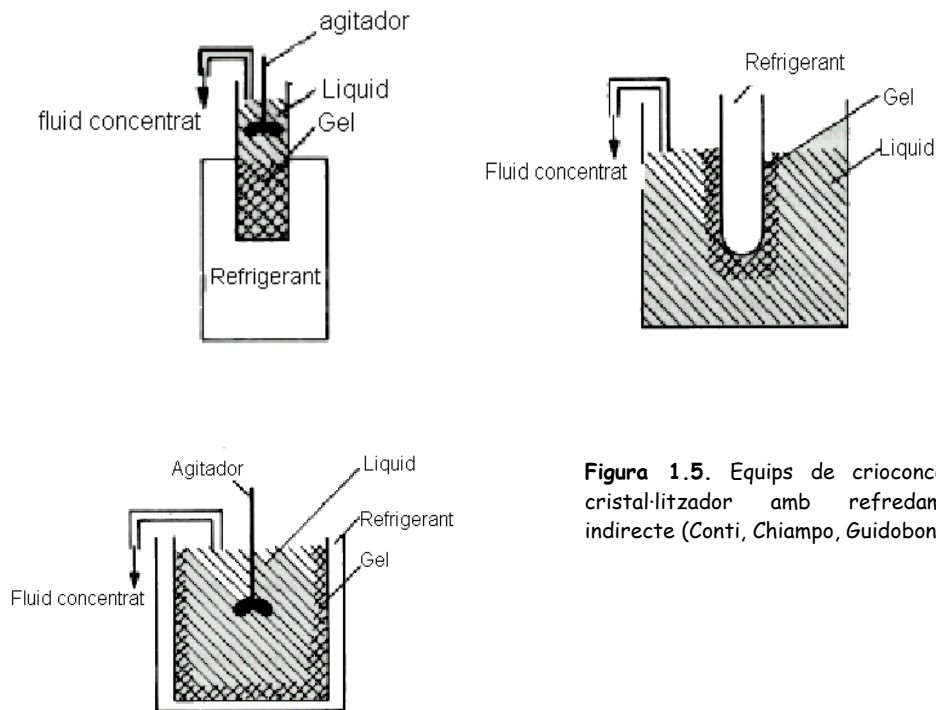
#### *Congeladors de contacte indirecte amb refredament intern*

El tipus de crioconcentrador dissenyat en la Planta Pilot d'Indústries Alimentàries pertany als congeladors per contacte indirecte amb refredament intern i amb cristal·lització per capa. En aquests tipus de cristal·litzadors, el refredament es fa per mitjà de la paret en contacte amb la solució que s'està cristal·litzant.

En la cristal·lització per capa, el gel es forma sobre la superfície del bescanviador i, després d'un període de temps convenient per al seu creixement, el gel format se separa.

Pel que fa als cristal·litzadors 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 (Omran, 1974; Laari, 1990; Hartel, 1993b; Patil, 1993; Qin, 2003b).

A la figura 1.5 es veuen diferents equips congeladors per contacte indirecte.



**Figura 1.5.** Equips de crioconcentració amb cristal·litzador amb refredament intern indirecte (Conti, Chiampo, Guidoboni, 2000)

#### *Congeladors de contacte indirecte amb refredament extern*

El procés combina un bescanviador (que pot ser de superfície raspada, de llit fluïditzat o de tubs) i un cristal·litzador connectats en forma de bucle, per on el fluid va recirculant. Durant el procés de recirculació, el subrefredament del fluid es tradueix en la formació de petits cristalls, que es mantenen en suspensió. El grau de subrefredament ha de fer que el fluid assoleixi una temperatura baixa al cristal·litzador. Com a exemple d'aquest tipus, es pot esmentar a escala de laboratori el de Shirai (1987) i Kobayashi (1996).

A escala industrial, en 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. L'esquema d'aquest equip s'indica a la figura 1.6.

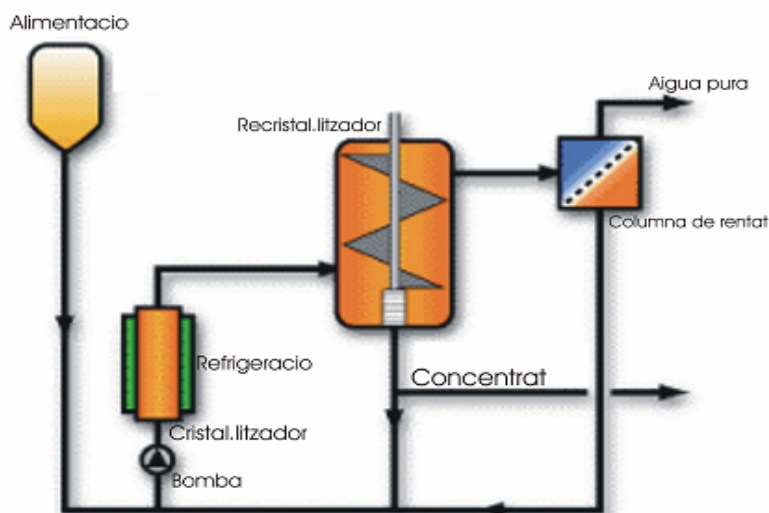


Figura 1.6. Esquema del crioconcentrador de Niro Process Technology

## 7. CRISTAL·LITZACIÓ EN SUSPENSIO RESPECTE A CRISTAL·LITZACIÓ EN CAPA

D'acord amb diferents investigadors (Muller i Sekoulov, 1992; Flesland, 1995b; Miyawaki, 2001; Shirai, 2001), hi ha dos mètodes bàsics de cristal·lització de gel en solucions (figura 1.7). El primer és la *cristal·lització en capa* sobre una superfície freda (Muller i Sekoulov, 1992; Flesland, 1995a). L'altre és l'anomenada *cristal·lització en suspensió* (Huige, 1972b).

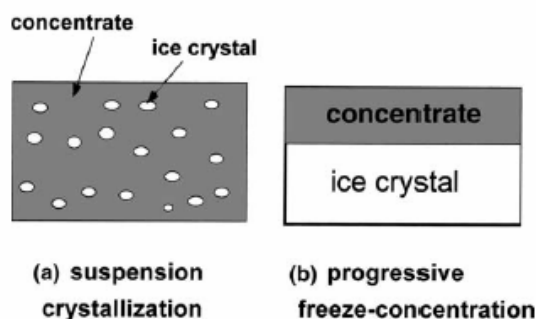


Figura 1.7. Dos mètodes de crioconcentració (Miyawaki, 2001)

A escala industrial, per a la concentració de fluids alimentaris, el sistema de crioconcentració que s'utilitza es basa en el mètode de *cristal·lització per suspensió*. Les investigacions sobre aquest mètode han estat àmpliament desenvolupades (Huige, 1972a i 1972b). Les investigacions realitzades demostren la importància del creixement o la formació de cristalls suficientment llargs perquè l'etapa de separació sigui senzilla (Omran i King, 1974; Shirai et al., 1985; Hartel, 1993a; Verschuur et al., 2002).

En general, aquest sistema necessita els equips següents (fig. 1.8): un bescanviador de superfície raspada per a la generació de nuclis de gel, un recipient de recristal·lització per al creixement dels cristalls i un sistema de separació dels cristalls (normalment, una columna de rentatge). La complicació d'aquest sistema fa que la tecnologia de concentració sigui més cara, fet que en limita l'aplicació a produccions molt elevades i a productes d'alt valor afegit.

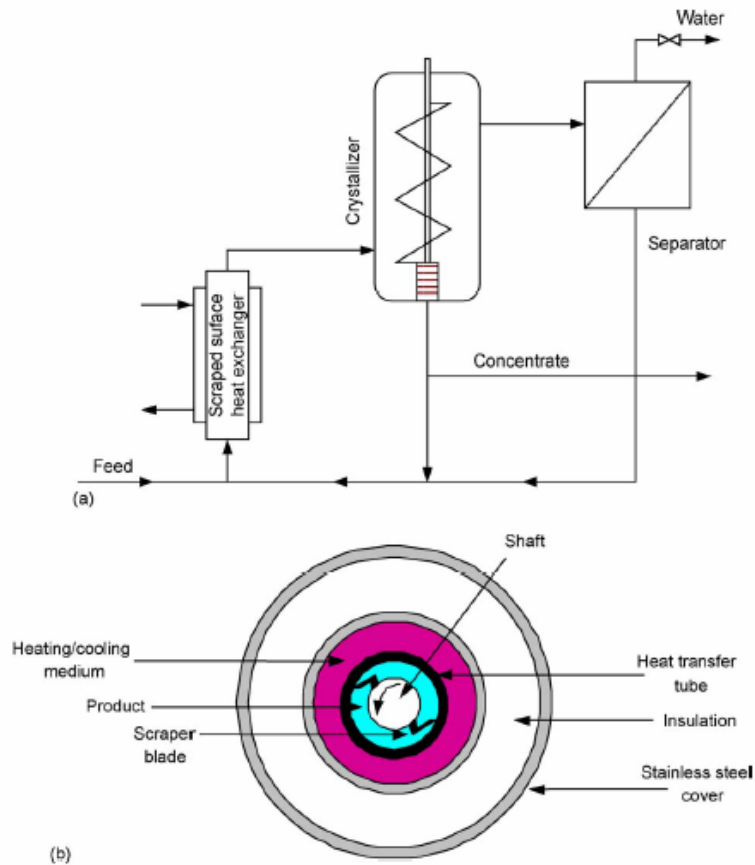


Figura 1.8. (a) Sistema industrial de crioconcentració i (b) detall del bescanviador de superfície raspada (Habib, 2006)

En els sistemes de cristallització en suspensió, els cristalls de gel creixen en solucions amb una mica de subrefredament (Flesland, 1995b). Entre la superfície del cristall en creixement i la solució, s'estableixen gradients de temperatura i concentració, com es mostra esquemàticament a la figura 1.9.

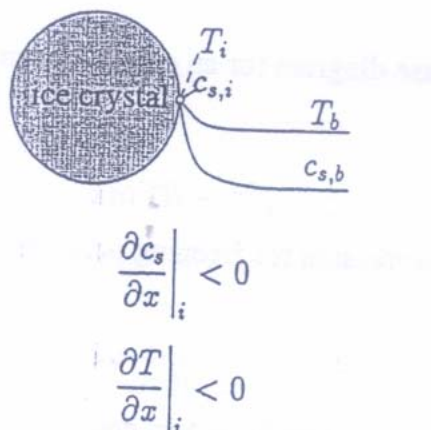


Figura 1.9. Creixement de cristalls de gel en suspensió (Flesland, 1995b)

És força habitual considerar els efectes que limiten el creixement de gel com una sèrie de resistències (Hartel, 1992). La transferència de massa i de calor estan relacionades quan

s'assumeix l'equilibri en la superfície de gel. La velocitat de creixement lineal del gel en solucions aquoses aleshores s'expressa de la manera següent:

$$G = \left\{ \rho_g \left[ \frac{C_{int}}{\rho_l k_c} - \left( \frac{dC}{dT} \right)_{eq} \frac{\Delta h_f}{h} \right] \right\}^{-1} C_{int}(T_l) - C_l \quad (1.3)$$

on:

$G$ : velocitat lineal de creixement del gel (m/s)

$\rho_g$ : densitat del gel (kg/m<sup>3</sup>)

$\rho_l$ : densitat de la solució (kg/m<sup>3</sup>)

$C_{int}$ : concentració a la interfície gel-líquid, depenent de la temperatura de la solució (kg/m<sup>3</sup>)

$C_b$ : concentració de la solució (kg/m<sup>3</sup>)

$(dC/dT)_{eq}$ : constant de depressió del punt de congelació (mol/m<sup>3</sup> °K)

$k_c$ : coeficient de transferència de massa (m/s)

$h$ : coeficient de transferència de calor (W/m<sup>2</sup>°K)

$\Delta h_f$ : entalpia de congelació de l'aigua (J/mol)

Els coeficients de transferència de massa i calor s'han de trobar a partir de correlacions que tenen a veure amb les condicions de creixement dels cristalls. En la cristal·lització en suspensió, aquestes correlacions inclouen paràmetres com la velocitat d'agitació, la geometria del sistema o les propietats físiques del fluid (particularment, la viscositat).

En els sistemes en suspensió, els nuclis de cristalls també poden assolir un volum més gran per un mecanisme d'aglomeració, on molts nuclis petits es fusionen per produir cristalls més grans. Aquest fenomen ha estat estudiat experimentalment per Shirari (1987), entre d'altres. Kobayashi (1996) millora i simplifica l'equip de Shirai i obté aquest efecte d'aglomeració en solucions de glucosa de fins al 10 %, amb subrefredaments inferiors a 0,2 °K, introduint-hi més del 6 % de nuclis de cristalls.

En la *cristal·lització en capa*, el concepte és completament diferent. S'aconsegueix la formació d'una capa de gel sobre una superfície freda, de manera que la seva separació és més fàcil. Per tant, des del punt de vista del desenvolupament de nous equips, el mètode de cristal·lització en capa presenta més avantatges que el de suspensió, perquè la seva estructura és molt més senzilla. Així mateix, des del punt de vista de la separació, també resulta més interessant pel fet que se n'obté menys superfície per unitat de volum.

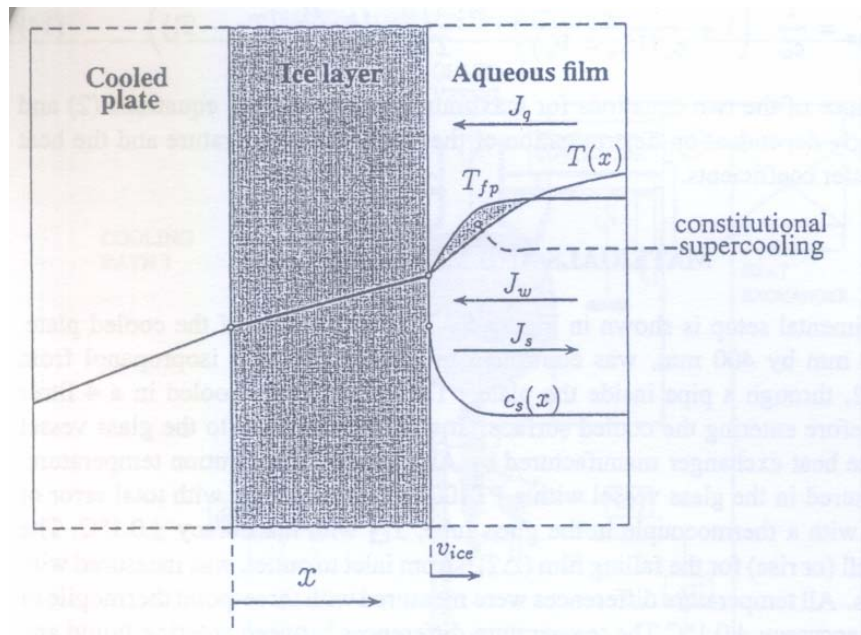


Figura 1.10. Creixement de gel en una placa freda (Flesland, 1995a)

En la cristallització en capa aplicada a la crioconcentració, l'aigua en solució és congelada sobre una superfície freda, tal com es mostra a la figura 10. Les molècules d'aigua s'han de desplaçar a través de la solució fins a la interfície sòlid-líquid, on troben llocs energèticament més favorables a l'estructura dels cristalls de gel. Si la fase cristallitzada rebutja el solut de la solució més ràpidament que aquest es pot difondre cap a la massa de líquid, es produeix una acumulació de solut a la interfície sòlid-líquid (Burton, Prim i Slichter, 1953). És a dir, es desenvolupa un gradient de concentració de soluts entre la interfície sòlid-líquid i la massa de líquid (corba  $C_s(x)$  de la figura 1.10). Utilitzant un símil amb el procés de separació per membranes, es produeix una polarització de la concentració davant del gel que es va formant (Miyawaki 1998), amb la disminució corresponent del punt de congelació, d'acord amb el diagrama de fases de cada fluid ( $T_{fp}$  de la figura 1.10). Ara bé, si el perfil real de la temperatura en la interfície ( $T(x)$  de la figura 1.10) és inferior a aquesta corba d'equilibri, existeix localment una zona subrefredada, l'anomenat **subrefredament constitucional**. Aquest fenomen va ser descrit en els processos metal·lúrgics per Rutters i Chalmers (1953). Així mateix, la disminució del punt de congelació com a conseqüència de l'acumulació de soluts a la interfície redueix el gradient de temperatura en la regió sòlida i, per tant, redueix també la velocitat de creixement del gel (Rodríguez, 2004).

Una altra conseqüència del subrefredament constitucional és el creixement dendrític dels cristalls, que afavoreix l'atrapament de soluts a les capes de gel. Ozüm i Kirwan (1976) suggereixen que la incorporació de soluts durant la congelació progressiva de solucions agitada de sacarosa i de NaCl és deguda al creixement dendrític en condicions d'instabilitat en la interfície. Diferents treballs s'han referit al creixement dendrític en solucions subrefredades (Ayel, 2006; Hindmarsh, 2005; Teraoka, 2002).

La condició per evitar el subrefredament constitucional és que el perfil real de la temperatura ( $T(x)$ ) tingui un pendent més alt que el corresponent a la temperatura de congelació segons la concentració de la interfície ( $T_{fp}$ ). Matemàticament, es pot expressar de la manera següent:

$$\left| \frac{dT}{dx} \right|_{liq} \geq \left| \frac{dT}{dx} \right|_{fp} = \left| \frac{dT}{dC} \right| \cdot \left| \frac{dC}{dx} \right| \quad (1.4)$$

Kourosch (1990a i 1990b) ha fet un estudi microscòpic detallat del transport de massa i calor en processos de solidificació unidireccional de solucions binàries de permanganat de sodi.

Més recentment, els treballs de Nagashima (2000) i Butler (2001, 2002a i 2002b) mitjançant interferometria òptica confirmen els gradients de concentració de soluts en la interfície sòlid-líquid, el subrefredament constitucional i el creixement dendrític del gel, treballant amb solucions de sacarosa, glucosa, maltosa i altres matèries, en diferents concentracions.

A la taula 1.6 següent es recullen les característiques principals que diferencien cada tipus de tecnologia.

**Taula 1.6.** Comparació de tecnologies de crioconcentració (Auleda, 2008)

	<b>Cristal·lització en capa</b>	<b>Cristal·lització en suspensió</b>
Extracció de calor	A través de capa cristal·litzada	A través de la solució
Velocitat creixement gel	$10^{-6} - 10^{-7}$ m/s (1)	$10^{-7} - 10^{-8}$ m/s (2)
Equips	Sense parts en moviment, excepte l'equip de bombeig	Parts mòbils diverses
Superfície contacte gel/solució	Baixa	Alta
Separació sòlid-líquid	Simple	Complexa
Inversió necessària (%)	100	150-250
Consum energètic kW/T aigua (%)	85	100
Procés amb atmosfera inert per evitar l'oxidació del suc	Sí	No és necessari
Tecnologia	Procés lliure	Procés protegit per patents

(1): Olowofoyeku (1980), Flesland (1995a), Chen (1999), Miyawaki (1999)

(2): Huige (1972a), Hartel (1993), Flesland (1995b), F. Chiampo (2002)

Del que s'ha exposat en apartats anteriors es desprèn que les dues tecnologies de crioconcentració (en suspensió i en capa) presenten diferències significatives. En la cristal·lització en suspensió, el control del subrefredament i, per tant, el de la velocitat de creixement del gel, és més senzill que en la cristal·lització en capa, on el subrefredament constitucional és present (Jansens 1994).

## **8. ASSAIGS DE CRIOCONCENTRACIÓ EN CAPA DE GEL**

S'han dut a terme diferents treballs experimentals sobre la crioconcentració en capa (Muller i Sekoulov, 1992; Flesland, 1995a; Chen, 1998; Liu, 1997 i 1999; Miyawaki, 1998, 2001, 2005; Shirai, 2001; Ramos, 2005; Rane, 2005). D'aquests, només en els de Muller i Sekoulov (1992), Flesland (1995a) i Chen (1998), el fluid forma sobre la placa una pel·lícula

descendent. Muller i Sekoulov (1992) han treballat amb aigües residuals, mentre que Flesland (1995a) i Chen (1998) han realitzat experiments amb fluids alimentaris.

Alguns autors (Flesland, 1995a, i Miyawaki) consideren que l'efecte de polarització típic de la tecnologia de membranes és present en la interfície gel-líquid i limita el creixement i la puresa del gel format. Aquest efecte de polarització (Mafart, 1994) provoca en aquesta interfície una concentració de soluts netament superior a la de la solució romanent. En aquestes condicions, el solut retingut en la interfície tendeix a desplaçar-se cap a la solució per difusió, és a dir, molt lentament.

Per obtenir gel de gran puresa, la velocitat de creixement dels cristalls no ha de superar la velocitat de difusió de soluts des de la interfície (Conlon, 1990; de Bruyn, 2001).

Finalment, es presenta un resum dels resultats més rellevants obtinguts en aquests experiments (taula 1.7).

**Taula 1.7.** Resultats experimentals d'assaigs de crioconcentració en capa amb fluids alimentaris

Referència	Producte	Concentració màxima (% w/w)	Retenció de sòlids en el gel (% w/w)
Flesland (1995a)	Solució sacarosa	40,5	20
Chen (1999)	Llet sencera	25,1	8,3
Liu (1999)	Suc de tomàquet	18,8	0,46
Miyawaki (2001)	Solució glucosa	12	0,50
Miyawaki (2005)	Cafè	31,2	4,6
	Tomàquet	40,8	7
	Solució sacarosa	54,8	18,7

## **9. APLICACIONS DEL PROCÉS DE CRIOCONCENTRACIÓ EN FLUIDS ALIMENTARIS**

Atès que mitjançant la crioconcentració no es produeixen pèrdues de volàtils i que un fluid crioconcentrat manté en un grau elevat la qualitat del producte inicial, la crioconcentració s'aplica principalment a aquells productes susceptibles de ser degradats mitjançant tractament tèrmic i en els quals es busca una qualitat elevada. Així doncs, trobem que la crioconcentració en les indústries agroalimentàries s'ha estudiat i s'ha aplicat en molts casos. A la taula 1.8 següent se'n fa una recopilació resumida, on s'indiquen el tipus de fluid assajat, les condicions de l'assaig (escala, equip emprat, etc.), la finalitat de l'assaig que s'ha dut a terme i la referència on s'ha trobat la informació.



Taula 1.8: Aplicacions de la crioconcentració en fluids alimentaris

	Escala	Fluid alimentari	Concentració	Condicions de treball	Finalitat de l'aplicació de la crioconcentració	Referència
1	Laboratori	Solucions diluïdes de compostos orgànics (glucosa, àcid cítric, glicina i fenilalanina) en aigua destil·lada, concentració d'entre 0,013 i 0,023 mg/l	Factor de concentració d'entre 3,3 i 6,3	Bany de cristallització similar al que Shapiro (1961) va descriure prèviament, que utilitza com a refrigerant una barreja d'etilenglicol i aigua. Les temperatures del bany es mantenen entre -20 °C i -25 °C, i les mostres, en contenidors d'acer inoxidable d'entre 800 ml i 16 L de volum, amb agitació a 375 rpm.	Avaluar el grau de recuperació de compostos orgànics en aigua destil·lada i aigua natural fresca, presents en traces o quantitats molt petites.	Kammerer, Fred Lee (1969)
2	Laboratori	Quatre solucions sintètiques diluïdes, formades amb barreges de components volàtils (aromes), a concentracions d'entre 2 i 1.000 µL/L, segons el component	Factor de concentració d'entre 5 i 40	Dos equips diferents de crioconcentració (A i B). Equip A: columna freda (amb refrigerant a -15 °C) de vidre dins un got de vidre de 3 L de capacitat on es dipositen els 2 L de solució sintètica. El got gira a 80 rpm i té moviment vertical. Equip B (Shapiro): contenidor de 3 L de capacitat construït en acer inoxidable, col·locat dins un congelador o pel bombeig d'un refrigerant a -25 °C dins una canonada enrotllada al voltant del contenidor. La solució dins el contenidor és sotmesa a agitació, a una velocitat variable.	Investigar dos mètodes de crioconcentració de solucions diluïdes de components orgànics volàtils (aromes): grau de recuperació (d'entre el 65 % i el 90 %) i factor de concentració (d'entre 5 i 40).	Kepner, Van Straten, Weurman (1969)

3	Laboratori	Solució de sucre (12 %), solució (sucre 40 % + pectina 3 %), llet pasteuritzada		Mostres de fluids en cèl·lules de cristallització tetragonal i tubular. Sistema de refredament direccional (indirecte), barreja d'acetona, aigua i gel sec (de 0 °C fins a -50 °C) per la cèl·lula tetragonal, i unitat de congelació a -20 °C per la cèl·lula tubular.	Estudiar la influència del tipus de refredament direccional (ascendent, descendent) sobre el moviment de soluts durant la congelació.	Kramer, Wani, Sullivan, Shomer (1971)
4	Planta pilot	Solucions de glucosa i extractes de cafè d'entre el 30 % i el 40 % p/p		Es fan dos tipus d'experiments: 1. Nucleació i creixement de cristalls en continu, en un tanc de cristallització (capacitat 2 L) amb agitació, utilitzant aigua i solucions subrefredades de glucosa. 2. Sistema continu de cristallització per suspensió en un tanc amb agitació, alimentat amb petits cristalls de gel en solucions de glucosa i extractes de cafè. El sistema consta de: — Cristal·litzador de superfície raspada amb àrees d'intercanvi d'entre els 650 i els 6.500 cm <sup>2</sup> i volums d'entre els 602 i els 8.370 cm <sup>3</sup> — Tancs de maduració de 90 L (producció de gel de 6 a 10 kg/h) i 800 L (producció de gel de 50 a 100 kg/h)	Conèixer la influència de les condicions del procés sobre la grandària mitjana, la forma i la distribució de cristalls de gel produïts a partir d'aigua i solucions aquoses en diferents tipus de cristal·litzadors.	Huige (1972a)

				— Sistema de rentatge mitjançant columna de rentatge		
5	Laboratori	Sucs de poma (13,8 °Brix) i taronja (12,3 °Brix)		Cèl·lula de cristallització amb agitació. Sistema de refredament indirecte.	Estudiar la cinètica de la nucleació de gel.	Stocking, Judson King (1976)
6	Laboratori	Suc de poma	10-15 % p/v	Crioconcentració de suc de poma mitjançant un sistema rotatori de refredament unidireccional. El bescanviador de contacte indirecte consisteix en dos conductes concèntrics de 28 mm (d. e.) i 42 mm (d. i.), que formen un anell de 200 mm de llargada. Pel conducte més petit, que és estàtic, circula el refrigerant, el qual té un moviment de rotació a causa del gir del conducte exterior més gran.	Estudiar l'efecte de les condicions d'operació sobre la puresa del gel obtingut, especialment l'acceleració ( $G$ ), la velocitat de creixement del gel i la concentració inicial del suc.	Olowofoyeku, Gil, Kramer (1980)
7	Escala pilot	Suc de pinya (14,5-15 °Brix)	Concentrat d'entre 40 i 42 °Brix	Equipament a escala pilot de Grenco, SA. S'eliminen 10 kg/h d'aigua de suc a 14,5-15 °Brix, fins a arribar als 40-42 °Brix. Es treballa amb suc a dos nivells de polpa diferent (12 % i 3 %).	Examinar, a escala pilot, els paràmetres de procés i els aspectes de qualitat del producte, en l'aplicació de la crioconcentració al suc fresc de pinya. Es requereixen nivells de polpa baixos perquè la crioconcentració sigui més eficient. Les pèrdues de sòlids en el gel s'incrementen amb la concentració. El gust ( <i>flavor</i> ) del suc reconstituït a partir de crioconcentrat és comparable al del suc fresc i és millor que el que s'obté per evaporació.	Braddock i Marcy (1985)
8	Escala industrial	Suc de fruites	45 °Brix	Crioconcentrador amb refredament indirecte i extern mitjançant un	Aconseguir concentrats d'elevada qualitat organolèptica i nutricional.	Thijssen (1986)

				bescanviador de superfície raspada. Separació mitjançant una columna de rentatge.		
9	Escala pilot	Suc de kiwi	Concentració final del 50 % en pes del producte	Equip de crioconcentració amb refredament indirecte. Nucleació heterogènia; s'hi afegeixen cristalls de gel com a nuclis.	Aconseguir un producte final que tingui un elevat valor organolèptic i nutricional.	Valente et al. (1986)
10	Escala pilot	Suc de taronja	45 °Brix	Equip pilot de Grenco Process Technology. Condicions d'operació: 10 kg/h d'aigua eliminada, 30 h per aconseguir 50 kg de concentrat a 45 °Brix.	Determinar els efectes d'algunes variables de procés en la qualitat del suc de taronja crioconcentrat.	Braddock i Marcy (1987)
11	Escala semiindustrial	Llet	20 % en sòlids	Crioconcentrador amb refredament indirecte i extern mitjançant un bescanviador de superfície raspada.	Aconseguir un producte final que tingui un elevat valor organolèptic i nutricional.	Ahmed et al. (1990)
12	Planta pilot	Llet desnatada i sencera	36 % i 38 % en sòlids	Crioconcentrador amb refredament indirecte i extern mitjançant un bescanviador de superfície raspada. Separació del gel mitjançant una columna de rentatge.	Aconseguir un producte final que tingui un elevat valor organolèptic i nutricional.	Van Mill i Bouman (1990)
13	Escala industrial	Cafè		Estudi en vint plantes industrials de cafè, amb equipament de Grenco, SA, i capacitat d'eliminació d'aigua al voltant de 18.000 kg/h. S'ha aconseguit una concentració del 45 % i l'objectiu és arribar fins al 55 %.	Fer una anàlisi tècnica de la introducció de millores en el procés de crioconcentració per incrementar el grau de concentració. Fer una comparació quantitativa i qualitativa entre crioconcentració i evaporació quant a la retenció d'aromes. Fer una anàlisi econòmica de la combinació de diferents processos de concentració i assecatge.	Van Pelt, Bassoli (1990)
14	Escala pilot	Licor de malta	17 % en pes	Crioconcentrar cervesa i separar els	Aconseguir nous productes.	Patino et al. (1991)

				cristalls de gel mitjançant filtració. Afegir a la cervesa crioconcentrada diferents sabors ( <i>flavors</i> ).		
15	Laboratori	Llet desnatada al 10,5 %	-----	Cristal·lització en suspensió en un recipient de 600 ml dins un bany termostàtic, amb agitació a 500 rpm.	Fer experiments en diferents condicions de balanç de calor. Es va estudiar l'efecte de la temperatura del refrigerant, el subrefredament del refrigerant, la velocitat d'agitació, els nivells de nucleadors afegits i la velocitat d'eliminació de gel.	Hartel, Espinel (1993)
16	Laboratori	Sucs de sucre de canya i solucions de sacarosa	40 °Brix	Cèl·lula de cristal·lització en suspensió, amb sistema de refredament indirecte.	Conèixer les característiques principals dels suc de canya crus i clarificats (punt de congelació, viscositat, segons la concentració) per dissenyar sistemes de crioconcentració.	Patil (1993)
17	-----	Vi	50 °Brix	-----	Augmentar el contingut de sucres del most per obtenir un vi amb un grau alcohòlic suficient.	Anon (1993)
18	Laboratori	Suc de poma (12 °Brix)	Entre 20 °Brix i 50 °Brix	Contenedor de porcellana de 150 ml de capacitat, dins un congelador de laboratori. Sistema amb agitació a una velocitat inicial de 600 rpm. Temperatura de congelació entre -9 °C i -18 °C. Congelació en una o en diverses etapes.	Fer l'anàlisi matemàtica de diferents paràmetres, com l'evolució de la quantitat de gel i suc amb el temps, l'evolució de la concentració en el suc i en gel al llarg del temps, la distribució de soluts entre fases (suc i gel).	Bayindirli, Özilgen, Ungan (1993)
19	Escala semicomercial	Llet desnatada i proteïnes del xerigot	Llet desnatada fins al 33 % Proteïnes del xerigot fins al 41 %	Sistema Niro Process Development.	Establir la viabilitat comercial de la crioconcentració en la indústria de la llet. Comparar aquesta tecnologia amb els sistemes d'evaporació de recompressió tèrmica de vapor (TVR) i de recompressió	Best, Vasavada (1993)

					mecànica de vapor (MVR).	
20	Escala industrial	Sucs de fruita	45 °Brix	Crioconcentració de suc per mitjà de la congelació indirecta i d'un bescanviador de superfície raspada. Tecnologia Niro.	Obtenció de productes d'alta qualitat nutricional i organolèptica.	Van Weelden (1994)
21	Laboratori	Solucions de sacarosa	40 % w/w	Cristal·lització per capes en una placa refrigerada de 60 × 400 mm.	Estudiar la cristal·lització per capes en una pel·lícula descendent i desenvolupar els criteris de dimensionament per a un procés de concentració per congelació.	Flesland (1995a)
22	Laboratori	Sucs de fruits vermells (maduixa, gerd...)	Fins a 40 °Brix	Tractament de congelació més filtració.	Investigar la influència de la crioconcentració en el perfil de sabor d'alguns suc vermells, mitjançant diferents mètodes d'anàlisi.	Ghizzoni, Del Popolo, Porretta (1995)
23	Escala pilot	Llet descremada, 9 % TS	Fins a 20 % TS	Concentració a baixa temperatura, amb combinació de sistema de refredament directe i evaporació al buit. L'equip assajat a escala pilot treballa a una pressió inferior al punt triple del líquid i a una temperatura < 1 °C al punt triple, per minimitzar el subrefredament.	Determinar la viabilitat tècnica i econòmica d'un sistema de concentració de llet mitjançant un mètode que eviti la desnaturalització tèrmica.	Dickey et al. (1995)
24	Laboratori	Suc de poma i proteïnes de soja	Fins a 15,2 °Brix	Cubeta de plàstic de 50 mL submergida en un bany d'etilenglicol a -5 °C, durant un temps variable.	Aplicar bacteris en la nucleació del gel per a la crioconcentració de productes alimentaris, com també la caracterització de proteïnes per la nucleació del gel (INP).	Lee, Song (1995)
25	Laboratori	Most 17 °Brix	30 °Brix	Concentració per congelació de most a -10 °C en un contenidor de plàstic fins a assolir els 30 °Brix. El gel format té un màxim d'1 °Brix de	Comparar l'efecte de diferents tècniques de concentració (ajust amb sucre de canya, evaporació i crioconcentració) sobre les característiques del vi obtingut (pH,	Main i Morris (1996)

				contingut en sòlids.	àcid tartàric, sucre residual, contingut en alcohol, color, etc.).	
26	Laboratori	Suc de pastanaga (8 °Brix)	25-26 °Brix	Contenidors cilíndrics (90 mm de diàmetre i 15 mm de fondària) per assegurar la transmissió de calor radial, sotmesos a diferents temperatures de congelació (-6,5 °C, -8,2 °C, -10,2 °C i -14,2 °C).	Descriure els coeficients de distribució de soluts en un procés de crioconcentració amb refrigeració radial. Estudiar la influència de la temperatura de congelació sobre aquests coeficients.	Mahmutoglu, Esin (1996)
27	Laboratori	Solucions de glucosa al 10 %, al 20 % i al 30 % p/p		Cristal·litzador en suspensió (450 ml), amb un sistema d'agitació (600 rpm) i un sistema extern de refredament. Es manté un control estricte del subrefredament ( $\leq 0,2$ °K), mitjançant la sembra de cristalls de gel. S'estudia la influència del subrefredament, la quantitat de gel afegit i la concentració de la solució inicial en la producció i la puresa de llargs cristalls de gel. S'estima que es requereix un temps de prop de 7 hores per duplicar la concentració d'una solució de glucosa al 10 %.	Desenvolupar un mètode senzill per a la producció de grans cristalls de gel aglomerats en un cristal·litzador en suspensió convencional.	Kobayashi, Shirai, Nakanishi, Matsuno (1996)
28	Escala pilot	Llet desnatada, 10 %	Concentració fins al 17 %	Congelador continu multicapa (sis), amb un sistema d'agitació central. El control del refrigerant és individual en cada capa per controlar el creixement dels cristalls i la calor eliminada. La capa inferior (6)	Avaluar l'eficiència de l'equip sota diferents condicions de procés: temperatura del refrigerant i velocitat d'agitació.	Zhang, Hartel (1996)

				s'utilitza per a la nucleació, i la resta (1-5), per al creixement de cristalls.		
29	Prototip	Suc de taronja	-----	Cristal·lització de gel sobre un dispositiu anomenat "cèl·lula de crioconcentració", format per dues plaques en paral·lel de forma quadrada, de dimensions 220 × 200 mm i separades 10 mm. Per formar el gel, la calor és transferida fins a un altre fluid (aigua), utilitzant un conjunt d'elements termoelèctrics.	Estudiar els criteris de disseny, els components i les condicions de funcionament d'un prototip (cèl·lula de crioconcentració, CC) que utilitza la termoelectricitat en l'extracció de calor del suc de taronja.	Sanz-Bobi (1996)
30	Laboratori	Solució que conté glucosa i/o dextran blau	10 % w/w	Cristal·lització per capa en un aparat per a la progressiva concentració per refrigeració, que es compon d'un recipient cilíndric de mostra d'acer inoxidable i un sistema motor per moure el recipient cap al bany de refrigeració a velocitat constant.	Estudiar els efectes de les condicions d'operació sobre la ràtio de concentració per refrigeració.	Liu (1997)
31	Laboratori	Suc de kiwi, fruita a 14 ±0,5 °Brix	Concentrat entre 35 °Brix i 40 °Brix	Congelació de suc de kiwi. Separació del gel format mitjançant un sistema centrífug casolà a una velocitat de gir de 2.500 rpm, equivalent a una acceleració a 300 G.	Estudiar la possible aplicació de la crioconcentració al suc de kiwi. S'estudien els paràmetres que defineixen el procés: temperatura, viscositat, concentració, com també les característiques sensorials del suc reconstituït. Es comparen també tres sistemes de conservació del suc crioconcentrat: en congelació a -18 °C, a alta pressió (700 MPa) i a temperatura ambient.	Maltini, Mastrocola, Pittia, Dalla Rosa, Tonizzo (1998)



32	Escala pilot	Suc de pera	-----	Congelar gradualment les mostres a una temperatura de -2,5 °C. Separar els cristalls formats mitjançant filtració.	Comparar la qualitat organolèptica de suc de pera concentrat mitjançant diferents mètodes.	Young-Chun Lee et al. (1998a i 1998b)
33	Industrial	Cafè i te instantanis	-----	Equip de crioconcentració amb refredament indirecte extern mitjançant un bescanviador de superfície raspada.	Aconseguir productes d'alta qualitat.	www.apv.com
34	Escala pilot	Suc de kiwi	Treballant a temperatura de congelació de -10 °C, el fluid crioconcentrat és de 40 °Brix.	Filtració del suc obtingut abans de ser crioconcentrat. Crioconcentració del fluid a pressió atmosfèrica. Separació mitjançant una centrífuga que treballa a 2.500 rpm.	Aconseguir un concentrat de gran qualitat organolèptica i fàcil d'emmagatzemar per fer-lo servir com a primera matèria a la indústria gelatera, pastissera i de postres lactis, o bé per al consum, reconstituïnt-lo fàcilment afegint-hi aigua.	Maltini i Mastrocola (1999)
35	Laboratori	Solucions aquoses i líquids alimentaris	-----	La secció del test té dos canals de fluids separats per una placa d'acer inoxidable d'1 mm de gruix. Les solucions aquoses dins el canal flueixen a contracorrent del líquid refrigerant. Les solucions aquoses són prerefredades fins als 0 °C en un refrigerador.	Estudiar les inclusions de soluts en una placa de gel formada sobre una superfície llisa d'acer inoxidable en condicions de flux subrefredat.	Chen (2000)
36	Laboratori	Suc de pinya a 14,4 °Brix	Fins a 18,2 °Brix	Sistema de concentració format per un bescanviador de superfície raspada, unitat de cristal·lització i separació per centrifugació.	Conèixer el procés de crioconcentració de suc de llima ( <i>Citrus aurantifolia</i> ) per dissenyar equipament de tipus industrial. Mesura del consum energètic: 1,85 kWh/kg de gel format. Desenvolupat a la Universitat de Tecnologia Rei Mongkut de Thonburi (Tailàndia).	Satittade (2001)
37	Escala	Sucs de fruita,	-----	Cristal·litzador (bescanviador de	Obtenir concentrats d'alta qualitat.	Jansen H. (Freeze

	industrial	extractes de cafè, te, herbes...		superfície raspada, nucleació. Tanc de manteniment (creixement de cristalls fins a 200-300 $\mu$ ). Columna de rentatge a pressió.		Tec) (2001)
38	Planta pilot	Sector de les begudes	-----	La cristal·lització al buit opera per sota del punt triple o mescla aquosa per ventilació (< 6 mbar). Cristal·lització de fang de cristalls ( <i>slurry</i> ). Combina un bescanviador de calor extern amb un cristal·litzador per donar el temps de residència necessari per al creixement del cristall.	Estudiar la viabilitat de reduir els costos d'amortització del procés convencional de SNG Niro Process Technology, B. V.	Verschuur et al. (2002)
39	Planta pilot	Suc de maduixa a 6,3 °Brix. Solucions de sacarosa entre 4,9 °Brix i 5,6 °Brix.	-----	Capacitat de tractament fins a 150 kg/h m <sup>3</sup> de producte. Planta pilot subministrada per Niro Process Technology, B. V.	Estudiar la fase de creixement de cristalls de gel en el procés de crioconcentració de fruites i solucions ensucrades.	Chiampo (2002)
40	Laboratori	Solucions de sacarosa, 10 % p/p	Fins al 30 % p/p	Assaigs de congelació i crioconcentració de solucions de sacarosa en bany de propilenglicol a -8 °C i -15 °C. La separació de gel format es fa per pressió (4 bars) a -2 °C.	Conèixer aspectes de la termodinàmica i la cinètica de la nucleació de cristalls mitjançant la utilització de bacteris ( <i>P. syringae</i> ). Estudiar possibles aplicacions de bacteris en la crioconcentració.	Widehem (2003)
41	Escala de laboratori	Solucions de sacarosa a 20 °Brix	Fins a 40 °Brix	Crioconcentració en capa sobre una superfície freda d'acer inoxidable en forma de C.	Estudiar la viabilitat d'integrar la crioconcentració en la producció de suc de canya de sucre, mitjançant la utilització d'una bomba de calor, per optimitzar el consum energètic.	Rane (2005)
42	Escala de laboratori	Polpa de móra dels Andes		Crioconcentració progressiva de polpa sense tractament, polpa	Determinar les condicions òptimes de funcionament de l'equip i analitzar canvis	F. A. Ramos et al. (2005)

				clarificada i polpa clarificada tractada amb enzims, en un dispositiu experimental.	en la fracció volàtil dels tipus de polpa sotmesos a crioconcentració.	
43	Escala pilot	Cafè, suc de tomàquet, solucions de sacarosa (d'1,8 a 41,4 % p/p)	Entre 4,2 % i 54,8 % pes	Sistema de crioconcentració progressiva (o normal) en capa, mitjançant un sistema tubular (de 35,7 mm de diàmetre i 4 m de longitud) i un equip de bombeig per a la circulació forçada del fluid. Refredament indirecte sobre les canonades.	Estudiar l'efecte de les condicions d'operació sobre el coeficient de distribució entre el gel i la fase líquida. Explorar els límits de concentració del sistema.	Miyawaki (2005)
44	Escala de laboratori	Suc de poma	-----	Tècnica basada en el principi de l'avanç gradual de la crioconcentració (crioconcentració progressiva).	Estudiar l'efecte de les condicions d'operació (particularment, la velocitat d'agitació) sobre el grau de concentració assolit. Avaluar l'efecte de la crioconcentració sobre el contingut en vitamina C i les propietats organolèptiques del suc.	Xulin i Hui (2006)
45	Planta pilot	Solucions de glucosa, fructosa i sacarosa de 5 °Brix	Fins a 31 °Brix	Crioconcentració en capa, sobre plaques d'acer inoxidable, a pressió atmosfèrica.	Determinar les condicions de treball del prototipus desenvolupat.	Raventós, Auleda, Hernández, Ibarz (2007)
46		Sèrum (xerigot)	Fins al 34,2 % TS	Congelació de xerigot en un congelador de contacte indirecte per aire. Descongelació de la meitat del volum congelat i nou procés de congelació, fins a 5 vegades.	Estudiar com afecta el procés de crioconcentració la composició i les propietats fisicoquímiques de la fracció concentrada i del gel format.	Aider et al. (2007)
47	Planta pilot	Solucions Na Cl d'entre l'1 % i el 3,4 % p/p	Fins al 2,2 % i 10,2 % p/p	Equip continu de crioconcentració que produeix gel en escames sobre un tambor rotatori i se separa mitjançant centrífuga.	Desenvolupament d'un nou sistema de crioconcentració.	Teduka (2007a)

48	Planta pilot	Solucions Na Cl d'entre el 2,04 % i el 3,02 % p/p		Equip continu de crioconcentració. Capacitat de tractament de 56,4 fins a 61,2 kg/h.	Estudiar l'efecte del temps de residència del gel en la centrífuga.	Teduka (2007b)
49	Planta pilot	Solucions Na Cl d'entre el 4,6 % i el 4,9 % p/p	Fins a l'11,3 % i el 14,4 % p/p	Equip continu de crioconcentració. Capacitat de tractament de 34,9 a 61,2 kg/h.	Avaluar l'efecte de separació del disc de la centrífuga.	Teduka (2007c)
50		Llet descremada, 13 % TS i solucions de NaCl	Fins al 27 % TS	Crioconcentració en un bescanviador de llet fluiditzat (FBHE). Producció mitjana de gel de 3,03 kg/h.	Establir les condicions d'operació estables per a la crioconcentració de llet i solucions salines en l'equip FBHE que opera en llet fluiditzat.	Habib (2007)

## 10. ALTRES INVESTIGACIONS SOBRE CRIOCONCENTRACIÓ

Diferents grups investigadors estan realitzant altres treballs de recerca en aquest camp. Voldria destacar els següents, pel seu interès:

– *Crioconcentració de líquids en llit fluiditzat* (Habib, 2006). Es tracta d'un congelador de contacte indirecte, format per un bescanviador tubular de doble camisa (FBHE). S'estableix un llit fluiditzat de partícules d'acer inoxidable que erosiona el gel format en el tub i, d'aquesta manera, pot mantenir coeficients elevats de transferència de calor. La idea és que pugui substituir el bescanviador de calor de superfície raspada (SSHE) que s'utilitza en els sistemes convencionals de crioconcentració de la figura 7, perquè en resultin uns costos d'operació molt inferiors. Ja s'ha provat a escala pilot amb fluids alimentaris (Habib, 2007).

– *Crioconcentració eutèctica*. S'ha desenvolupat a la Universitat de Delft (Holanda) i treballa per sota de la temperatura eutèctica, amb una formació simultània de cristalls de gel i de solut. La separació de cristalls és factible gràcies a la diferència de densitats entre els cristalls de gel i els cristalls de solut (sals). Aquest sistema s'utilitza, en principi, per a la recuperació i la separació de materials solubles inorgànics en processos i corrents residuals (Van der Ham, 1998 i 2004). Aquest sistema ja disposa de la corresponent patent (Witkamp, 2007). No se'n coneix l'aplicació en la crioconcentració de fluids alimentaris.

– *Crioconcentració per ultrasons* (Qian, 2001). El sistema consisteix en un bescanviador de calor que treballa a subrefredaments reduïts (d'entre 0,3 °C i 0,7 °C), un generador de radiació ultrasònica (*sonicator*) per induir la nucleació, una unitat de cristal·lització on té lloc el creixement de cristalls a baix subrefredament (d'entre 0,1 °C i 0,4 °C) i, finalment, un sistema de separació del gel. La nucleació a subrefredaments reduïts permet substituir el bescanviador de superfície raspada per un bescanviador més senzill i econòmic. A més, el control del procés és més senzill i la seva adaptació davant un increment de volum que s'hagi de tractar és molt simple. La seva aplicació s'adreça a la depuració de components orgànics en efluents industrials (principalment, de la indústria tèxtil), per a la qual cosa se n'ha desenvolupat una patent (Botsaris, 1999), que es mostra esquemàticament a la figura 1.11 següent. No se'n coneix l'aplicació en la crioconcentració de fluids alimentaris.

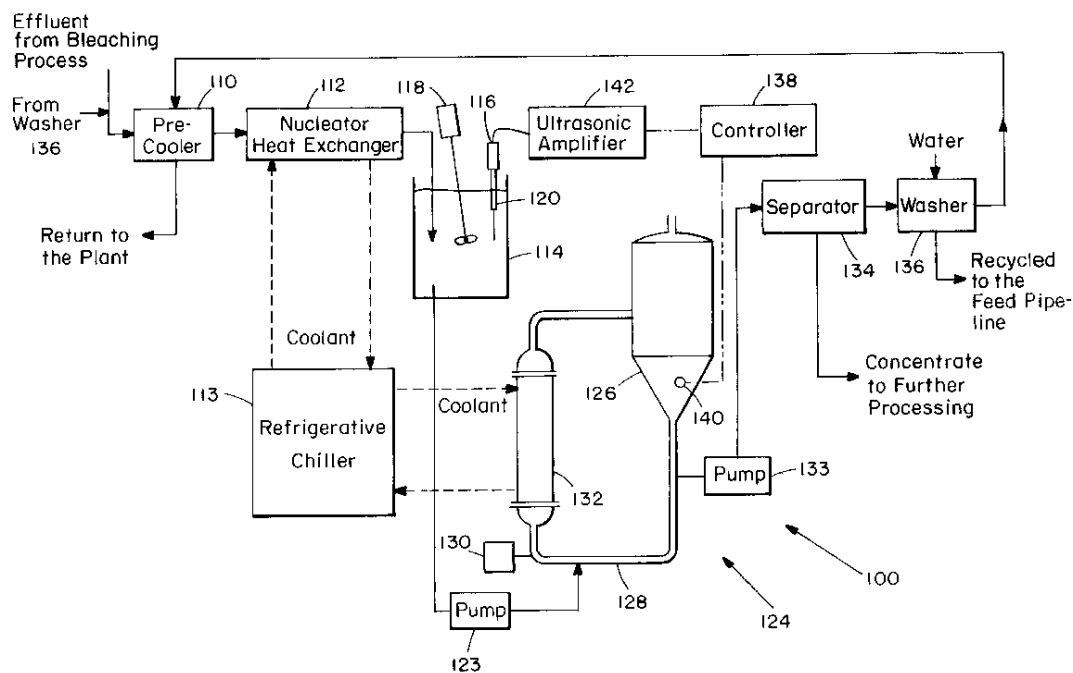


Figura 1.11. Esquema patentat d'un sistema crioconcentració per ultrasons (Botsaris, 1999)

– *Aplicació de bacteris en el procés de crioconcentració.* S'ha estudiat a escala de laboratori (Widehem, 2003) la utilització de bacteris (*Pseudomonas syringae*) com a promotors de nuclis de gel durant el procés de crioconcentració. Durant la concentració de solucions de sacarosa al 10 % p/p, s'ha observat una reducció del subrefredament més acusada que amb altres agents nucleants (iodur de plata) i formació de cristalls de gel més llargs. Tot això es tradueix en la reducció dels costos de refrigeració, la facilitat en la separació de la fase líquida i, en definitiva, en una producció de gel més eficient.

– *Aplicació de la congelació a altes pressions en la crioconcentració de sucres i en la producció de gelats.* Actualment, el Consell Superior d'Investigacions Científiques (CSIC) està desenvolupant un projecte, liderat pel Dr. P. D. Sanz, que té com a finalitat estudiar la viabilitat de la congelació a alta pressió en la concentració de sucres. Es tracta de substituir l'etapa de cristallització en el bescanviador de calor de superfície raspada i l'etapa de pasteurització, comunes als dos processos, per una congelació per canvi de pressió. Després de l'expansió, aproximadament el 25 % de l'aigua del producte es congela i és necessari finalitzar els processos a pressió atmosfèrica. Amb tot això es vol determinar si els processos proposats a alta pressió permeten obtenir aliments de més qualitat, amb unes propietats organolèptiques i un valor nutricional millors que els que s'obtenen per processos tradicionals.

## II. OBJECTIUS

### Objectiu general

Desenvolupament, validació i optimització d'un equip —a escala semiindustrial— de concentració de fluids alimentaris per congelació en capa de gel, sobre plaques evaporadores, que opera mitjançant la formació d'una pel·lícula descendent.

### Objectius específics

- Aprofundiment en el coneixement de la tecnologia de la crioconcentració a través de les nombroses publicacions recopilades fins al moment.
- Caracterització termodinàmica, fisicoquímica i reològica dels fluids d'estudi a les diferents condicions de treball (concentracions i temperatures). Els paràmetres que s'estudien són: depressió del punt de congelació, viscositat, densitat, calor específica, conductivitat tèrmica.
- Determinació dels límits de concentració assolits amb els fluids alimentaris assajats en l'equip dissenyat a la Planta Pilot d'Indústries Alimentàries de la Universitat Politècnica de Catalunya.
- Anàlisi de paràmetres que influeixen sobre l'efectivitat de la concentració: tipus i concentració de soluts, velocitat mitjana de formació de gel, règim hidrodinàmic del fluid sobre les plaques.
- Consideracions sobre les possibles modificacions de l'equip per millorar els resultats de crioconcentració.

## PLA DE TREBALL

Per assolir els objectius descrits, es segueix el pla de treball següent:

1. Recerca i revisió bibliogràfica sobre la crioconcentració de fluids alimentaris.
2. Estudi de la instal·lació de crioconcentració per plaques evaporadores que s'utilitzarà.
3. Caracterització dels fluids alimentaris que s'utilitzaran per conèixer com varien en funció de la concentració i la temperatura les propietats següents: punt de congelació, viscositat, densitat, conductivitat tèrmica i calor específica.
4. Posada en marxa de la instal·lació i preassaigs amb aigua, per conèixer el comportament general de l'equip, fixar les condicions de funcionament (rang de temperatures d'evaporació, cabal, duració de l'assaig, etc.), detectar defectes i establir possibles millores.
5. Realització de millores en la instal·lació (aïllament de canonades, dipòsit, tubs distribuïdors, mànegues).
6. Realització de manera sistematitzada dels assaigs amb solucions de sucres simples: glucosa, fructosa i sacarosa. Detecció de problemes de funcionament i proposta de possibles millores (instal·lació de cabalímetre, ampliació de dades de temperatura i concentració en el decurs dels assaigs, substitució del compressor, amperímetre i voltímetre, etc.). Obtenció de dades i discussió dels resultats obtinguts.
7. Assaigs amb fluids alimentaris (sucs) en què els principals components són la glucosa, fructosa i sacarosa. Obtenció de dades i discussió de resultats.
8. Estimació del consum energètic de l'equip dissenyat per unitat de concentració i comparació amb altres sistemes de crioconcentració.



### III. METODOLOGIA (MATERIALS I MÈTODES)

#### 1. DESCRIPCIÓ DE L'EQUIP EXPERIMENTAL

##### 1.1. Introducció

El crioconcentrador dissenyat a la Planta Pilot d'Indústries Alimentàries de l'ESAB és fruit d'un treball continuat realitzat des de l'any 2001 per l'equip format per la Dra. Mercè Raventós i el Dr. J. Nacenta, juntament amb els enginyers J. M. Auleda, S. Duarte i E. Hernández.

En el disseny de l'equip es van tenir en compte les premisses següents:

- construcció amb elements estàndard de mercat
- simplicitat en la utilització

Amb aquests condicionants es va pensar en un aparell de congelació en capa, amb la tipologia dels equips comercials de formació de gel en escates (Mueller, Omega Engineering...), format per una sèrie de plaques evaporadores on es formaria el gel. L'aportació del fluid per concentrar també hauria de permetre una utilització senzilla, amb la possibilitat de regular el cabal. Per això es va dissenyar un sistema de distribució del fluid amb conductes foradats i impulsió mecànica (bomba centrífuga).

##### 1.2. Esquema bàsic de l'equip de crioconcentració

La instal·lació està formada per una unitat de congelació i els corresponents sistemes frigorífic, hidràulic i elèctric (figura 3.1).

El sistema hidràulic fa circular el fluid que es vol concentrar des del dipòsit que el conté fins a la unitat de congelació, on es refreda, per tornar al dipòsit i ser recirculat. El sistema frigorífic refreda el fluid que es vol concentrar formant gel dintre de la unitat de congelació. Aquest gel se separa amb un sistema de desglaç i es recull amb el sistema hidràulic tancat. El sistema elèctric aporta l'energia elèctrica necessària per al funcionament de tota la instal·lació.

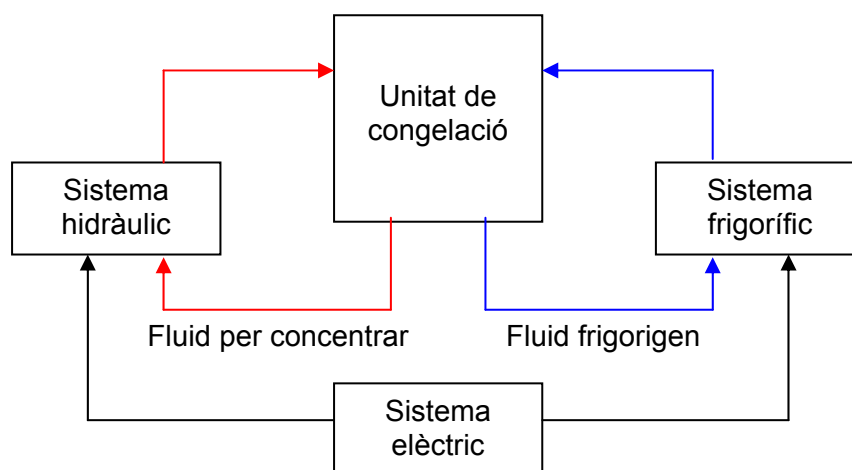


Figura 3.1. Esquema bàsic de la instal·lació de crioconcentració

La unitat de cristallització és un congelador de contacte indirecte, on l'energia per a la refrigeració es transfereix a través de les parets d'un bescanviador de calor de plaques. Per tant, es tracta d'una cristallització per capa, en la qual el gel es forma en capes fines sobre la superfície del bescanviador.

El congelador consta de cinc plaques evaporadores disposades en posició vertical, cadascuna formada per dues cares soldades, i pel seu interior circula el refrigerant R-404A seguint un recorregut en zig-zag. Per les parts exteriors de les plaques, el líquid que s'ha de concentrar flueix en forma de pel·lícula descendent gràcies al fet que ha estat bombat des del dipòsit i distribuït mitjançant sis distribuïdors amb forats de petit diàmetre. Entre refrigerant i líquid que s'ha de refredar es produeix un intercanvi de calor: el mitjà que s'ha de refredar cedeix calor al refrigerant, i aquest últim s'evapora.



**Fotografia 3.1.** Primer prototip de crioconcentrador, situat a l'antiga Planta Pilot de l'Escola del C/ Urgell

L'aigua de la solució que es vol concentrar passa a fase sòlida a pressió atmosfèrica, sobre la superfície de les plaques evaporadores. El líquid no congelat, el qual va augmentant de concentració a mesura que es formen les capes de gel, es recull en un dipòsit i es fa recircular fins a aconseguir la quantitat desitjada de gel. Un cop transcorregut el període de temps convenient per obtenir capes de gel amb el gruix desitjat, s'atura el compressor, amb la qual cosa s'acaba la fase de congelació.

El sistema per a l'eliminació del gel, el desglaç, no és mecànic, sinó que és una inversió del cicle de refrigeració. En aquesta operació, les plaques evaporadores realitzen la funció del condensador; consegüentment el gel comença a fondre's, es desprèn de les plaques i cau en una safata.

### 1.3. Unitat de congelació

La unitat de congelació o de cristallització està formada per una cuirassa d'acer inoxidable amb una tapa superior, amb una porta frontal i una finestra lateral. A dins es troben cinc plaques evaporadores i sis tubs distribuïdors per sobre d'aquestes. La solució cau des dels tubs distribuïdors i rellisca per les plaques evaporadores, en la superfície de les quals es forma una placa de gel com a conseqüència de l'intercanvi de calor. Sota les plaques hi ha un calaix d'acer inoxidable amb la base foradada, de manera que deixa passar el fluid que es vol concentrar cap al dipòsit, situat sota la unitat de congelació, mitjançant el sistema de recollida, però no deixa passar el gel. D'aquesta manera es pot recollir el gel fàcilment en separar-lo de les plaques evaporadores.

La forma i les dimensions de tota la unitat, incloent-hi les plaques, s'observen a la figura 3.2 en vista lateral, frontal i superior.

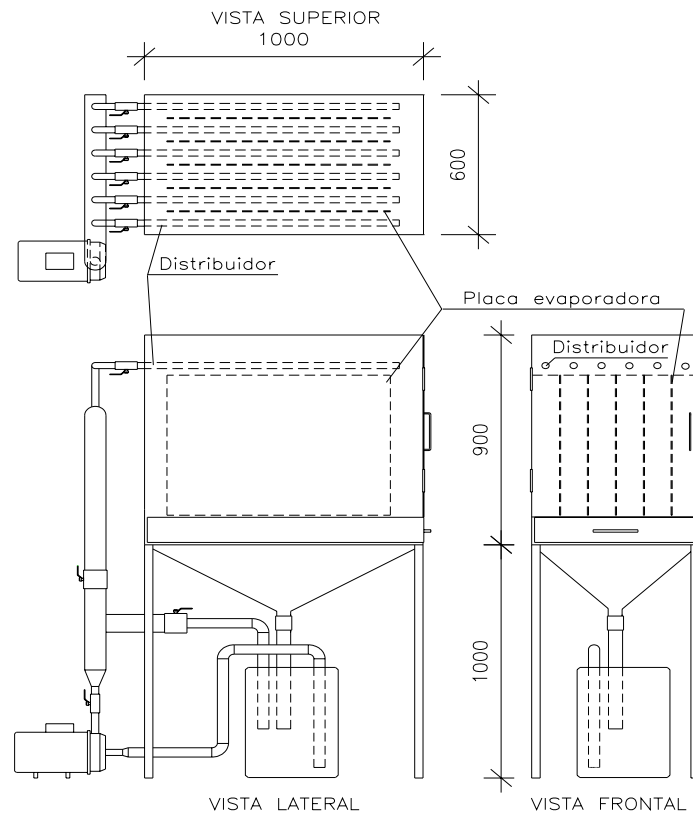


Figura 3.2. Crioconcentrador en vista superior, lateral i frontal



**Fotografia 3.2.** Unitat de congelació amb la porta oberta

A la fotografia 3.3 es veu amb detall la safata foradada que hi ha situada sota les plaques. S'observa que és extraïble, per poder retirar les plaques de gel.



**Fotografia 3.3.** Safata de recollida de les plaques de gel

A la fotografia 3.4 es veuen amb més detall els distribuïdors i les plaques evaporadores, que s'han numerat. S'aprecia que el distribuïdor número 1 i el número 6 únicament consten d'una filera d'orificis cada una, ja que han de distribuir el líquid només a una cara de placa. La resta de distribuïdors, números 2, 3, 4 i 5, estan constituïts per dues files d'orificis per poder repartir dues cares (aquesta distribució es va canviar, una vegada realitzats els preassaigs amb aigua, a una altra de més convenient, que s'explica en l'apartat 3.2).



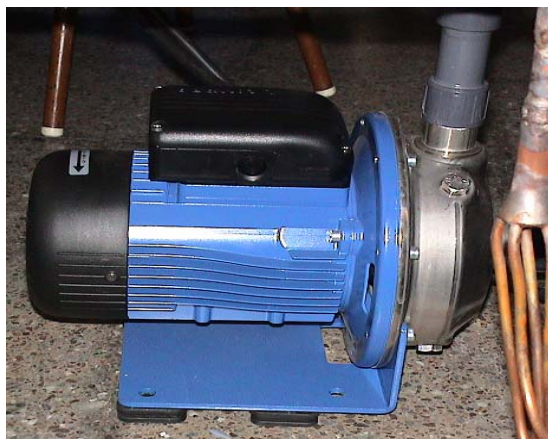
Fotografia 3.4. Numeració de les plaques evaporadores i distribuïdors

#### 1.4. Sistema hidràulic

El sistema hidràulic de l'equip crioconcentrador, per on circula la solució que es vol concentrar, consta d'un dipòsit, una bomba, un tub col·lector connectat amb els sis tubs distribuïdors del fluid, un sistema de recollida i recirculació cap al dipòsit i un sistema de retorn també cap al dipòsit.

La bomba aspira líquid del dipòsit i l'impulsa verticalment cap al col·lector i cap a la mànega de retorn. El col·lector està compost per sis distribuïdors que fan arribar la solució a les plaques evaporadores, i el retorn es desvia cap al dipòsit. Per tant, el dipòsit té una canonada de sortida de líquid, que és l'aspiració de la bomba, i dues canonades d'entrada: una de líquid concentrat procedent de les plaques i una altra de la canonada de retorn de líquid impulsat per la bomba.

La bomba és centrífuga, de la marca Lowara, tipus CEA80-5-A (Lowara Srl, Montecchio Maggiore (VI), Itàlia), de 0,75 kW de potència i amb un cabal de 30-100 L/min.

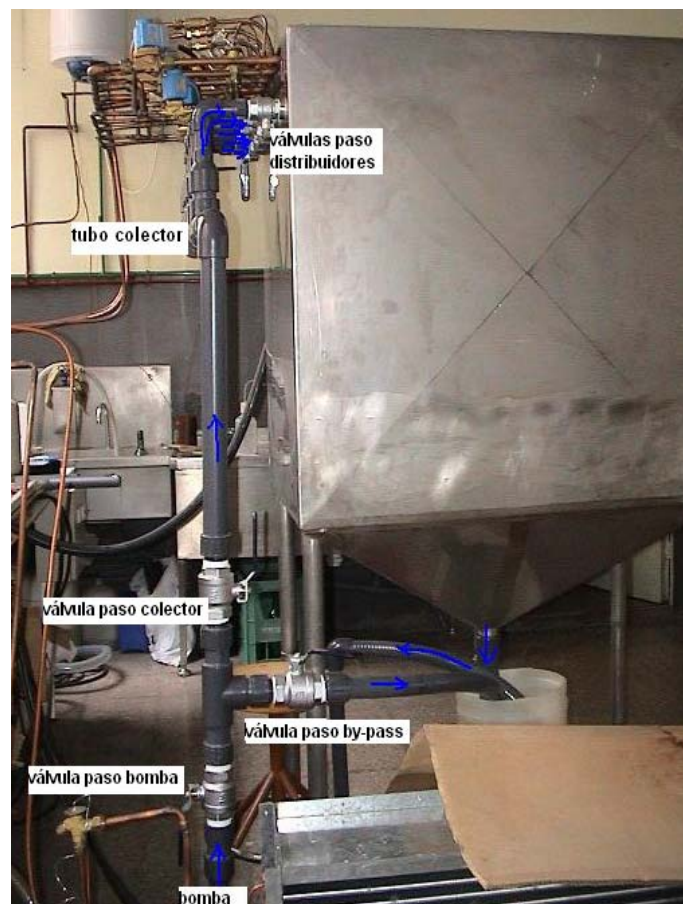


Fotografia 3.5. Detall de la bomba centrífuga

Per regular el cabal de fluid la instal·lació disposa de les següents vàlvules de pas:

- Vàlvula de pas de la bomba: és la primera que es troba a la canonada de sortida de la bomba. La seva funció és permetre la sortida de líquid aspirat per la bomba. També evita, una vegada tancada, el retorn de líquid després de la neteja a l'interior de la bomba.
- Vàlvula de pas del col·lector: una mica més amunt de la vàlvula de pas de la bomba. La seva funció és fer arribar el fluid als distribuïdors. Si està tancada es desvia el pas de tot el fluid cap a la canonada de retorn.
- Vàlvula de pas del retorn: situada en la desviació de la canonada de sortida de la bomba, entre les dues vàlvules anteriors. Fa tornar al dipòsit la quantitat de fluid aspirat per la bomba que no es vol que es dirigeixi cap al col·lector. Regula, per tant, el cabal que arriba al col·lector.
- Vàlvules de pas dels distribuïdors: estan situades en les desviacions del tub col·lector i serveixen per regular el cabal de líquid que arriba als tubs distribuïdors i, per tant, que flueix per les plaques evaporadores.

A les fotografies 3.6 i 3.7 es poden veure el tub col·lector i les diferents vàlvules de pas.



Fotografia 3.6. Vista general del col·lector i les vàlvules



Fotografia 3.7. Detall de la part superior del col·lector

### 1.5. Sistema frigorífic

El sistema de refrigeració segueix el cicle típic de refrigeració mecànica, és a dir que per refredar un determinat líquid es fa evaporar el líquid refrigerant a l'evaporador, a fi que la calor latent necessària per a l'evaporació s'extregui del líquid que es vol refredar. El vapor format durant l'ebullició del refrigerant es recull i es comprimeix en un compressor, es refreda en un condensador i es converteix de nou en líquid, el qual pot tornar a evaporar-se i així produir més fred.

A més d'aquests processos fonamentals per a la producció de fred que componen el circuit principal, per fer un millor ús de la màquina el nostre sistema disposa de dos circuits secundaris amb diferents finalitats. El refrigerant es desvia en diversos punts del circuit principal cap a aquests circuits secundaris de regulació de la pressió mínima d'evaporació i del cabal de refrigerant.

#### Circuit de desviament de gasos calents:

És el sistema de què disposa la instal·lació per controlar la capacitat del compressor i el manteniment de la pressió mínima.

Consta de dues vàlvules:

- Vàlvula de desviació de descàrrega. La seva funció és assegurar la pressió mínima d'evaporació. Quan detecta, per l'equilibrador extern connectat a la conducció d'aspiració, que la pressió d'evaporació ha baixat per sota de la pressió mínima fixada, s'obre i es produeix una desviació dels gasos calents descarregats pel compressor, que disminueixen la seva pressió de la condensació fins a la mínima d'evaporació.
- Vàlvula d'expansió termostàtica d'injecció. La seva funció és disminuir la temperatura dels gasos calents que descarrega la vàlvula de desviació, injectant-los el refrigerant expansionat, ja que es troben a una temperatura molt elevada, que podria fer malbé el compressor.

#### Circuit de regulació del cabal de refrigerant:

La funció d'aquest circuit és portar al recipient de líquid el refrigerant sobrant, és a dir, aquell que no va ni cap a l'evaporador ni cap al circuit de desviació quan es produeix una variació de les necessitats de refrigerant, ja que aquestes seran diferents segons el que demanin les vàlvules d'expansió termostàtiques.

## Mètode de desglaç

El sistema de desglaç que s'utilitza en l'equip és el denominat *inversió de cicle*, en el qual es produeix la inversió dels processos normals, és a dir, l'evaporador actua com un condensador i el condensador com un evaporador.

El desglaç per inversió de cicle és un sistema molt eficaç, ja que es dissipa a l'evaporador tota la potència calorífica de la màquina i a una temperatura d'evaporació superior a la de la seva marxa normal. El resultat és que la condensació dels gasos descarregats pel compressor és total a l'evaporador. El líquid format a l'evaporador es reevaporarà al condensador.

Els components principals del sistema frigorífic es descriuen en els apartats següents.

## Evaporador

L'equip dissenyat està equipat amb cinc plaques evaporadores verticals dobles disposades en paral·lel, separades entre si per uns 10 cm i que poden refredar simultàniament per les dues cares.

Cadascuna de les plaques està constituïda per dues làmines planes d'acer INOX AISI-316 L, unides i soldades de manera que subministren al fluid refrigerant una trajectòria en forma de serpenti a contracorrent (fotografia 3.8). El gruix de les làmines és de 0,8 mm cadascuna, amb una superfície de 800 mm (ample) × 600 mm (alt), encara que la superfície útil és de 750 × 550 mm.



**Fotografia 3.8.** En blau, recorregut que segueix el refrigerant dins les plaques



Les plaques evaporadores de la instal·lació són d'expansió seca. Això vol dir que són alimentades per la quantitat absolutament necessària de refrigerant perquè s'evapori totalment abans de sortir de l'evaporador. En aquest sistema es redueix al mínim la quantitat de refrigerant utilitzat. L'element essencial en aquests evaporadors és la vàlvula de regulació, que és d'expansió de tipus termostàtic, que deixa entrar el refrigerant líquid a l'evaporador, exactament en la mateixa quantitat en què és absorbit en forma gasosa pel compressor.

### Compressor

En els assaigs amb solucions de sucres es va utilitzar un compressor de la marca Electrolux (Estocolm, Suècia) hermètic, de tipus volumètric alternatiu de pistó, de simple efecte i una etapa, segons es pot veure en la fotografia 3.9.



Fotografia 3.9. Compressor hermètic de l'equip de crioconcentració

El model seleccionat és un MS34TB, compressor per a aplicacions d'alta-mitjana temperatura (HMBP), que va des de  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  fins a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Per un clavament del compressor, es va haver de substituir, fet que es va aprofitar per dotar el sistema d'un compressor amb més potència i també per canviar el fluid frigorífic perquè, en cas de fuites, fos més fàcil de carregar.

Per dur a terme el canvi del compressor es van establir els criteris següents:

- Les connexions dels tubs de descàrrega i aspiració han de ser iguals a les existents per facilitar el muntatge.

- El motor s'ha de seleccionar amb una mica més de potència. Ha de ser trifàsic perquè, en cas de clavament, hi ha la possibilitat de provar, com a possible solució, fer un gir del sentit de rotació (permutar dues fases), ja que moltes vegades es desencalla.

Per tant, per als assaigs amb suc de fruites, es va seleccionar el model TFH4531Z d'Unité Hermetique (Tecumseh Europe, La Verpilliere, França).

La potència tèrmica o rendiment del compressor segons la temperatura d'evaporació es mostra a la taula 3.1. Així, sabent la temperatura d'evaporació en cada assaig, podem saber quants W de potència tèrmica dona el sistema frigorífic. Això servirà per fer una estimació de l'eficiència de producció de gel, concepte que s'explica en l'apartat 4.3.

Taula 3.1. Característiques tècniques dels compressors amb R-404A i R-507

	Electrolux MS34TB (assaigs sucres)	Tecumseh TFH4531Z (assaigs suc fruita)
Potència elèctrica	1 5/8 CV	2 ½ CV
Refrigerant	R-404 A	R-507
Tensió	230 V	400 V
Intensitat	11,5 A	5,27 A
Potència frigorífica		
T evaporació: 7 °C	4.480 W	7.780 W
0 °C	3.480 W	5.710 W
-5 °C	2.870 W	4.420 W
-10 °C	2.310 W	3.300 W
Cilindrada	34,42 cm <sup>3</sup>	56,6 cm <sup>3</sup>

### Condensador



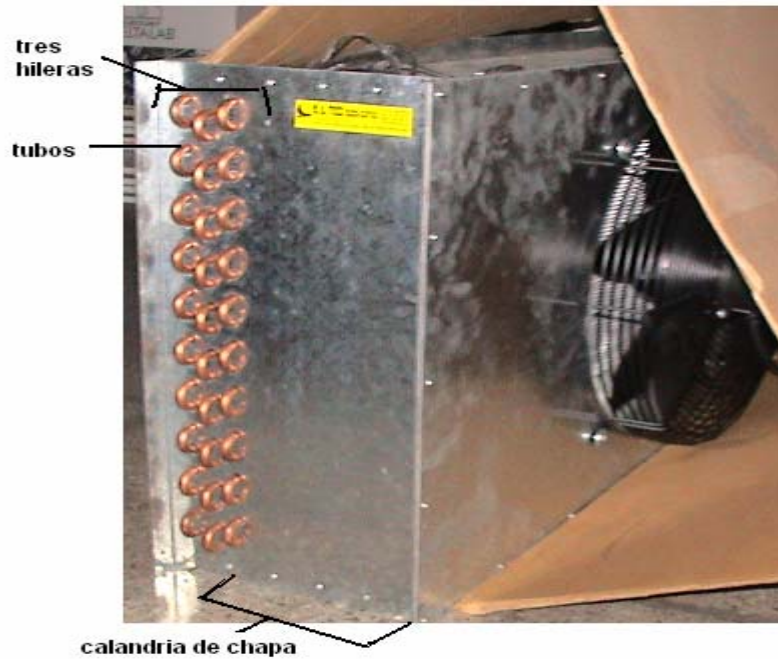
Fotografia 3.10. Condensador d'aire forçat. El vapor calent a alta pressió entra per la part inferior

És un condensador refredat per aire amb circulació forçada, compost per tubs de coure i aletes d'alumini en fileres de serpentins i un ventilador de tipus axial de 0,16 kW de potència. El refrigerant flueix pels tubs i l'aire flueix entre aquests en direcció oposada,

forçat pel ventilador, sense que hi hagi barreja. Les aletes s'utilitzen amb la finalitat d'augmentar l'eficàcia del condensador i reduir-ne les dimensions.

La potència tèrmica del condensador és de 5.760 kcal/h amb un  $\Delta T$  de 12 °C, suficient per evacuar la calor del compressor més la calor extreta per l'evaporador.

La fotografia 3.10 correspon al condensador refredat per aire. Els metalls que constitueixen el conjunt s'utilitzen per la seva bona conductivitat tèrmica. La coberta estructural és d'acer galvanitzat o alumini. Els tubs aletejats, en nombre de 60, es troben distribuïts en tres fileres, tal com es veu a la fotografia 3.11.

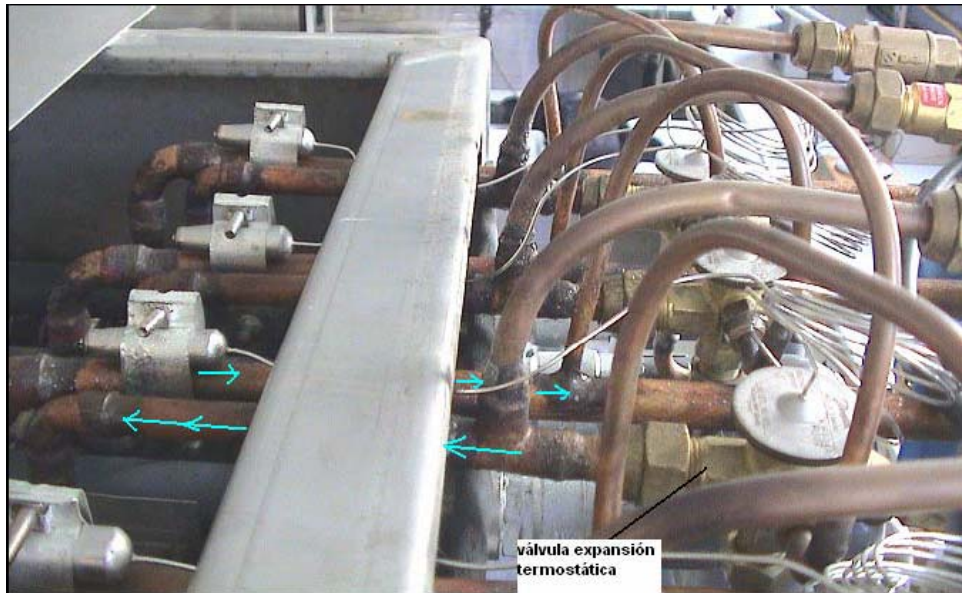


Fotografia 3.11. Condensador amb les tres fileres de vint tubs cadascuna

### Vàlvules d'expansió termostàtiques de l'evaporador i condensador

Les vàlvules d'expansió termostàtiques són els elements encarregats de regular el pas del refrigerant líquid des d'un estat d'alta pressió fins a un altre de més baixa pressió.

Estan situades en cada una de les plaques (fotografia 3.12) per poder funcionar de manera independent i també n'hi ha una de situada en el condensador per poder fer un canvi de cicle de funcionament, passant a donar calor a l'evaporador i desprendre el gel de les plaques.



**Fotografia 3.12.** Vàlvules d'expansió termostàtiques que alimenten les plaques evaporadores.  
Bulb fixat a la canonada d'aspiració

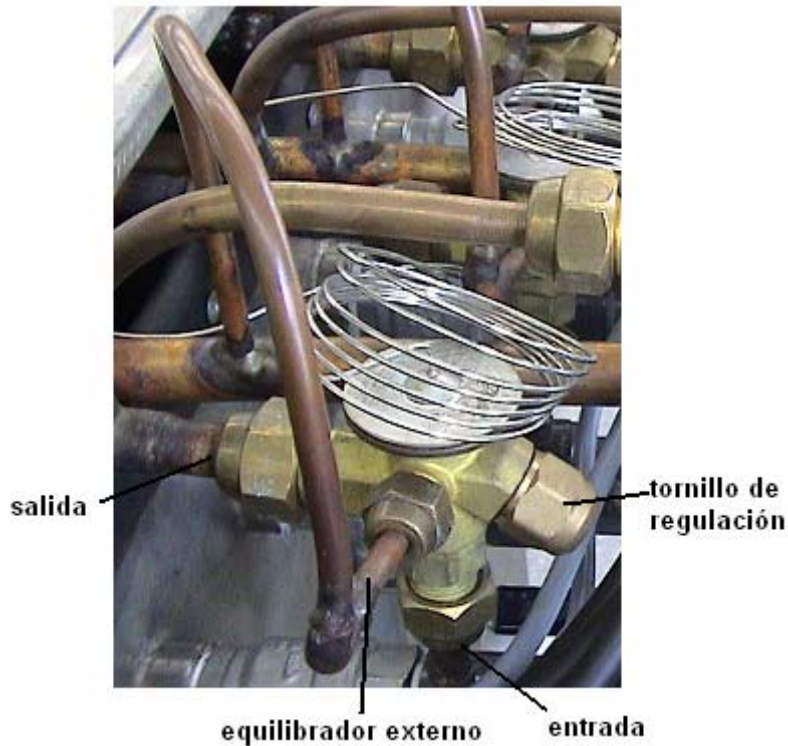
La vàlvula escollida i instal·lada és una vàlvula termostàtica de la marca Danfoss TES 2 amb codi 068Z3303, amb equilibrador extern i amb rang de temperatura de vaporització de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  /  $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , amb una pressió màxima de treball de 35 bar. Les característiques generals s'indiquen a la taula 10.

**Taula 3.2.** Característiques vàlvules termostàtiques

*Elemento termostático con abrazadera de sensor, sin orificio, cono de filtro y tuercas*

Refrigerante	Tipo de válvula	Igualación de presión <sup>1)</sup>	Tubo capilar	Conexión abocardada		Código	
				Entrada × Salida <sup>1)</sup>		Gama N -40 to +10°C	
				m	in. × in.	mm × mm	Sin MOP
R 22	TX 2	Int.	1.5	3/8 × 1/2	10 × 12	068Z3206	068Z3208
	TEX 2	Ext.	1.5	3/8 × 1/2	10 × 12	068Z3209	068Z3211
R 407C	TZ2	Int.	1.5	3/8 × 1/2	10 × 12	068Z3496	068Z3516
	TEZ 2	Ext.	1.5	3/8 × 1/2	10 × 12	068Z3501	068Z3517
R 134a	TN2	Int.	1.5	3/8 × 1/2	10 × 12	068Z3346	068Z3347
	TEN 2	Ext.	1.5	3/8 × 1/2	10 × 12	068Z3348	068Z3349
R 404A/ R 507	TS 2	Int.	1.5	3/8 × 1/2	10 × 12	068Z3400	068Z3402
	TES 2	Ext.	1.5	3/8 × 1/2	10 × 12	068Z3403	068Z3405

La vàlvula disposa d'un cargol de regulació de potència. Els seus elements es mostren en la fotografia 3.13.



Fotografia 3.13. Detall de la v3lvula d'expansi3

Per poder modificar la capacitat de les v3lvules d'expansi3, aquestes disposen d'uns cartutxos que es poden substituir per uns altres amb orificis de diferents di3metres. La taula 3.3 mostra les possibilitats de regulaci3.

Taula 3.3. Caracter3stiques dels forats de regulaci3

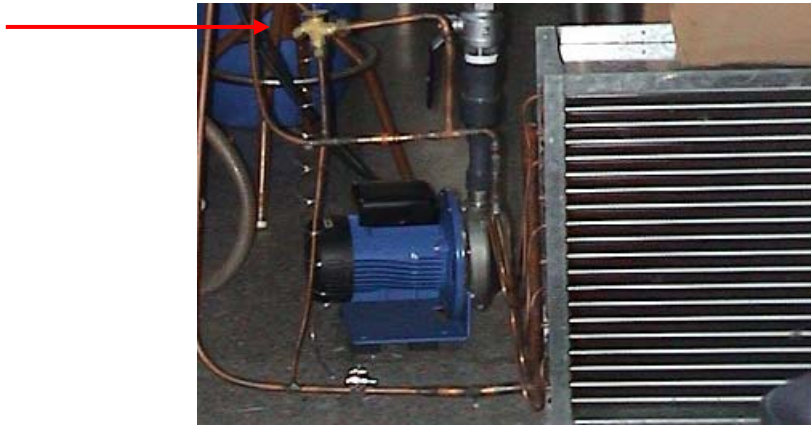
Orificio Gama N: - 40 a +10°C



Orificio	Capacidad nominal en toneladas (TR)				Capacidad nominal en KW				C3digo
	R22	R 407C	R 134a	R404A R507	R22	R 407C	R 134a	R404A R507	
0X	0,15	0,16	0,11	0,11	0,5	0,5	0,4	0,38	068-2002
00	0,3	0,3	0,25	0,21	1,0	1,1	0,9	0,7	068-2003
01	0,7	0,8	0,5	0,45	2,5	2,7	1,8	1,6	068-2010
02	1,0	1,1	0,8	0,6	3,5	3,8	2,6	2,1	068-2015
03	1,5	1,6	1,3	1,2	5,2	5,6	4,6	4,2	068-2006
04	2,3	2,5	1,9	1,7	8,0	8,6	6,7	6,0	068-2007
05	3,0	3,2	2,5	2,2	10,5	11,3	8,6	7,7	068-2008
06	4,5	4,9	3,0	2,6	15,5	16,7	10,5	9,1	068-2009

La capacitat nominal es basa en: temperatura d'evaporaci3  $T_e = +5\text{ }^\circ\text{C}$  per gamma N, temperatura de condensaci3  $T_c = +32\text{ }^\circ\text{C}$  i temperatura del refrigerant abans de la v3lvula  $T_f = +28\text{ }^\circ\text{C}$ . L' orificio escollit 3s 02 amb una capacitat nominal de 2,1 kW.

La v3lvula d'expansi3 del condensador, fotografia 3.14, fa la mateixa funci3 que les de l'evaporador durant la inversi3 de cicle.



**Fotografia 3.14.** Vàlvula d'expansió termostàtica al condensador.  
Funciona durant la inversió de cicle, ja que el condensador actua d'evaporador

### Pressòstats

En aquesta instal·lació disposem de quatre pressòstats: un que controla el final del desglaç, un altre que regula el cicle de ventilació del condensador i dos minipressòstats, un d'alta i un altre de baixa.

- Pressòstat d'alta pressió per controlar la fi del desglaç (fotografia 3.15 esquerra).
- Pressòstat d'alta pressió per regular el cicle del ventilador del condensador (fotografia 3.15 dreta).
- Minipressòstat de baixa pressió: pressòstat encapsulat de baixa pressió. La seva funció és protegir contra càrregues baixes. Atura el compressor en cas d'un descens anormal de la pressió d'aspiració. Està connectat al compressor, en la part superior, que correspon a l'aspiració (fotografia 3.16).
- Minipressòstat d'alta pressió: pressòstat encapsulat d'alta pressió, amb la funció de protecció si es produeix una elevació anormal en la pressió de descàrrega. La seva localització és la canonada de descàrrega del compressor (fotografia 3.16).



**Fotografia 3.15.** A l'esquerra, pressòstat per a la fi del desglaç.  
A la dreta, pressòstat de control del cicle de ventilació



Fotografia 3.16. Minipresòstats d'alta i baixa pressió

### Manòmetres

Són aparells indicadors i de mesura de la pressió de succió i descàrrega. S'utilitzen per comprovar el funcionament de la instal·lació, ja que els dos punts principals són la temperatura d'evaporació (succió) i la temperatura de condensació (descàrrega). Aquestes temperatures es poden obtenir utilitzant taules de pressió i temperatura per al refrigerant R404 i R-507 amb un joc de manòmetres.

A la fotografia 3.17 s'observa que el manòmetre vermell, connectat a la canonada de descàrrega, pren la pressió del gas a la sortida del compressor (pressió de condensació). I el manòmetre blau, connectat a l'aspiració del compressor, pren la pressió a la qual entra el refrigerant gas (pressió d'evaporació) i es visualitza també la seva temperatura de saturació corresponent.



Fotografia 3.17. Situació dels manòmetres

### Recipient anticop de líquid

Instal·lat en la línia d'aspiració, té la missió d'evitar que la sortida de líquid de l'evaporador pugui arribar al compressor i ocasionar una avaria.

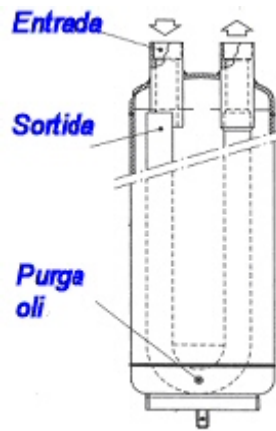


Figura 3.3. Recipient anticop de líquid (Auleda, 2008)

### Dipòsit de líquid

Aquest dipòsit d'acer té la missió de recollir el fluid frigorífic en cas de voler fer una intervenció en el circuit frigorífic i, per no perdre el refrigerant, permet emmagatzemar-lo.

Les operacions necessàries per fer-ho són:

- Es tanca la clau de sortida del dipòsit.
- Es posa en marxa el compressor fins que el manòmetre de baixa marqui zero.
- Es tanca la vàlvula de servei, situada a la sortida del compressor.
- Si la pressió es manté és que no queda líquid, en cas contrari s'ha de repetir l'operació.



Fotografia 3.18. Recipient de líquid i vàlvula de seguretat

Al dipòsit s'instal·la una vàlvula de seguretat, dimensionada per obrir-se quan la pressió arribi a un valor de taratge escollit i que és inferior al límit suportat pels materials.

### Vàlvula de retenció



L'objectiu és evitar la circulació no desitjada del fluid frigorífic a causa d'una actuació de la regulació del compressor o bé per sol·licitar un canvi del sentit del cicle frigorífic.

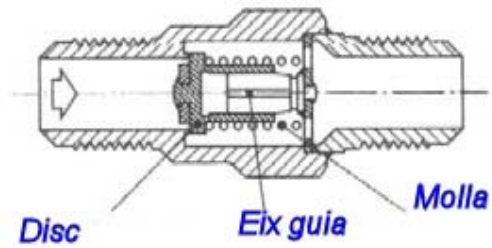
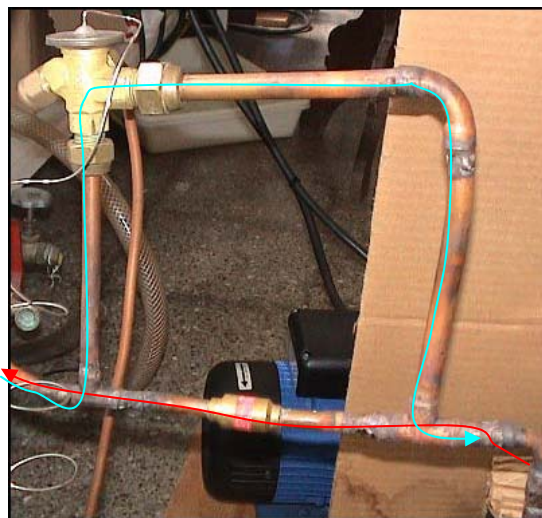


Figura 3.4. Esquema de la vàlvula de retenció (Auleda, 2008)



Fotografia 3.19. Vàlvules de retenció situades en el **bypass** de l'evaporador



Fotografia 3.20. Vàlvula de retenció situada en el bypass del condensador.  
La línia vermella indica flux en funcionament normal.  
La línia blava indica flux durant la inversió de cicle

Vàlvules de retenció situades en vàlvula per fer el recorregut adequat del líquid frigorífic que entra en el dipòsit anticop de líquid.



**Fotografia 3.21.** Vàlvules de retenció situades en el bypass del dipòsit d'anticop de líquid

### Vàlvula d'inversió de cicle de quatre vies

Una vegada el gel s'ha dipositat damunt dels evaporadors i té el gruix establert, s'atura el crioconcentrador. Per facilitar que el gel es desenganxi de la placa, s'ha instal·lat una vàlvula d'inversió.

Les operacions per dur a terme que el gel se separi són:

S'atura el funcionament de la bomba.

S'atura el compressor i durant uns minuts es deixa que s'estabilitzin les pressions.

Es commuta la vàlvula de quatre vies i es posa en marxa el compressor.



**Fotografia 3.22.** Circuit de la vàlvula d'inversió de cicle

Les característiques de la vàlvula inversora es mostren a la taula 3.4.

Taula 3.4. Característiques de la vàlvula inversora

VALVULES INVERSORES "RANCO" DE 4 VIES					
Capacitat en Watts a -7° C, 0,15 bar			Connexió soldar		Codi
R-22	R-404A R-507	R 134a	Aspiració	Compressor	
6960	5580	4530	1/2"	3/8"	410410
8720	6960	5580	5/8"	3/8"	410420
10430	8370	6890	3/4"	1/2"	410422
19190	15000	12560	3/4"	1/2"	410429

### Vàlvula de bypass, reguladora de la capacitat

Amb la finalitat de regular la potència que està donant el compressor en unes condicions de funcionament determinades, s'ha instal·lat una vàlvula de bypass de gasos calents amb l'efecte de poder dotar l'equip de criocencentració de modulació.

La vàlvula disposa d'una femella accionada mitjançant una clau Allen que ens permet regular la quantitat de gas derivada.

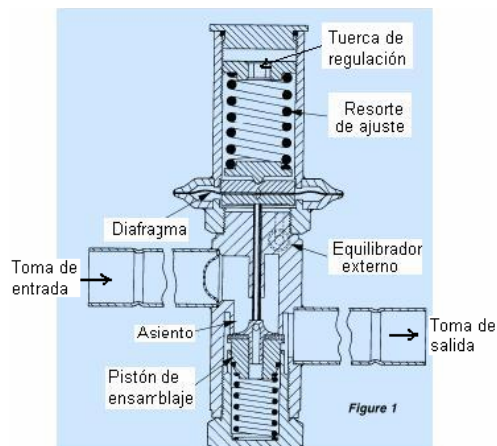


Figura 3.5. Esquema de principi de funcionament de la vàlvula de bypass

### 1.6. Quadre de comandament

El quadre de comandament elèctric comprèn les proteccions de les línies i les maniobres de comandament del funcionament dels aparells:

— Proteccions de les línies elèctriques:

A l'entrada d'alimentació elèctrica hi ha un interruptor electromagnètic (PIA) que actua sobre tots els elements elèctrics protegint les línies contra els sobreescalfaments i curtcircuits.

Al capçal també hi ha instal·lat un interruptor diferencial d'alta sensibilitat de 0,03 A d'intensitat de defecte, encarregat de controlar els possibles corrents de fuga. Totes les masses de la instal·lació s'han posat amb connexió de terra.

— Comandament dels aparells instal·lats

Cada línia de derivació: compressor bomba, condensador, està comandada per un contactor (interruptor electromagnètic), que a la vegada està sota el comandament dels interruptors de funcionament o dels automatismes, que s'han connectat al terra de la instal·lació.

### 1.7. Fluid refrigerant

El fluid frigorífic és l'encarregat de transportar la calor absorbida a baixa temperatura i baixa pressió en l'evaporador i eliminar-la a alta temperatura i pressió al condensador.

Inicialment, el gas frigorífic instal·lat era el R-404A. Per una avaria del compressor, i aprofitant la substitució, es va plantejar la substitució del gas, tot analitzant l'experiència obtinguda. Tenint en compte els resultats, s'està en condicions d'extreure les conclusions següents:

- El gas és quasiazeotrop, cosa que en condiciona el comportament: quan hi ha una fuga, la pèrdua és selectiva d'algun dels seus components. Les propietats varien i no es pot establir cap predicció sobre el seu funcionament, però sí que s'estableix la conclusió que no refreda com cal i el sistema no funciona bé com a criocentrador.
- Davant d'una fuga, tot i que s'ha afegit el gas perdut, les propietats del fluid frigorífic han variat i aquest no es comporta de la manera que cal esperar. Les propietats deduïbles del diagrama de Mollier (pressió-entalpia) s'han modificat.

*A priori*, quan hi ha una fuga, no es pot saber si es troba en fase líquida o en fase gasosa (a la instal·lació hi ha unes dues-centes soldadures, 30 unions roscades i 5 plaques amb una longitud de soldadura total d'uns 11 m), i tot i que des del recipient del gas es pot escollir com es dosifica (gas o líquid), el comportament entàlpic del gas haurà variat.

Si davant d'una reposició de gas hi ha un error i es carrega més del compte, no es pot treure el gas perquè hi ha una pèrdua selectiva.

Això que s'exposa limita molt el funcionament de l'equip.

Les principals dades comparatives de l'R-404A i l'R-507 es donen a la taula 3.5.

Taula 3.5. Característiques dels fluids frigorífics R-404A i R-507

Propietats	R-404A	R-507
Definició	Quasi azeotrop (HFC)	Azeotrop (HFC)
ODP	0	0
GWP	3.900	3.900
Fórmula	CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub> (44/52/4) HFC-125/HFC-143a/HFC-134a	CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> (50/50) HFC-125/HFC-143a
Punt ebullició a (1 atm)	-44,5 °C	-66,7 °C
Temperatura crítica	72,07 °C	70,9 °C
Calor latent de vaporització	200 kJ/kg	200,5 kJ/kg
Punts característics del cicle frigorífic		
Evaporador gas saturat		
-15 °C	369 kPa	377 kPa
Condensador gas saturat		
30 °C	1.829 kPa	1.870 kPa

## 2. FLUIDS UTILITZATS EN ELS ASSAIGS I DETERMINACIONS REALITZATS

### 2.1. Solucions de sucres simples

Conèixer les característiques i el comportament de les solucions utilitzades és fonamental per controlar els paràmetres convenients i optimitzar el rendiment del procés.

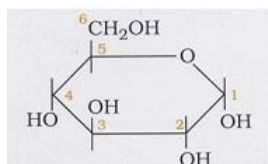
Per a l'assaig de l'equip de crioconcentració s'utilitzen solucions estàndard de sucres que permeten extrapolar els resultats a diversos tipus de fluids. Els sucres utilitzats per fer les solucions que volem concentrar són:

- D(+) glucosa anhidra (Panreac Química, SA)
- D (-) fructosa, 99 % puresa (Sigma)
- Sacarosa ( $\alpha$ -D-glucopiranosil  $\beta$ -D-fructofuranòsid; sacarosa; sucre de canya)

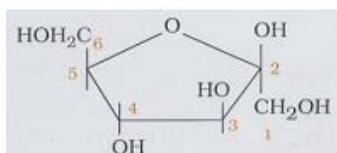
Les seves característiques es mostren a la taula 3.6.

Taula 3.6. Característiques dels sucres

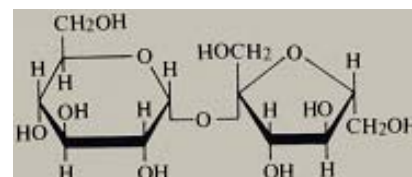
	Puresa (%)	Fórmula química	Pes molecular (g/mol)
D (+) Glucosa	99,5	$C_6H_{12}O_6$	180
D (-) Fructosa	99	$C_6H_{12}O_6$	180
Sacarosa	99,5	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342



D (+)Glucosa



D (-) Fructosa



Sacarosa

Suc concentrat clarificat de poma, pera, préssec i taronja a aproximadament 70 °B, proporcionat per Indústries Nufri. Most fresc cedit per l'Institut Català de la Vinya i el Vi (INCAVI).

### 2.2. Mesura de la concentració (°Brix)

Els graus Brix són una mesura de la quantitat de sòlids solubles presents en una dissolució, suc o polpa, expressats com a percentatge de sacarosa.

En aquest treball s'han obtingut les variacions en la mesura dels °Brix de glucosa i fructosa respecte a la sacarosa per comprovar que són negligibles.

S'han fet mesures en graus Brix per a solucions de glucosa, fructosa i sacarosa a diferents concentracions pes/pes (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 i 40 %), a una temperatura de 20° ± 0,2 °C.

Els suc concentrats es dilueixen amb aigua destil·lada fins a concentracions de 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 i 45 °B a una temperatura de 20° ± 0,2 °C.

S'ha fet servir un refractòmetre Atago model DBX-55A (Atago CO., LTD., Tòquio, Japó) amb precisió de  $\pm 0,1$  °Brix i amb un rang de mesura de 0 a 55 °Brix.

En el procediment d'anàlisi s'agafa una mostra de 50 ml de qualsevol de les dues fases, es deixa temperar dins l'interval vàlid de mesura (5-30 °C) i es porta a terme la mesura.

Taula 3.7. Especificacions del refractòmetre DBX-55A

Rang de mesura	Brix 0,0 a 55,0 %	
Unitat mínima	Brix %	0,1% o 0,01% Seleccionable
	Temperatura	0,1°C
Exactitud de mesura	Brix%: $\pm 0,1\%$ o $-0,15$ a $+0,13\%$ (a 10°C - 30°C) Brix%: $\pm 0,2\%$ o $-0,25$ a $+0,23\%$ (a 5°C-10°C o 30-30°C)	
Temperatura ambient necessària	5°C a 30°C.	
Temperatura de mesura	5°C a 30°C (amb compensació automàtica de temperatura).	
Mètode per a fer zero	Amb aigua destil·lada i la tecla "ZERO SET"	
Temps de mesura	3 segons aproximadament.	
Quantitat de mostra	0,2 – 0,3 ml	
Sortides a terminals	Sortida impressora: Centronics Sortida ordinador: RS-232C	
Requeriments elèctrics	110 V, 220 V i 230 V (adaptador AC) 50 – 60 Hz	
Consum	10 VA	
Dimensions i pes	12 x 27 x 9 cm, 2 kg	

### 2.3. Determinació de la densitat i viscositat

#### Densitat

En dissolucions amb elevada concentració de sòlids solubles es poden esperar densitats altes, que originen una forta dependència del nombre de Reynolds amb la concentració, fet que incideix directament en el dimensionament de les conduccions de transport de fluids.

Es determina la densitat de cinc dissolucions de glucosa, fructosa i sacarosa a concentracions de 5, 10, 20, 30, 40 % p/p, i a quatre temperatures diferents 20° o 22,5 °C segons el sucre, 10 °C, 2 °C, 0° > t > -2,6 °C.

S'han utilitzat quatre densímetres Proton calibrats a 20 °C, amb rangs de mesura de 1.000 a 1.050 g/cm<sup>3</sup>, 1.050 a 1.100 g/cm<sup>3</sup>, 1.100 a 1.150 g/cm<sup>3</sup> i 1.150 a 1.200 g/cm<sup>3</sup>.

En el cas dels sucres, s'utilitzen densímetres Proton amb rangs de mesura de 1.000 a 1.100 g/cm<sup>3</sup> i Densiten Ludwig Shneider 1.100-1.200 g/cm<sup>3</sup>, a temperatura ambient (22-24 °C).

#### Viscositat

Durant el procés de crioconcentració la temperatura de la fase líquida és cada cop més baixa i més concentrada, cosa que incrementa la viscositat. A viscositats més elevades es presenten problemes hidràulics de moviment del fluid per les canonades, distribuïdor i

plaques de l'equip. També afecta les propietats de cristallització, ja que com més viscositat menor velocitat de formació de gel, i el gel format és més brut.

S'han fet mesures de solucions de glucosa, fructosa i sacarosa a diferents concentracions (5, 10, 20, 30 i 40 %) i temperatures (20 o 22,5 °C, 10 °C, 2 °C, 0 °C + > -2,6 °C). Les determinacions s'han fet amb un viscosímetre Brookfield, model RVT (Diversified Equipment Company INC. Lorton, Virgínia, EUA).

#### 2.4. Punt de congelació / depressió punt de congelació

Hi ha diferents mètodes per establir la disminució o depressió del punt de congelació (Chen, 1996), com ara la calorimetria diferencial d'escombratge (DSC), el mètode de Hortvet (estàndard britànic per a la llet) o el termistor crioscòpic. En qualsevol cas, es tracta de mètodes d'alt cost i que requereixen molt entrenament. Per aquest motiu, i segons es mostra a la figura 3.6, s'ha optat per un sistema més senzill, basat en el refredament en un congelador a -30 °C (5) de la marca Normon amb gas R-134, una sèrie mostres de 10 ml (4) de solucions de sucres (glucosa, fructosa, sacarosa) a diferents concentracions (5, 10, 20, 30 i 40 °Brix) i de suc de poma, pera, préssec i taronja a diferents concentracions (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 i 45 °Brix). La mesura de temperatura es realitza amb sondes termoparells de tipus K (2) (Testo AG, Lenzkirch, Alemanya) amb resolució 0,1 °C, prèviament calibrades amb aigua destil·lada. Les temperatures queden registrades a intervals de 15 s en un enregistrator de dades de 4 canals model Testo 177-T4 (1) (Testo AG, Lenzkirch, Alemanya) i després es descarreguen a un PC (3). Les dades es passen a un full de càlcul (Excel) per fer-ne un tractament estadístic.

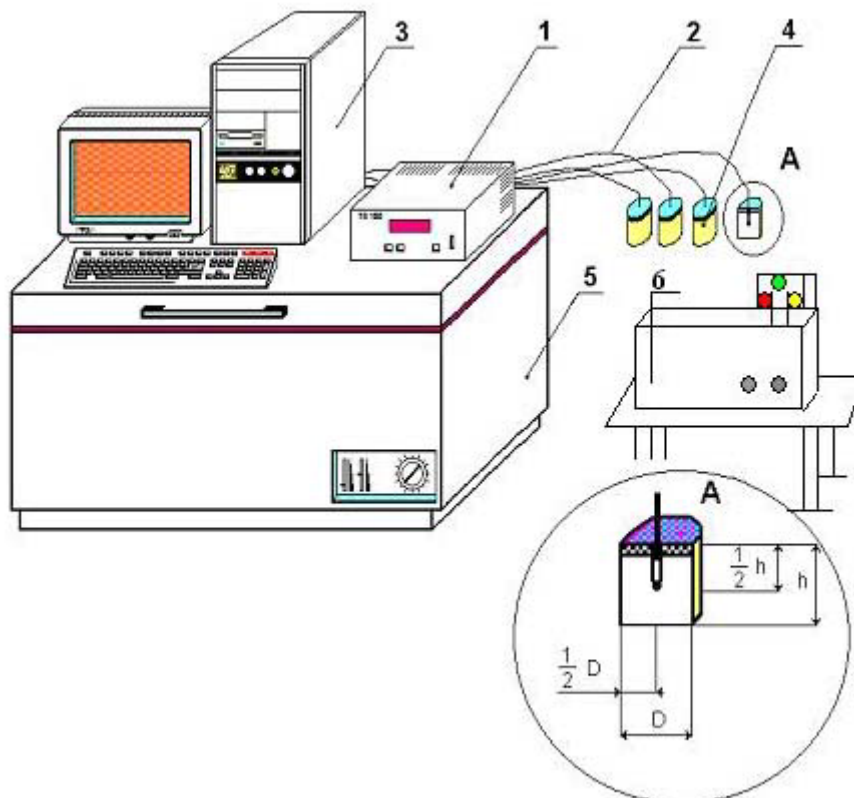


Figura 3.6. Dispositiu per mesurar la temperatura de congelació de les mostres i (A) detall de col·locació de les sondes de temperatura

## 2.5. Calor específica ( $C_p$ ) i conductivitat tèrmica ( $K$ )

Equacions empíriques segons composició i temperatura (Choi i Okos, 1986).

## 2.6. Caracterització d'altres fluids alimentaris

També se sotmeten al procés de crioconcentració altres fluids alimentaris d'interès industrial, com suc de fruita (pera, poma, taronja i préssec).

En aquest cas, a part dels paràmetres indicats a l'apartat anterior, es determinen els nivells dels tres sucres bàsics (glucosa, fructosa i sacarosa) utilitzant cromatografia de líquids d'alta resolució (HPLC) (Beckman, San Ramon (CA). Aquest mètode consta d'una fase mòbil i una fase estacionària. S'ha emprat com a fase mòbil acetonitril/aigua al 75 % i la fase estacionària s'ha fet amb una columna Tracer sucres de 25 cm de longitud i 0,36 cm de diàmetre.

El procediment ha consistit a preparar una dissolució patró de fructosa, glucosa i sacarosa de 30 g/litre i en la qual s'han realitzat dissolucions de 1:2, 1:5, 1:10 i 1:50. S'han omplert els vials amb la dissolució corresponent i tot seguit s'ha preparat una mostra del suc de fruita que es vol analitzar. S'omplen els vials i es realitzen els assaigs per triplicat, i es comparen amb les mostres.

## 3. ASSAIGS EN L'EQUIP DE CRIOCONCENTRACIÓ DE LA PLANTA PILOT

### 3.1. Proves preliminars amb aigua

L'objectiu d'aquests assaigs preliminars és determinar les condicions òptimes de treball de la instal·lació. Per provar el funcionament general de l'equip es posa en marxa fent circular aigua de la xarxa.

Durant els assaigs es fan servir les cinc plaques evaporadores i els sis tubs distribuïdors, com es mostra en la figura 3.7. Els tubs 1 i 6 només tenen una filera de forats per on es distribueix l'aigua, mentre que la resta de distribuïdors tenen dues fileres.

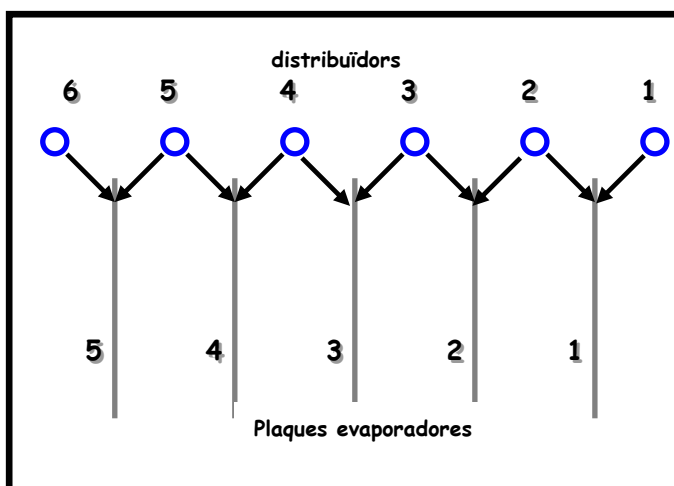


Figura 3.7. Esquema de les plaques evaporadores i els distribuïdors en funcionament durant els assaigs preliminars



S'utilitza un volum de 40 l d'aigua, suficients per a un bon funcionament de la bomba i per a un refredament adequat. Per ajustar el cabal que permeti formar una pel·lícula descendent uniforme s'utilitza la vàlvula de retorn del circuit hidràulic.

Aquests assaigs preliminars ens permeten determinar els canvis que cal fer en la instal·lació (apartat 3.2) i fixar els paràmetres de treball (apartat 3.4).

### 3.2. Millores en la instal·lació en els assaigs amb solucions de sucres

#### Tubs distribuïdors

S'han substituït els antics distribuïdors de PVC de 32 mm de diàmetre amb dues fileres de forats de 5 mm, separats 15 mm. Els nous conductes són de PVC, de 32 mm de diàmetre, amb forats de 2 mm de diàmetre, separats per 10 mm (fotografia 3.23). Es deixen els sis tubs inicials, dels quals només el número 5 té dues fileres de forats.

Amb els nous tubs la distribució del líquid sobre la placa és molt més uniforme (fotografia 3.24).

Fotografia 3.23. Comparació entre els forats dels tubs antics (dalt) i els nous (sota)



Fotografia 3.24. Detall de la sortida de la solució amb els nous tubs



### Dipòsit

El dipòsit antic, de boca estreta i incòmode per treballar, s'ha substituït per un dipòsit de plàstic de 50 l de volum, amb la boca ampla, fàcilment manejable, en el qual resulta molt senzill posar les mànegues d'aspiració, retorn i buidatge (fotografia 3.25).

### Mànegues

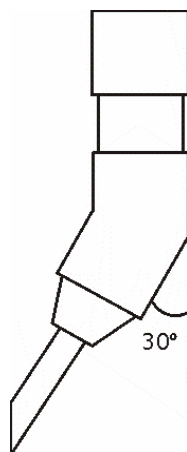
S'ha conservat la mànega d'aspiració de la bomba i s'ha canviat la mànega de la sortida de la vàlvula de retorn. Aquesta mànega és de tipus alimentari transparent i reforçada amb filferro, de 50 mm de diàmetre (fotografia 3.25).

També s'ha incorporat una peça que ajuda al buidatge de la unitat de congelació, per evitar la formació d'escuma en el dipòsit i una excessiva acumulació dins de la unitat de congelació (figura 3.8). És una peça formada per una rosca de 50 mm, un petit allargament del mateix diàmetre, un colze de 30 graus respecte a la vertical del mateix diàmetre i un estrenyiment fins a 20 mm de diàmetre, amb la punta del tub tallada obliquament a tall de deflector perquè la solució vagi a parar a la paret del dipòsit (figura 3.8).

Fotografia 3.25. Detall del nou dipòsit i les mànegues



Figura 3.8. Esquema i fotografia de detall de la peça de buidatge



### Aïllaments tèrmics

S'han aïllat les parets i el sostre de la màquina amb escuma de polietilè reticulat i cinta adhesiva aïllant Isocell, així com la porta i el frontal del calaix de recollida de gel. També

s'han aïllat els tubs components del circuit de refrigeració amb aïllament tubular de polietilè, per reduir la pèrdua d'energia tèrmica. El nou dipòsit també s'ha aïllat a tota la seva paret així com en la base. Com a tapa i per suportar els tubs dins del dipòsit, s'ha construït una tapa amb el mateix material aïllant que el de les parets, prou rígida per suportar els tubs.

Les característiques tèrmiques d'aquests materials es detallen a la taula 3.8.

Taula 3.8. Característiques tèrmiques dels materials aïllants (Melgarejo, 1995)

Material aïllant	Rang d'utilització (°C)	Conductivitat tèrmica (20°C, W / m·K)
Polietilè reticulat	-40 a +90	0,036
Polietilè tubular	-45 a +116	0,035
Cinta adhesiva Isocell	-40 a +105	0,038



Fotografia 3.26. Prototip del crioconcentrador utilitzat en els assaigs amb sucres

### Aplicació de silicona

Per garantir l'estanquitat de les juntes, s'ha aplicat silicona estàndard transparent resistent a l'aigua a les juntes de les soldadures de l'estructura interior de la unitat de congelació, així com a la petita finestra que incorpora la màquina, perquè no hi entri solució ni apareguin problemes de corrosió. També s'ha aplicat silicona a les juntes del col·lector distribuïdor.

### 3.3. Millores en la instal·lació en els assaigs amb suc de fruita

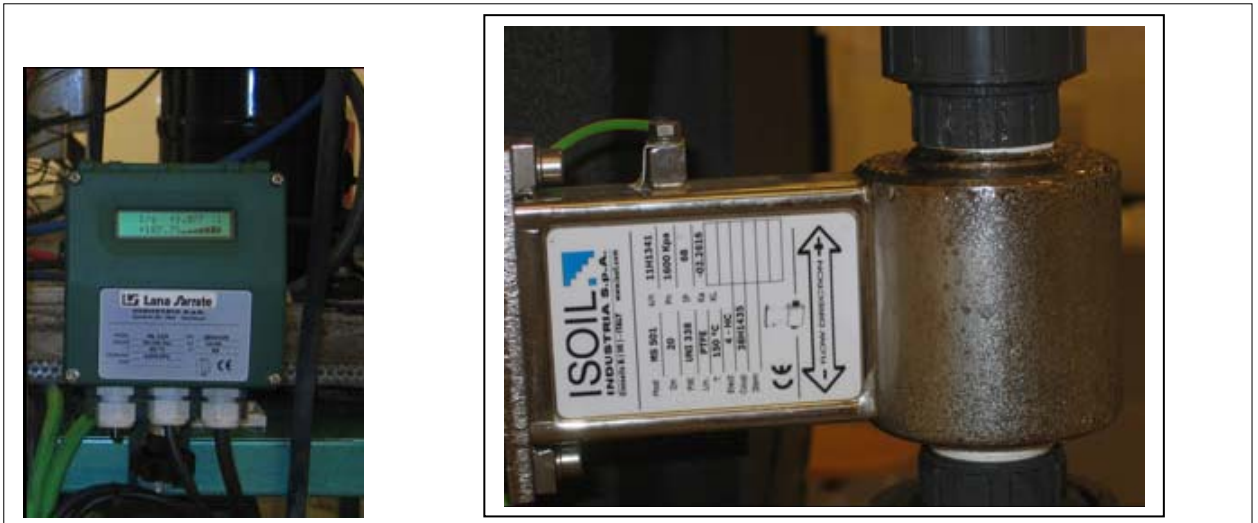
Canvi de refrigerant i compressor (comentat en els apartats 1.5 i 1.7).

### Altres millores

Aprofitant el desmuntatge de l'aparell a causa del trasllat de l'Escola i el canvi del compressor i del fluid frigorífic detallat en els apartats 1.5 i 1.7, es porta a terme la instal·lació dels aparells següents:

### Cabalímetre (fotografia 3.27)

S'instal·la en el conducte d'impulsió, a la sortida de la bomba, un cabalímetre per mesurar el cabal d'alimentació que arriba a les plaques. El cabalímetre instal·lat és del tipus electromagnètic, no invasiu, de la marca Isoil, model MS501 (Cinisello Balsamo (MI), Itàlia) construït amb acer inoxidable per a fluids de conductivitat superior a 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . El rang de medició és de 0,13-3,37 L/s i la precisió de  $\pm 0,4\%$ .



Fotografia 3.27. Esquerra: detall del convertidor i del sensor. Dreta: detall del cabalímetre electromagnètic

### Amperímetre i voltímetre (fotografia 3.28)

Per poder determinar la potència que estan absorbint els aparells, s'instal·la un amperímetre i voltímetre de classe 1-2, que va provist de transformadors en relació 100/5. L'amperímetre permet fer mesures a cada una de les fases R, S i T. El voltímetre dóna valor de les mesures del voltatge mitjançant un selector que permet seleccionar entre les fases RS, ST i TS i també mesures entre les fases i el neutre RN, SN i TN.



Fotografia 3.28. Quadre elèctric amb amperímetre i voltímetre

### 3.4. Establiment de les condicions de funcionament

#### Nombre de distribuïdors

Un cop aplicades les millores en la instal·lació, es torna als assaigs amb aigua per determinar les millors condicions de funcionament. En la posada en marxa de l'equip es va apreciar una pressió no uniforme en els tubs, així com un refredament una mica desigual. Després de diferents assaigs, es proposa no utilitzar les plaques 1 i 3 i deixar en funcionament les 2, 4 i 5 (figura 3.9).

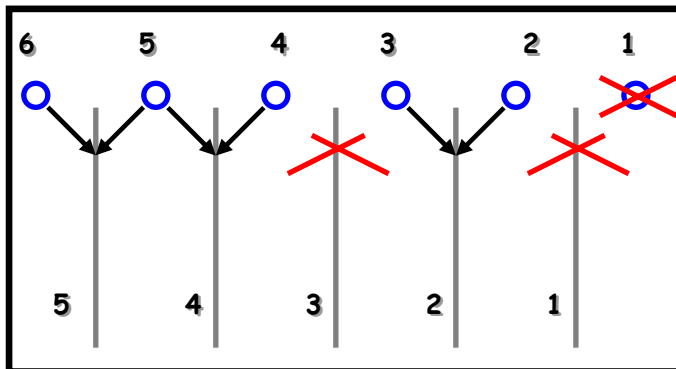


Figura 3.9. Disseny proposat per als assaigs de solucions de sucres i sucs

#### Temperatura d'evaporació

La temperatura de la solució en el procés de concentració depèn de la temperatura d'evaporació del refrigerant. La temperatura d'evaporació del refrigerant es pot variar obrint o tancant la vàlvula de desviament de descàrrega de l'evaporador. En obrir-la, la temperatura d'evaporació disminueix, i a l'inrevés.

En els assaigs preliminars amb aigua la temperatura d'evaporació òptima es va fixar en  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Evidentment, aquesta temperatura no serveix per als assaigs amb solucions de sucres i sucs, ja que, a mesura que la solució es concentra, el punt de congelació baixa i, per tant, ha de baixar la temperatura d'evaporació del refrigerant. Caldrà, doncs, anar controlant la temperatura d'evaporació i ajustar-la segons que convingui. Aquesta temperatura, que és una dada fonamental del procés, es troba recollida per a cada assaig en els annexos.

#### Duració dels assaigs

##### *Assaigs preliminars amb aigua*

Amb els assaigs preliminars amb aigua es va establir experimentalment un gruix òptim de 10 mm en un temps aproximat de 60-75 min. A partir d'aquest moment el gel no continuava creixent i per efecte de l'aigua es desfeia.

Teòricament, la duració de la concentració es pot establir en funció de l'anomenat *gruix crític* de la capa de gel formada. Per a cada temperatura d'evaporació, existeix un gruix crític de gel pel qual s'igualen la capacitat del compressor amb la capacitat d'eliminació de calor a través del gel. Per a una temperatura d'evaporació de  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  trobem el gruix crític a partir de l'expressió següent:

$$\delta_g = \frac{k_g \cdot A \cdot \Delta T}{P_T} \quad (3.1)$$

on

$\delta_g$  és el gruix crític de gel (m)

$k_g$  és la conductivitat tèrmica del gel (2,22 W/m°C)

$A$  és l'àrea de bescanvi tèrmic (m<sup>2</sup>)

$\Delta T$  és la diferència de temperatura solució-refrigerant (°C)

$P_T$  és el rendiment del compressor a la temperatura d'evaporació (W)

Amb els assaigs preliminars amb aigua la superfície de gel formada va ser de 2,48 m<sup>2</sup>. La temperatura d'evaporació és de -4 °C, amb un rendiment del compressor de 2.994 W.

Per tant, en aquestes condicions el gruix òptim que s'obté és de 7,4 mm, inferior a l'obtingut experimentalment.

### **Solucions de sucres**

En aquest cas també es pot determinar el gruix crític teòric. Ara cal tenir en compte que el gel format també conté soluts (sucres). Per tant, la conductivitat del gel format s'obté per la suma de la conductivitat de gel pur i la conductivitat del carbohidrat, segons les seves proporcions (Ibarz i Barbosa-Cánovas, 2005).

$$k_{gs} = \sum k_i \cdot X_i^v = (k_{HC} \cdot X_{HC}^v) + (k_g \cdot X_{gel}^v) \quad (3.2)$$

on:

$k_{gs}$  = conductivitat tèrmica gel amb soluts (W/m°C)

$k_g$  = conductivitat tèrmica gel pur (W/m°C)

$X^v$  = fracció volumètrica

HC = hidrat de carboni

Les conductivitats de l'hidrat de carboni i del gel pur es calculen mitjançant les següents expressions en funció de la temperatura (Choi i Okos, 1986):

$$k_{HC} = 0,20141 + 1,3874 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,3312 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (3.3)$$

$$k_g = 2,2196 - 6,2489 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,0154 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 \quad (3.4)$$

$T$  = temperatura (°C)

La fracció volumètrica es calcula per:

$$X_i^v = \frac{X_i^m / \rho_i}{\sum (X_i^m / \rho_i)} \quad (3.5)$$

on:

$\rho_i$  = densitat (kg/m<sup>3</sup>)

$X_i^m$  = fracció màsica

La densitat del gel i de l'hidrat de carboni també varia amb la temperatura (Choi i Okos, 1986):

$$\rho_g = 916,89 - 0,13071 \cdot T \quad (3.6)$$

$$\rho_{HC} = 1,5991 \cdot 10^3 - 0,31046 \cdot T \quad (3.7)$$

Amb tot el que s'ha exposat, es dedueix que el gruix crític de gel varia constantment i, per tant, el temps de concentració també. Per trobar el gruix crític i definir el temps de cada assaig necessitem dues dades: la concentració de soluts en el gel i la temperatura final del gel. És a dir, no es pot fixar *a priori* el temps, ja que cal haver fet l'assaig per tenir les dades bàsiques. Per aquest motiu es van utilitzar les dades de concentració estimades com

a límits, obtingudes en els assaigs en placa descendent amb solucions de sacarosa en règim laminar, realitzats per Flesland (1995a). A partir d'aquest treball es va suposar que com a màxim es podria arribar a una concentració de 40 °B i que la concentració de solut retingut en el gel estaria al voltant de 18 °B. La superfície útil de bescanvi és de 2,48 m<sup>2</sup>, la temperatura final del gel, -6°C, i la temperatura d'evaporació, de -10 °C. Per a aquesta temperatura d'evaporació el compressor utilitzat proporciona una potència de 2.310 W (taula 3.1).

En aquestes condicions, i segons les fórmules anteriors, els resultats obtinguts són:

$$\begin{aligned}
 k_{HC} &= 0,193 \text{ W/m}\cdot\text{°C} \\
 k_g &= 2,2 \text{ W/m}\cdot\text{°C} \\
 \rho_{HC} &= 1600,96 \text{ kg/m}^3 \\
 \rho_{gel} &= 917,67 \text{ kg/m}^3 \\
 X_{HC}^v &= 0,112 \\
 X_{gel}^v &= 0,893 \\
 K_{gs} &= 2,0371 \text{ W/m}\cdot\text{°C (gel format)}
 \end{aligned}$$

$$\delta_g = \frac{k_{gs} \cdot A \cdot \Delta T}{P_T} = \frac{2,0371 \cdot 2,48 \cdot 4}{2310} = 0,00875 \text{ m} = 8,75 \text{ mm}$$

Quan es van iniciar els assaigs amb solucions de sucres es va comprovar que el gruix màxim que es formava es trobava al voltant de 10 mm i que es necessitava un temps d'entre 75 i 90 minuts. Per aquest motiu es va decidir adoptar un temps de 90 minuts com a temps d'operació per homogeneïtzar els assaigs.

### 3.5. Protocol dels assaigs amb solucions de glucosa, fructosa i sacarosa

El protocol ha estat definit per assegurar una homogeneïtat en els assaigs i, per tant, en els resultats obtinguts, amb l'objectiu que siguin comparables i poder tenir unes conclusions.

#### Preparació de la solució

- Els assaigs amb sucres s'iniciaran a la mateixa concentració. En cada etapa de concentració s'utilitzarà la mateixa quantitat de fluid i s'iniciarà a la concentració amb què va finalitzar la darrera etapa.
- Fixem la concentració inicial que desitgem. Prepararem la solució (p/v) pesant la quantitat de sucre i afegint-la a l'aigua, fins a aconseguir una dissolució total.
- Comprovem la concentració (°Brix) amb el refractòmetre.

#### Posada en marxa

- Obrim les vàlvules del circuit hidràulic que alimenten el col·lector.
- Encebem la bomba amb la solució amb què treballarem.
- Col·loquem mànegues d'aspiració i bypass dintre del dipòsit.
- Controlem la pressió inicial del refrigerant i la temperatura inicial de la solució i del refrigerant.
- Enguegem el circuit de fred perquè el xoc tèrmic afavoreixi el refredament de la solució (5 min abans que la bomba).
- Enguegem la bomba perquè circuli el fluid.

### Seguiment de l'assaig (figura 3.10)

- La durada de cada etapa de concentració es manté constant.
- A intervals de 10 minuts es controlen i s'anoten els valors dels paràmetres següents:
  - Temperatura de la solució en el dipòsit.
  - Temperatura d'evaporació del refrigerant.
  - Pressió de descàrrega del refrigerant en el dispositiu manomètric situat a la línia de baixa pressió del sistema frigorífic.
- Per al mesurament de les diferents temperatures s'ha utilitzat una sonda de superfície superràpida (3 segons), en angle de 90°, amb ressort de banda termoparell, utilitzada per mesurar les temperatures dels fluids i també per a superfícies rugoses, i amb un rang de mesura de -60 °C a 300 °C. Aquest instrument està protegit dins d'una caixa estanca de plàstic. Es fa amb un termòmetre digital amb sonda de tipus K, resolució 0,1 °C.
- El cabal de solució es controla mitjançant la vàlvula de bypass.

CICLE DE CONCENTRACIÓ

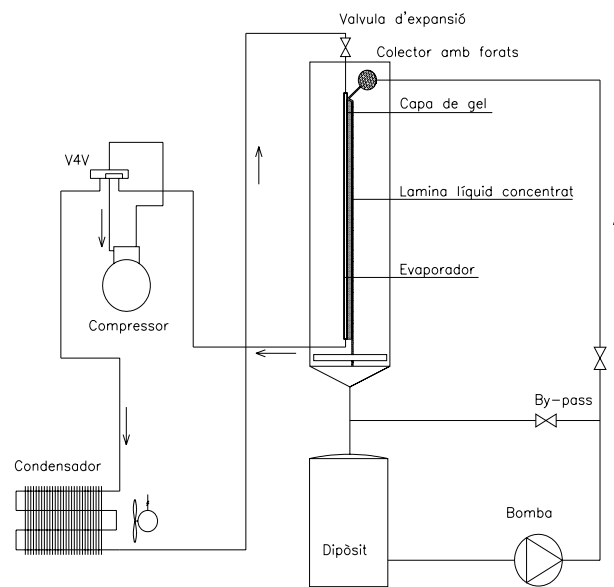


Figura 3.10. Esquema del funcionament del cicle de concentració (Auleda, 2008)

### Desglaç i recollida del gel (figura 3.11)

Quan la placa hagi assolit un gruix suficient de gel s'inicia el desglaç. L'interruptor de desglaç posarà en marxa una inversió del cicle tèrmic, que farà que les plaques evaporadores escalfin en lloc de refredar, per facilitar la separació del gel de les plaques. Forçarem la caiguda del gel de les plaques mecànicament amb l'ajut d'un ganivet i posteriorment recollirem el gel tan ràpidament com sigui possible en uns contenidors. Aquest gel el pesarem i després el desfarem amb aplicació de calor.

A continuació es farà la mesura del grau de concentració tant de la solució com del gel en el refractòmetre.



## CICLE PER DESPENDRE EL GEL

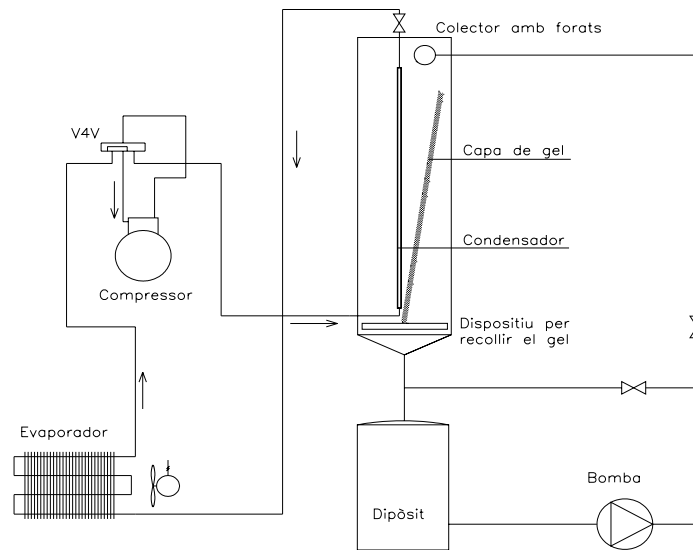


Figura 3.11. Esquema de funcionament del cicle de desglaç (Auleda, 2008)

### Neteja

La neteja de l'equip es fa fent passar aigua calenta per tot el circuit hidràulic durant 20 minuts per evitar incrustacions dels sucres a tubs i mànegues. La neteja es farà un cop acabats els assaigs.

### Tractament de la solució concentrada

Un cop acabat l'assaig, s'homogeneïtza la solució concentrada obtinguda. Se'n treu una mostra i es mesura la seva concentració per refractometria a temperatura ambient.

La solució concentrada s'emmagatzema en cambra frigorífica a una temperatura de  $\pm 2$  °C, fins a l'assaig següent.

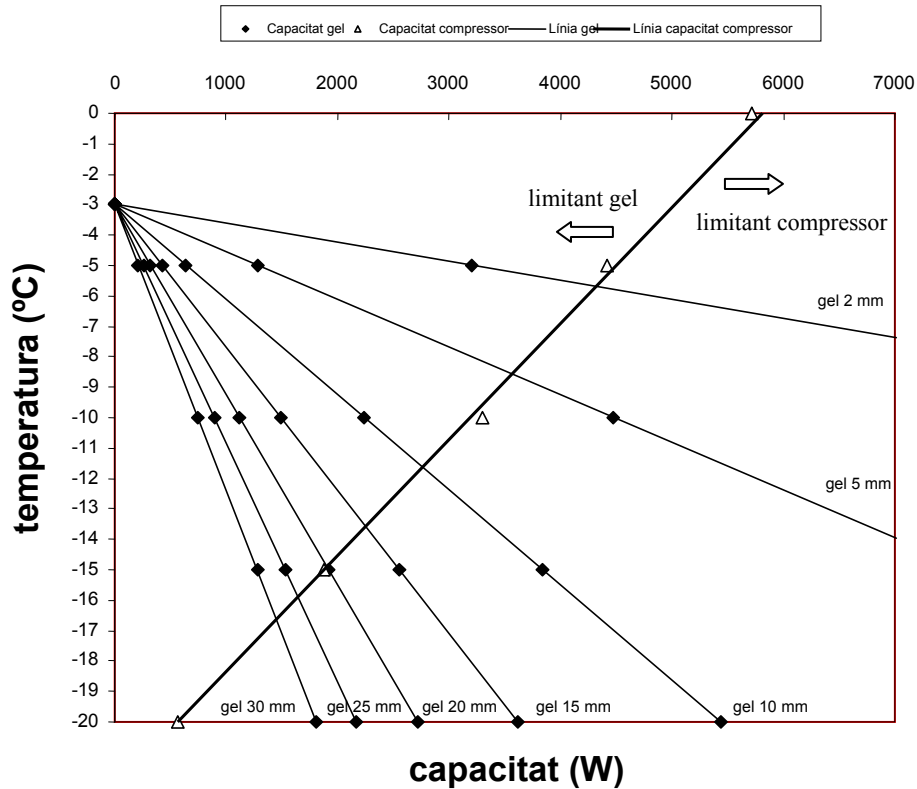
### 3.6. Assaigs amb sucres

En els assaigs amb sucres es va observar al principi formació de gran quantitat d'escuma, la qual cosa dificultava el moviment i la distribució del fluid, el contacte amb les plaques i una correcta transmissió de calor, i dificultava a més l'ús de l'equip de crioconcentració. Per aquest motiu es va decidir no limitar la durada de les etapes de concentració a l'obtenció d'un gruix determinat, encara que a costa de perdre eficiència energètica.

S'estableix un interval d'espessors òptims de gel, analitzant la capacitat de l'equip amb el nou compressor segons la temperatura d'evaporació i la capacitat de transmissió de calor del gel. Els punts de funcionament òptim es produeixen en la intersecció de la línia de capacitat de l'equip amb les línies de transmissió de calor de gel segons el seu gruix. Com s'observa a la figura 3.12, per al rang de temperatures d'evaporació de l'equip durant els assaigs, entre -12 °C i -20 °C, els gruixos òptims de gel a la placa oscil·len entre 10 i 30 mm, que coincideixen amb els valors mitjans mesurats. Per tot el que s'ha indicat anteriorment,

la durada dels assaigs es va condicionar al manteniment d'un cabal amb variacions limitades a l'interval  $1,0 \pm 0,2$  L/s, suficient per garantir un bon contacte entre placa i fluid per concentrar.

Figura 3.12. Punts òptims de funcionament de l'equip en els assaigs amb suc



Finalment, les etapes de concentració van ser tres per als suc i quatre per al fluid de simulació, i dins de cada una de les etapes es van fer mesuraments constants de concentració, temperatura i cabal del fluid. També es fan lectures de tensió i intensitat absorbida per al conjunt de l'equip. Al final de cada etapa es quantifica el pes de gel separat i el contingut en sòlids solubles, tant del suc com del gel separat. A diferència dels assaigs amb les solucions de sucres, on la concentració de la fase líquida es va mesurar a l'inici i final dels assaigs, en els suc es van fer mesures de la concentració en diferents instants de temps, dins de cada etapa de concentració.

## 4. PARÀMETRES ANALITZATS

### 4.1. Impuresa relativa del gel

S'entén per *impuresa del gel* els sòlids solubles (mesurats en °Brix) procedents de la solució que queden retinguts en el gel i que, per tant, li resten puresa. Es defineix la proporció d'impuresa relativa del gel com la relació entre la concentració del gel i la concentració final de la solució en cada assaig:

$$\text{Ràtio d'impuresa (\%)} = \frac{C_g}{C_f} - 100 \quad (3.8)$$

Aquest paràmetre és similar al definit per diferents autors (Flesland, 1995a; Chen, 2000; Rane, 2005) com a coeficient de distribució efectiva mitjana ( $K$ ), que és la ràtio entre les fraccions massiques de solut en el gel i en solució.

### 4.2. Eficiència de la concentració

L'eficiència de cada assaig de concentració es refereix a quant augmenta la concentració de la solució, en relació amb la quantitat de sucre que queda retinguda en el gel. Com menys sucre retingui el gel format, en general, més haurà pogut concentrar-se la solució. L'eficiència es calcula segons l'expressió:

$$\text{Eficiència (\%)} = \frac{C_f - C_g}{C_f} - 100 \quad (3.9)$$

on  $C_f$  és la concentració de sòlids solubles en la solució i  $C_g$  és la concentració en el gel al final de cada experiment.

### 4.3. Eficiència de producció de gel

Es defineix l'eficiència de producció de gel com la relació entre els kg de gel formats a partir de la solució (kg reals) i els kg que s'haurien de formar en les mateixes condicions amb aigua (kg teòrics):

$$\text{Eficiència producció gel (\%)} = \frac{\text{kg gel format amb la solució}}{\text{kg gel format amb aigua}} - 100 \quad (3.10)$$

El càlcul dels kg teòrics de gel que podrien formar-se es determina tenint en compte que en el temps que dura l'assaig, la potència del compressor ha de permetre el pas de l'aigua a gel, segons l'expressió (Heredia i Mendía, 2004):

$$\text{kg teòrics de gel} = \frac{P_T \cdot n \cdot t}{N \Delta h_f \cdot 10^3} \quad (3.11)$$

on  $P_T$  és la potència tèrmica del compressor a la temperatura d'evaporació de l'assaig en W,  $n$  és el nombre de cares utilitzades que reben solució,  $t$  és el temps que dura l'assaig en segons,  $N$  és el nombre total de cares, dues cares per a cada placa en funcionament, i  $\Delta h_f$  és la calor latent de congelació de l'aigua (= 335 kJ/kg). S'han d'introduir els factors  $n$  i  $N$ , ja que, segons el nombre de plaques utilitzades, la potència que dóna cada cara varia. Com menys plaques en funcionament, més potència dóna cada cara.

#### 4.4. Velocitat mitjana de formació de gel

La velocitat mitjana de formació de gel es defineix com l'espessor de gel pur formada durant cada experiment, dividida per la durada del mateix experiment. Després de cada assaig el gel format es recull, es pesa i se'n determina la concentració segons es descriu a l'apartat 3.4. Aquesta velocitat mitjana es calcula per l'expressió següent:

$$\overline{V}_g = \frac{M \cdot (1 - C_g)}{A \cdot t \cdot \rho_g} \quad (3.12)$$

$\overline{V}_g$ : velocitat mitjana de formació de gel (m/s)

$M$ : massa de gel (kg)

$C_g$ : concentració de soluts en el gel al final de cada assaig (°Brix)

$A$ : àrea de la placa coberta pel gel (m<sup>2</sup>)

$t$ : temps de formació del gel (s)

$\rho_g$ : densitat del gel pur (kg/m<sup>3</sup>)

El temps de creixement de gel és el temps estimat entre la nucleació i el final de l'assaig, ja que durant cada experiment l'interval inicial fins a nucleació és de refredament de la solució.

#### 4.5. Productivitat de gel

D'acord amb Flesland (1995a), en aquest tipus d'equips interessa conèixer la producció de gel per unitat de superfície d'intercanvi. En els assaigs realitzats s'ha determinat la productivitat de gel ( $\overline{m}_u$ ) mitjançant l'expressió següent:

$$\overline{m}_u = \frac{M}{A \cdot t} \quad (3.13)$$

on  $\overline{m}_u$  és la productivitat de gel per unitat de superfície i temps (g/m<sup>2</sup> s),  $M$  és la massa de gel neta en grams,  $A$  és l'àrea efectiva d'intercanvi en m<sup>2</sup> i  $t$  és el temps de formació del gel en segons.

#### 4.6. Consum energètic unitari

##### *Solucions de sucres*

El consum energètic de la instal·lació és determinat pels tres elements elèctrics de l'equip, que són el compressor, el condensador i la bomba. El total de potència consumida pels tres elements és de 2,29 kW, com es veu a la taula 3.9. És un consum força reduït tractant-se d'una instal·lació semiindustrial.

Taula 3.9. Potència instal·lada dels components bàsics

Compressor kW	1,38
Condensador kW	0,16
Bomba kW	0,75
Total kW	2,29

Amb les dades del temps d'assaig total per a cada sucre i l'increment de concentració assolit en aquest temps, es pot trobar l'eficàcia energètica: és a dir, el consum en kWh per concentrar 1 °B la solució de cada sucre.

### Sucs

A partir de les dades obtingudes en les mesures d'intensitat i tensió elèctrica durant els assaigs de crioconcentració, i tenint en compte les dades elèctriques proporcionades pels fabricants dels components de l'equip, s'ha calculat el consum energètic mitjà per incrementar una unitat de concentració els fluids tractats. Es representa per  $W_u$ , s'expressa en kWh/°B i s'ha calculat per l'expressió següent:

$$W_u = \frac{\sqrt{3} \cdot U \cdot I \cdot \cos \varphi \cdot t}{C_f - C_a} \quad (3.14)$$

on  $U$  és el valor eficaç de la tensió composta en volts (V),  $I$  és el valor eficaç de la intensitat en amperes (A),  $\cos \varphi$  és el factor de potència,  $t$  és el temps total del procés de concentració en hores,  $C_f$  i  $C_a$  són les concentracions final i inicial del procés en °Brix.

### 4.7. Estimació del cabal de funcionament

Per fer una estimació del cabal volumètric en els assaigs amb solucions de sucres, s'ha mesurat el temps en segons que es tarda a omplir un vas de precipitats de 75 ml amb la solució que surt per quatre forats d'un tub distribuïdor en funcionament qualsevol. Aquest resultat es multiplica, ja que són 74 forats per fila, i la solució surt sempre per més d'1 fila.

$$Q = \frac{75 \text{ml}}{t \cdot 4 \text{forats}} \cdot \frac{1 \text{l}}{1000 \text{ml}} \cdot \frac{74 \text{forats} \cdot N \text{files}}{1 \text{fila}} = \frac{1,3875 \cdot N}{t} \left( \frac{\text{L}}{\text{s}} \right) \quad (3.15)$$

on:

$Q$  és el cabal volumètric (L/s)

$t$  és el temps en segons (s)

$N$  és el nombre de fileres utilitzades

Els mesuraments s'han realitzat amb tres tubs distribuïdors en funcionament i la vàlvula de retorn mig oberta, que són les condicions de la majoria dels assaigs. Però el càlcul pot realitzar-se en qualsevol altra condició.

#### 4.8. Règim hidràulic del fluid sobre la placa

El tipus de règim que apareix en una placa vertical amb flux descendent de fluids newtonians és determinat pel nombre de Reynolds. En règim laminar la expressió és (Perry, 2001):

$$Re = \frac{4 \cdot \Gamma}{\mu} \quad (3.16)$$

on:

$\Gamma$ : flux màssic per unitat d'amplada de la placa ( $\text{kg} / \text{m} \cdot \text{s}$ )

$\mu$ : la viscositat dinàmica ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )

El flux és laminar si  $Re < 1.200$ , i per sobre de 25 es veuen onades (Geankoplis, 2003).

El flux màssic es pot calcular a partir del cabal volúmic ( $Q$ ) mitjançant l'expressió següent (Geankoplis, 2003):

$$\Gamma = \frac{Q \cdot \rho_l}{a_p} \quad (3.17)$$

on:

$\Gamma$ : flux màssic per unitat d'amplada de la placa ( $\text{kg} / \text{m} \cdot \text{s}$ )

$Q$ : cabal volumètric ( $\text{m}^3/\text{s}$ )

$\rho_l$ : densitat del líquid ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$a_p$ : amplada de la placa (m)

## IV. RESULTATS I DISCUSSIÓ

### 1. CARACTERITZACIÓ DE LES SOLUCIONS

#### 1.1. Concentració (°Brix)

Els graus Brix mesuren la quantitat de sòlids solubles presents en una dissolució, expressats en percentatge de sacarosa. Els resultats obtinguts en °Brix de les concentracions de les solucions de glucosa, fructosa i sacarosa s'expressen a continuació, a la taula 4.1. Les proves s'han realitzat per triplicat. Aquí es mostra la mitjana aritmètica del total dels valors.

Taula 4.1. Graus Brix de glucosa, fructosa i sacarosa a  $20 \pm 0,2$  °C.

CONCENTRACIÓ (P/P)	GLUCOSA ° BRIX	FRUCTOSA ° BRIX	SACAROSA ° BRIX
5 %	5,1	5,1	5,0
10 %	10,0	10,0	10,0
15 %	14,9	14,8	15,0
20 %	19,9	19,8	20,0
25 %	24,9	24,6	25,0
30 %	29,9	29,6	30,0
35 %	34,6	34,4	35,0
40 %	39,5	39,2	40,0

Els resultats obtinguts posen en evidència que el refractòmetre utilitzat (com tots els refractòmetres) està calibrat per a la sacarosa, ja que per a aquest sucre es dona la relació de que un 1 % p/p de concentració és equivalent exactament a 1 °B. Segons la bibliografia, per a la resta de sucres es pren la mesura directa del refractòmetre, com per a la sacarosa, sense tenir en compte les possibles diferències.

S'ha pogut comprovar que per a la fructosa i la glucosa existeixen variacions en la lectura dels graus Brix, que en general es van eixamplant amb la concentració i que són més grans per a la fructosa. Malgrat tot, es comprova que les diferències són prou petites i no s'han tingut en compte aquestes variacions en els assaigs; es considera que es pot acceptar per a qualsevol dels tres sucres la relació 1 % p/p = 1 °B.

#### 1.2. - Viscositat

La viscositat és una de les propietats que més influeixen en el flux de les solucions sobre les parets de les plaques congelants. S'ha obtingut que les solucions aquoses de glucosa, fructosa i sacarosa presenten un comportament de fluids newtonians, i s'ha observat que la viscositat de les solucions augmenta amb el contingut en sòlids solubles i la disminució de la temperatura. Per a cada una de les concentracions assajades, la variació de la viscositat amb la temperatura s'ajusta a equacions del tipus Arrhenius. A la taula 4.2 es mostren els valors dels paràmetres d'aquesta equació per als tres sucres i els diferents continguts en sòlids solubles assajats.

Taula 4.2. Paràmetres de l'equació d'Arrhenius per a les solucions de sucres\*

$$\text{Equació tipus del model Arrhenius: } \mu = K_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

Sucre	C(°Brix)	$K_0$ (mPa · s)	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	Interval temperatura (°C)
Glucosa	5,1	0,171	10,33	0,9976	-0,3 a 22,5
	10,0	0,231	9,81	0,9788	-0,8 a 22,5
	19,9	0,234	10,13	0,9509	-2,0 a 22,5
	29,9	0,064	13,85	0,9932	-2,2 a 22,5
	39,5	0,027	16,67	0,9999	-1,9 a 22,5
Fructosa	5,1	0,194	9,92	0,9402	-0,3 a 20,0
	10,0	0,064	12,92	0,9040	-0,9 a 20,0
	19,8	0,110	11,94	0,9342	-1,0 a 20,0
	29,6	0,267	10,36	0,9692	-1,0 a 20,0
	39,2	0,058	14,76	0,9855	-0,5 a 20,0
Sacarosa	5,0	0,148	10,64	0,9088	-0,0 a 20,0
	10,0	0,481	8,43	0,9554	-0,2 a 20,0
	20,0	0,024	15,73	0,9231	-1,3 a 20,0
	30,0	0,034	15,52	0,9729	-2,3 a 20,0
	40,0	0,069	14,68	0,9924	-2,6 a 20,0

(\*) Unitats:  $\mu$  en mPa · s,  $T$  en °K, i  $E_a$  en kJ/mol

Per a una mateixa temperatura i concentració, la viscositat decreix en el següent ordre de soluts: sacarosa, glucosa i fructosa. Aquest mateix ordre ha estat esmentat per Telis (2007).

### 1.3.- Punt de congelació / Depressió punt de congelació

#### Punts de congelació en solucions aquoses de sucres

Les solucions aquoses de glucosa, fructosa i sacarosa han presentat un descens en el seu punt de congelació, que depèn del seu contingut en sucre. A la taula 4.3 es mostren els resultats obtinguts, així com els descrits per Lide (1995).

Taula 4.3. Punts de congelació experimentals i bibliogràfics (Lide, 1995)

(°Brix)	Glucosa		Fructosa		Sacarosa	
	Exp	Handb	Exp	Handb	Exp	Handb
5	-0,5	-0,549	-0,4	-0,544	-0,2	-0,291
10	-1,1	-1,167	-1,3	-1,158	-0,5	-0,625
20	-3,1	-2,696	-2,7	-2,64	-1,4	-1,465
30	-5,3	-4,794	-5,4	-4,59	-3,2	-2,644
40	-9,3	Nd	-9,6	Nd	-5,2	-4,452

S'observa que a baixes concentracions (fins a 20 °Brix) les diferències són més petites que a concentracions superiors. D'altra banda, tot i el mateix pes molecular de la glucosa i la fructosa, presenten diferències en quant a punts de congelació, sobre tot en solucions concentrades.



Aquestes diferències es poden explicar per dos motius:

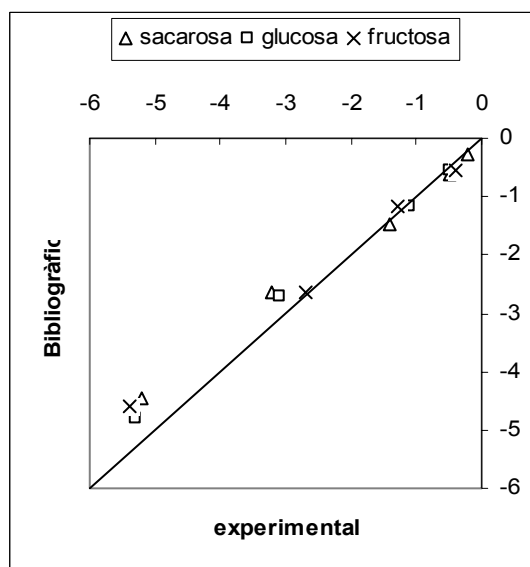
- Les dades bibliogràfiques (Lide, 1995) estan calculades segons la teoria termodinàmica vàlida per a solucions ideals diluïdes, segons l'expressió següent.

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\lambda_f (T_{fp} - T_{fpo})}{R T_{fp} T_{fpo}} \quad (4.1)$$

- Les solucions de sucres no són ideals, ja que doncs existeix una certa quantitat d'aigua no congelable (aigua lligada a les molècules de sucres, no disponible per congelar), que varia segons el tipus de solut, la temperatura i la concentració.

A la figura 4.1 que s'adjunta es representen els resultats de la taula 4.3.

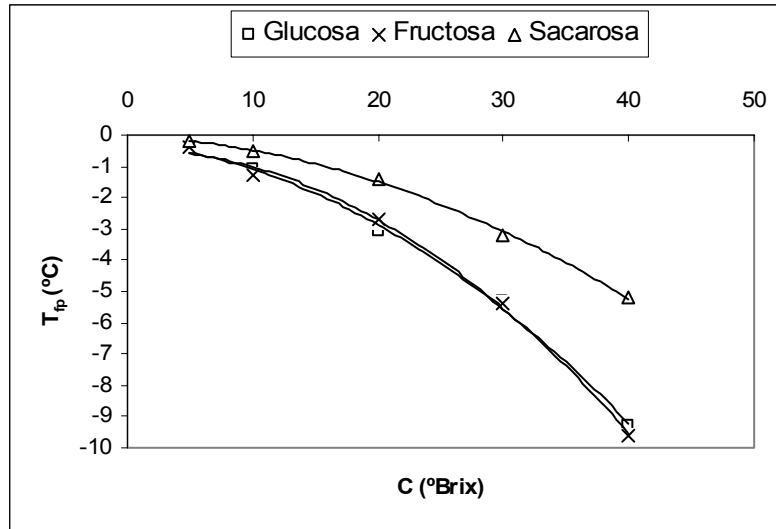
**Figura 4.1.** Comparativa Comparació de dades de la temperatura de congelació experimentals i bibliogràfiques



Per avaluar la qualitat de les dades experimentals s'ha fet la prova t d'Student de comparació de dades aparellades per contrastar la hipòtesi de que la mitjana de les diferències no és diferent de 0. En tots els casos no es pot rebutjar la hipòtesi de que la mitjana de les diferències de valors sigui significativament diferent de 0.

A la figura 4.2. es pot observar l'evolució del punt de congelació de les solucions de sucres amb la seva concentració. El millor ajust s'obté amb funcions polinòmiques. Diferents autors (Chen, C. S. 1986; Qin, 2006) han aportat resultats similars. A la figura esmentada es pot veure que, per al cas de la sacarosa, aquest descens és molt menor que per als altres dos sucres, que amb prou feines presenten una variació significativa entre si.

Figura 4.2. Dades experimentals del punt de congelació de solucions de glucosa, fructosa i sacarosa



Això succeeix perquè la temperatura de congelació d'una dissolució queda afectada sobretot per la presència de soluts de baix pes molecular, ja que, per un pes determinat, la fracció molar d'aquests compostos és més alta que la fracció molar d'un solut d'un elevat pes molecular. D'aquesta manera, en les dissolucions de glucosa i fructosa, el punt de congelació és molt més baix que el punt de congelació d'una solució de sacarosa amb el mateix percentatge de sòlids en pes.

Equacions obtingudes per a l'estimació del punt de congelació dels sucres entre 5 i 40 °B:

$$\begin{array}{lll} \text{Sacarosa} & T_{fp} = -0,0028 C^2 - 0,0168 C - 0,033 & R^2 = 0,999 \\ \text{Fructosa} & T_{fp} = -0,0057 C^2 - 0,0005 C - 0,4519 & R^2 = 0,999 \\ \text{Glucosa} & T_{fp} = -0,0046 C^2 - 0,0389 C - 0,2443 & R^2 = 0,999 \end{array}$$

$T_{fp}$ : punt de congelació (°C)

C: concentració (°B)

#### Punts de congelació en sucres

A la taula 4.4 es recullen les dades obtingudes del punt de congelació de diferents sucres segons la seva concentració.

Taula 4.4. Punts de congelació de sucres de poma, pera, préssec i taronja segons la concentració

°Brix	Poma	°Brix	Pera	°Brix	Préssec	°Brix	Taronja
11		9,4	-1,1	10,3	-1	10,1	-1,2
16,1	-2,2	16,1	-2,1	14,8	-1,7	15	-2,1
20,28	-2,9	20,2	-2,9	19,1	-2,2	19,2	-2,8
24,93	-3,7	24,8	-4,4	24,7	-3,3	24,6	-3,7
28,87	-4,8	29,27	-5,1	29,9	-4,3	29,8	-5,1
35,26	-6,9	34,7	-7	36,1	-6	35,4	-7
39,87	-8,6	42	-10	39,1	-7,6	40,5	-9,1
44,94	-11,4	46,3	-12,8	44,9	-11	46,2	-14,1

Els resultats obtinguts s'han ajustat als models de Miles (1983), en funció del contingut d'aigua de la mostra, i al de Riedel (1951) per a fruites i sucs, en funció del contingut en sòlids solubles, vàlid entre 0 i 0,50.

$$T_{fp} = \frac{-A \cdot (1 - X_w)}{B \cdot (1 - X_w) - 1} \quad \text{Miles (1983)} \quad (4.2)$$

$$\Delta T_{fp} = 10 \cdot X_s + 50 \cdot X_s^3 \quad \text{Riedel (1951)} \quad (4.3)$$

On

$T_{fp}$ : punt de congelació (°C)

$\Delta T_{fp}$ : depressió del punt de congelació (°C)

$X_w$ : fracció massica d'aigua  $\sim (1 - (°B/100))$

$X_s$ : sòlids solubles (kg/kg solució)  $\sim (°B/100)$

Com sigui que amb el model de Riedel s'obtenen diferències significatives, es proposen els coeficients  $A_R$  i  $B_R$  (en lloc de 10 i 50), que s'indiquen en la taula 4.5 que hi ha a continuació.

Taula 4.5. Coeficients A i B model Miles (1983) i  $A_R$  i  $B_R$  model Riedel (1951)

		Poma	Pera	Préssec	Taronja
Miles (1983)	A	-10,32	-11,29	-8,10	-8,91
	B	1,32	1,27	1,50	1,51
	R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,99	0,99
Riedel (1951)	$A_R$	10,88	11,98	7,81	9,05
	$B_R$	70,17	71,28	78,74	89,92
	R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,99	0,99

Chen (1986) proposa l'expressió matemàtica següent per determinar la depressió del punt de congelació (FPD) d'aliments líquids:

$$\Delta T_{fp} = K_s \cdot X_s / (1 - X_s - bX_s) \cdot M_s \quad (4.4)$$

$X_s$ : sòlids solubles (kg/kg solució)

$K_s = 1000 \cdot K_f$ , on  $K_f$  es la constant crisocòpica del disolvent (per l'aigua  $K_f = 1,86$  kg °C/mol)

$b$ : quantitat d'aigua lligada per unitat de sòlids

$M_s$ : pes molecular efectiu (g/mol)

Utilitzant els resultats experimentals és possible determinar el valor de  $b$  i  $M_s$  de l'a expressió de Chen per a cada suc assajat:

	Poma	Pera	Taronja	Préssec
$b$	0,28	0,37	0,48	0,45
$M_s$	175,5	175,7	186,5	226

El pes molecular efectiu ( $M_s$ ) per a la poma, pera es troba al voltant dels 180, que correspon als sucres simples (glucosa i fructosa), ja que aquests són els components majoritaris d'aquests sucs (apartat 1.6). En el suc de préssec el major contingut en sacarosa en la seva composició fa augmentar el pes molecular efectiu.

#### 1.4. Densitat.

La densitat és una altra de les variables que influeixen en el procés de crioconcentració, ja que, com major és la densitat d'una solució, major és la dificultat de dur a terme el procés. Com a mesura que avança el procés de crioconcentració, el contingut en sòlids solubles augmenta, la seva densitat també augmenta, i a més, el punt de congelació serà menor.

##### Densitat en solucions de sucres

A les taules 4.6, 4.7 i 4.8 es presenten els resultats obtinguts de les densitats de les solucions de glucosa, fructosa i sacarosa, a diferents concentracions i temperatures. Aquests són els valors mitjans obtinguts de les tres repeticions que es van realitzar de la densitat.

**Taula 4.6.** Densitat en kg/m<sup>3</sup> de les solucions de **glucosa** a diferents concentracions i temperatures de 22,5 °C, 10 °C, 3 °C i 0 °C > T > -2,2 °C

CONCENTRACIÓ Glucosa (° BRIX)	DENSITAT			
	22,5 ± 0,2 °C	10 ± 0,2 °C	3 ± 0,2 °C	< 0 °C
5,1	1.021	1.023	1.023	1.023 (-0,3°)
10,0	1.041	1.043	1.043	1.044 (-0,8°)
19,9	1.081	1.084	1.086	1.086 (-1,9°)
29,9	1.127	1.131	1.134	1.134 (-2,0°)
39,5	1.175	1.180	1.182	1.183 (-2,2°)

**Taula 4.7.** Densitat en kg/m<sup>3</sup> de les solucions de **fructosa** a diferents concentracions i temperatures de 20 °C, 10 °C, 2 °C i 0 °C > T > -2,2 °C

CONCENTRACIÓ Fructosa (° BRIX)	DENSITAT			
	20 ± 0,2 °C	10 ± 0,2 °C	2 ± 0,2 °C	< 0 °C
5,1	1.019	1.020	1.020	1.021/-0,3 °C
10,0	1.040	1.041	1.042	1.043/-0,9 °C
19,8	1.083	1.086	1.087	1.087/-2,2 °C
29,6	1.131	1.134	1.137	1.138/-1,4 °C
39,2	1.176	1.180	1.185	1.187/-1 °C

**Taula 4.8.** Densitat en kg/m<sup>3</sup> de les solucions de **sacarosa** a diferents concentracions i temperatures de 20 °C, 10 °C, 3 °C i 0 °C > T > -2,6 °C..

CONCENTRACIÓ Sacarosa (° BRIX)	DENSITAT (g/cm <sup>3</sup> )			
	20 ± 0,2 °C	10 ± 0,2 °C	3 ± 0,2 °C	< 0°
5,0	1.018	1.020	1.021	1.021/0 °C
10,0	1.038	1.040	1.041	1.041/-0,2 °C
20,0	1.083	1.085	1.086	1.086/-1,3 °C
30,0	1.130	1.133	1.135	1.135/-2,3 °C
40,0	1.179	1.181	1.184	1.184/-2,6 °C

Els resultats experimentals obtinguts de la densitat a diferents temperatures i concentracions s'han ajustat a una equació en la qual la densitat varia linealment amb la temperatura i de forma quadràtica respecte a la concentració, amb la qual cosa resulta una equació del tipus:

$$\rho = a + bT + cC + dC^2 \quad (4.5)$$

en la que  $\rho$  és la densitat en  $\text{kg/m}^3$ ,  $T$  la temperatura en  $^{\circ}\text{C}$  i  $C$  el contingut en sòlids solubles en  $^{\circ}\text{Brix}$ . Per a les solucions aquoses dels tres sucres estudiats, els valors dels paràmetres de l'equació 5 es mostren a la taula 4.9. Els valors dels diferents paràmetres són similars als obtinguts per a sucres de poma i pera (Aguado, 1988; Ibarz, 1989a), cosa que es podia esperar, ja que aquests sucres són clarificats i despectinitzats i els seus components majoritaris són glucosa, fructosa i sacarosa.

Taula 4.9. Paràmetres equació 4.5 per a solucions de sucres\*

Sucre	$a$	$b$	$c$	$d \cdot 10^2$	Interval temperatura
Glucosa	1.005,4	- 0,217	3,67	2,01	-2,2 a 22,5
Fructosa	999,8	- 0,251	4,25	1,17	-2,2 a 20,0
Sacarosa	1.000,4	- 0,191	4,05	1,33	-2,6 a 20,5

(\*) Unitats:  $\rho$  en  $\text{kg/m}^3$ ,  $T$  en  $^{\circ}\text{C}$ , i  $C$  en  $^{\circ}\text{Brix}$

### Densitats en sucres

S'han mesurat les densitats dels sucres a diferents concentracions, a una temperatura de  $24 \pm 0,5$   $^{\circ}\text{C}$ , segons es recull a la taula 4.10.

Taula 4.10. Densitat en  $\text{kg/m}^3$  dels sucres a diferents concentracions i temperatura de  $24$   $^{\circ}\text{C} \pm 0,5$   $^{\circ}\text{C}$

$^{\circ}\text{Brix}$	Poma	$^{\circ}\text{Brix}$	Pera	$^{\circ}\text{Brix}$	Préssec	$^{\circ}\text{Brix}$	Taronja
10,5	1.041	9,9	1.037	10	1.040	10,2	1.038
20	1.082	19,4	1.077	19,7	1.082,5	19,6	1.081
29,3	1.128	29,1	1.125	29	1.128	29,5	1.127
41,7	1.191	41,1	1.189	40,4	1.195	39,5	1.176

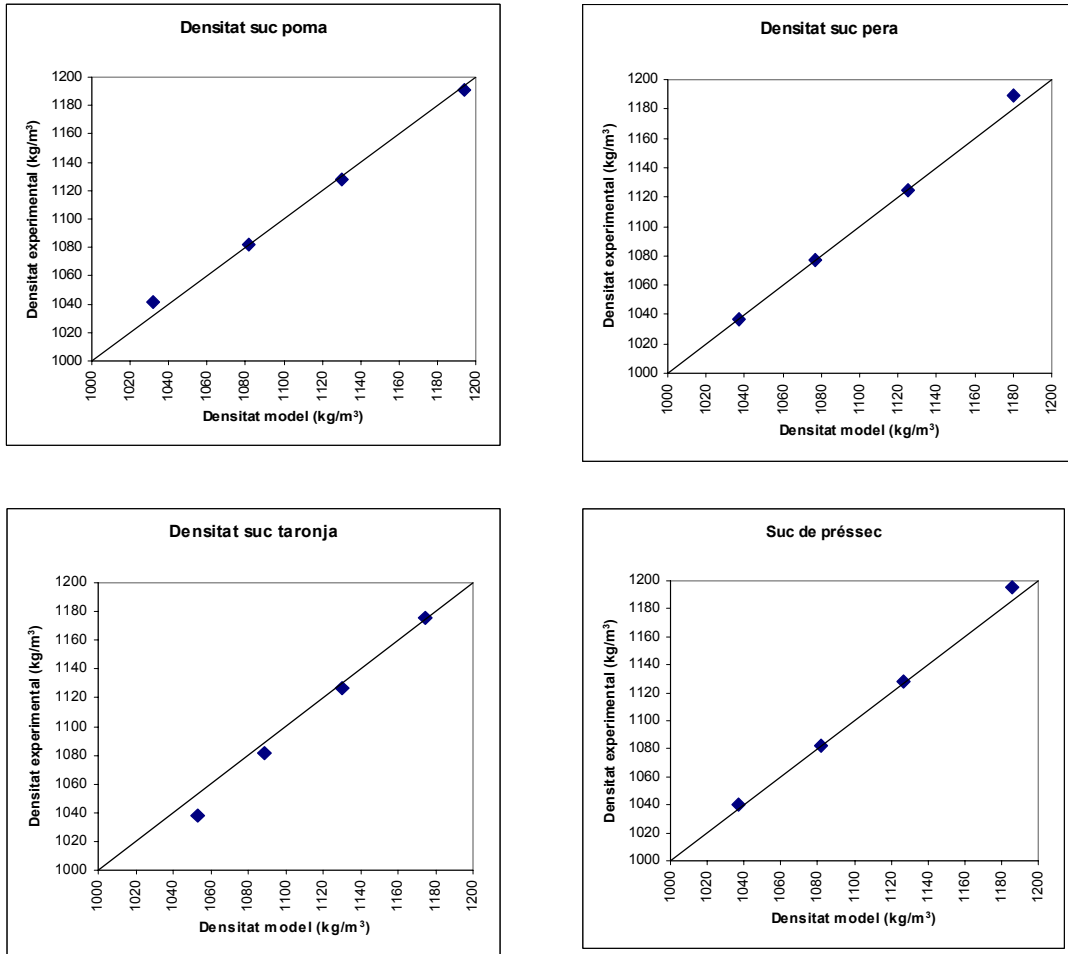
Les millors correlacions dels resultats experimentals s'obtenen amb els models de la taula 4.11, segons equacions del tipus  $\rho = a + bT + cC + dC^2$  ja utilitzades per als ajustaments de les densitats dels sucres.

Taula 4.11. Ajustaments de la densitat dels sucres als models de referència

Suc	Model	Referència
Poma	$\rho = 0,98998 - 5,050 \cdot 10^{-4}T + 5,1709 \cdot 10^{-3}C + 0,0308 \cdot 10^{-5}C^2$ (5-70 $^{\circ}\text{C}$ i 10-70 $^{\circ}\text{B}$ ) (1)	Aguado (1988)
Pera	$\rho = 1,0113 - 5,4764 \cdot 10^{-4}T + 3,713 \cdot 10^{-3}C + 1,744 \cdot 10^{-5}C^2$ (5-70 $^{\circ}\text{C}$ i 10-71 $^{\circ}\text{B}$ ) (1)	Ibarz (1989a)
Taronja	$\rho = 1025,42 - 0,3289T + 3,2819C + 0,0178C^2$ (5-70 $^{\circ}\text{C}$ i 10-60 $^{\circ}\text{B}$ ) (2)	Ramos (1998)
Préssec	$\rho = 1006,56 - 0,5155T + 4,1951C + 0,0135C^2$ (0-80 $^{\circ}\text{C}$ i 10-60 $^{\circ}\text{B}$ ) (2)	Ramos (1998)

$T$ : temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )  
 $C$ : concentració ( $^{\circ}\text{B}$ )  
 (1)  $\rho$  : densitat ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )  
 (2)  $\rho$  : densitat ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

**Figura 4.3.** Representació gràfica de les densitats experimentals de suc de poma, pera, préssec i taronja als models de la taula 4.11



Com es podia esperar, la densitat augmenta amb la concentració de sòlids i disminueix amb la temperatura. Dins el rang de les temperatures i concentració dels models es pot apreciar que la influència de la temperatura és molt reduïda. La densitat varia molt poc en l'interval del procés de crioconcentració i els models proposats donen errors relatius inferiors a l'1 %.

### 1.5. Calor específica ( $C_p$ ) i conductivitat tèrmica ( $k$ )

A partir de la composició de les solucions i dels suc s'empren les equacions proposades per Choi i Okos (1986) per a aliments líquids:

$$C_p = \sum_i C_{pi} \cdot X_i^m \quad (4.6)$$

$$k = \sum_i k_i \cdot X_i^v \quad (4.7)$$

$C_p$  = calor específica solució/suc (kJ / kg °C)

$C_{pi}$  = calor específica component i segons temperatura (kJ / kg °C)

$X_i^m$  = fracció màssica component

$k$  = conductivitat tèrmica solució / suc (W / m °C)

$k_i$  = conductivitat tèrmica component i segons temperatura (W / m °C)

$X_i^v$  = fracció volúmica component

Els components considerats en el càlcul de la calor específica, segons les dades obtingudes en l'anàlisi, han estat els components majoritaris: aigua i hidrats de carboni. Els valors obtinguts per a la calor específica a diferents temperatures es mostren a la [taula 4.12](#).

**Taula 4.12.** Calor específica a 20 °Brix (kJ / kg °C)

T (°C)	Suc poma	Suc pera
20	3,808	3,697
10	3,804	3,693
5	3,803	3,692
0	3,802	3,69
-3	3,741	3,632

En la mateixa concentració i temperatura, el suc de pera presenta menor calor específica que el de poma. Això és a causa del major contingut en sucres del suc de pera. D'altra banda, la menor calor específica del suc de pera indica que, per portar el producte a una determinada temperatura, s'haurà d'extreure menor quantitat de calor que si es tracta de suc de poma. Si l'equip de crioconcentració té per a cada temperatura de treball una potència tèrmica determinada, permetrà tractar més quantitat de suc de pera que de poma.

### 1.6. Contingut en sucres dels sucres i fluid simulació

Les proporcions en els tres sucres principals trobats en els sucres utilitzats en els assaigs es van determinar per HPLC i el resultat es mostra a la [taula 4.13](#).

**Taula 4.13.** Proporcions de glucosa, fructosa i sacarosa en els sucres

%	Poma (13 °B)	Pera (14,7 °B)	Taronja (13,1 °B)	Préssec (13,6 °B)
Glucosa	22	39	32,5	18,8
Fructosa	62	52,5	32	25,5
Sacarosa	16	8,5	35,5	55,7

El fluid simulació utilitzat en els assaigs de crioconcentració té la següent proporció relativa de sucres: 53 % de fructosa, 39 % de glucosa i 8 % de sacarosa. L'objectiu és assajar un fluid de composició similar al suc de pera.

## 2. ASSAIGS EN L'EQUIP DE CRIOCONCENTRACIÓ

### 2.1. Solucions de sucres simples (glucosa, fructosa i sacarosa)

#### 2.1.1. Balanç de matèria

Per validar els resultats experimentals obtinguts es fa un balanç de matèria de cada assaig i per cada sucre principal, i es compara amb el balanç de matèria teòric (Desphande, 1982), establert per l'equació 4.8:

$$W_i = \frac{C_f - C_a}{C_f - C_g} \quad (4.8)$$

On:

$W_i$  = kg gel / kg líquid alimentació

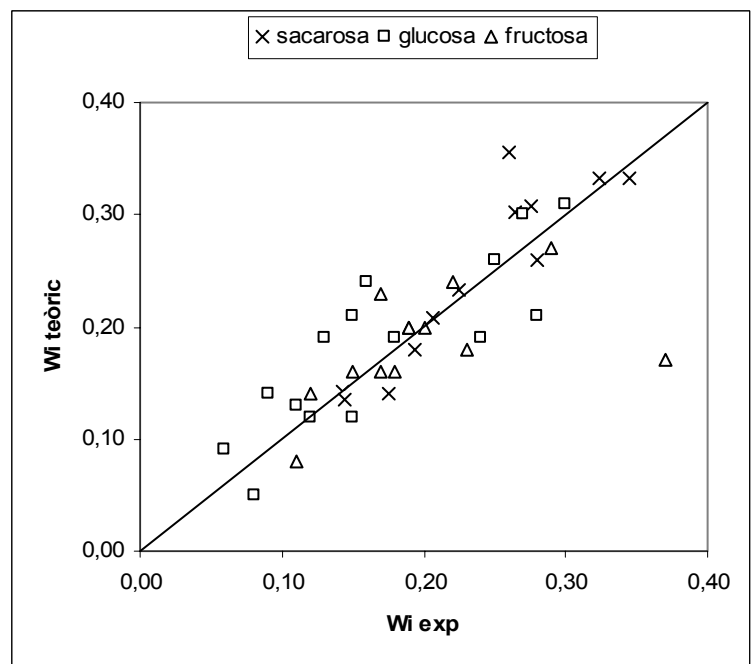
$C_a$  = concentració líquid alimentació

$C_f$  = concentració producte final

$C_g$  = concentració soluts en gel

Com es posa de manifest en la figura 4.4, comparativa del balanç de matèria teòric respecte a l'experimental, excepte algun assaig puntual, en general els punts es troben molt a prop de la diagonal, fet que indica la validesa dels resultats. Això es confirma en realitzar el tractament estadístic de les dades mitjançant la prova t d'Student de comparació de dades aparellades per contrastar la hipòtesi que la mitjana de les diferències no és diferent de 0. En tots els casos no es pot rebutjar la hipòtesi que la mitjana de les diferències sigui significativament diferent de 0.

Figura 4.4. Balanç de matèria teòric respecte a experimental



#### 2.1.2. Corbes de refredament

Les corbes de refredament indiquen l'evolució de la temperatura de la solució al llarg de cada assaig. En el nostre cas són útils, entre altres coses, per establir el temps de formació de gel. En les figures 4.5 i 4.6 següents es mostren alguns exemples de corbes de refredament en l'equip de crioconcentració.



Figura 4.5. Corba de refredament per a la fructosa  $C_i$  9,5 °Brix

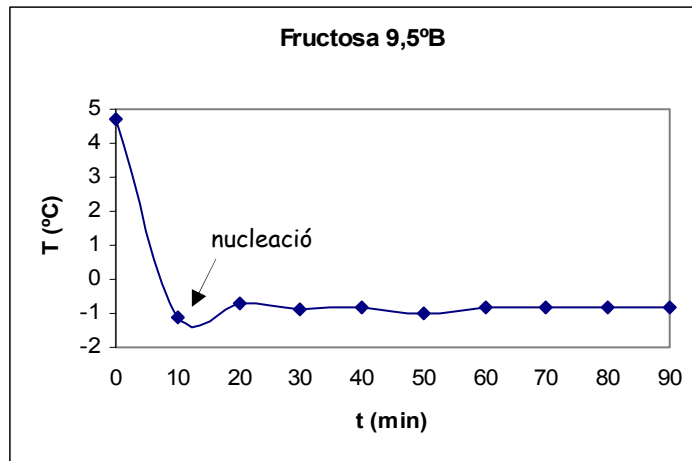
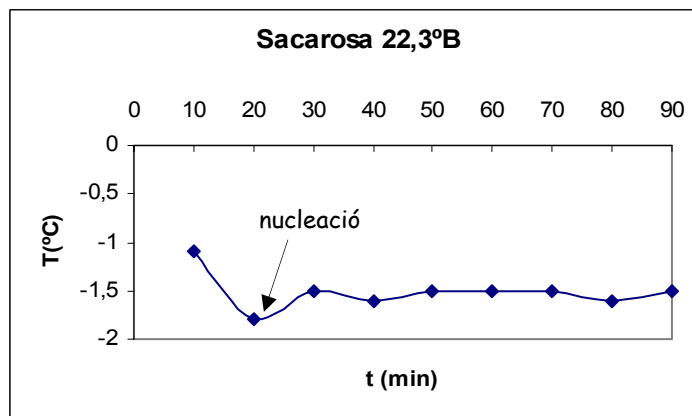


Figura 4.6. Corba de refredament per a la sacarosa  $C_i$  22,3 °Brix



Durant el procés de refredament s'observa la disminució de la temperatura de la solució fins a un valor mínim (moment en què s'inicia la nucleació), seguit d'un ràpid increment de la temperatura a causa de la calor latent de canvi d'estat. Aquesta diferència de temperatura és el subrefredament. En general, la presència de soluts disminueix el subrefredament, ja que afavoreix la nucleació i redueix el punt de congelació, de manera que en solucions concentrades és difícil de vegades detectar el subrefredament. L'inici de la formació de gel en els assaigs realitzats amb solucions de sucres oscil·la entre els 10 i els 20 minuts. En les corbes de refredament dels sucres no s'aprecia cap subrefredament durant els assaigs.

En alguns assaigs (fig. 4.7 i 4.8), a mesura que s'avança en el procés de concentració, es posa de manifest un increment de la temperatura de la solució. Considerant que durant l'assaig es manté constant el flux de calor que es vol extreure (per a una mateixa superfície d'intercanvi i mateixa temperatura d'evaporació), a mesura que es va formant el gel, la temperatura de la solució augmenta, perquè la temperatura superficial del gel també creix. Es pot trobar aquest increment de la temperatura superficial del gel per aplicació de la llei de Fourier.

$$P_T = \frac{k_g \cdot A \cdot \Delta T}{\delta_g} \quad (4.9)$$

On:

$\delta_g$  és el gruix de la capa de gel format (m)

$k_g$  es la conductivitat tèrmica del gel (2,22 W/m K)

$A$  es el área de bescanvi tèrmic (m<sup>2</sup>)

$\Delta T$  es la diferencia de temperatura gel-refrigerant (K)

$P_T$  es el rendiment del compressor a la temperatura d'evaporació (W)

Un cas molt aclaridor és l'assaig de fructosa a 12,1 °Brix (fig. 4.7). Quan s'avança en el temps, la quantitat de gel format augmenta ( $\delta_g \uparrow$ ). Si es manté constant, la potència frigorífica de l'equip (T evaporació constant -7 °C) i es considera que la conductivitat tèrmica del gel no varia significativament, resulta que  $\Delta T$  ha de créixer, i per tant ha de pujar la temperatura del gel i de la solució.

Aquesta evolució de la temperatura de la solució és el reflex de l'evolució de la temperatura del gel que es va formant. Aquest fet ha estat també descrit en assaigs amb creixement de gel unidireccional en placa i amb convecció forçada de solucions de sacarosa (Chen, X. D., 1998) i de NaCl (Caretta, 2006).

**Figura 4.7.** Evolució temperatura refrigerant i temperatura de la solució de fructosa C<sub>i</sub> 12,1 °Brix

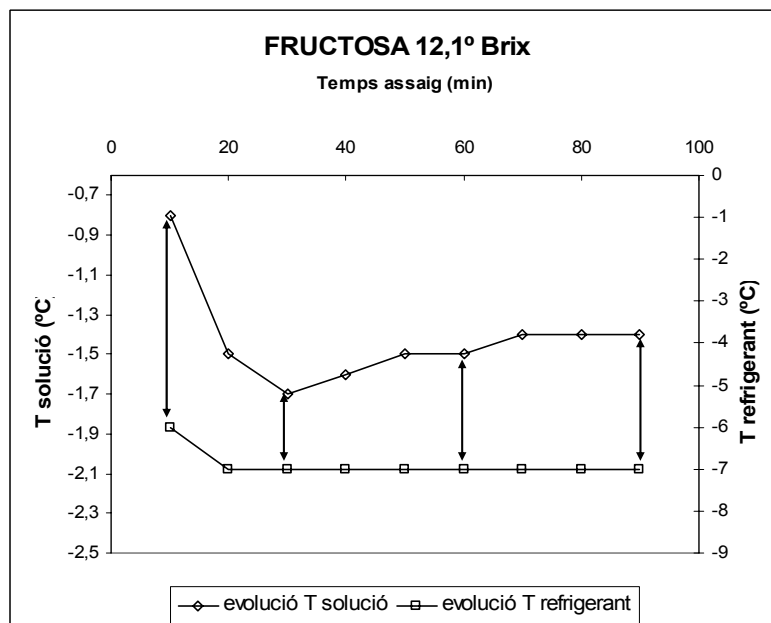
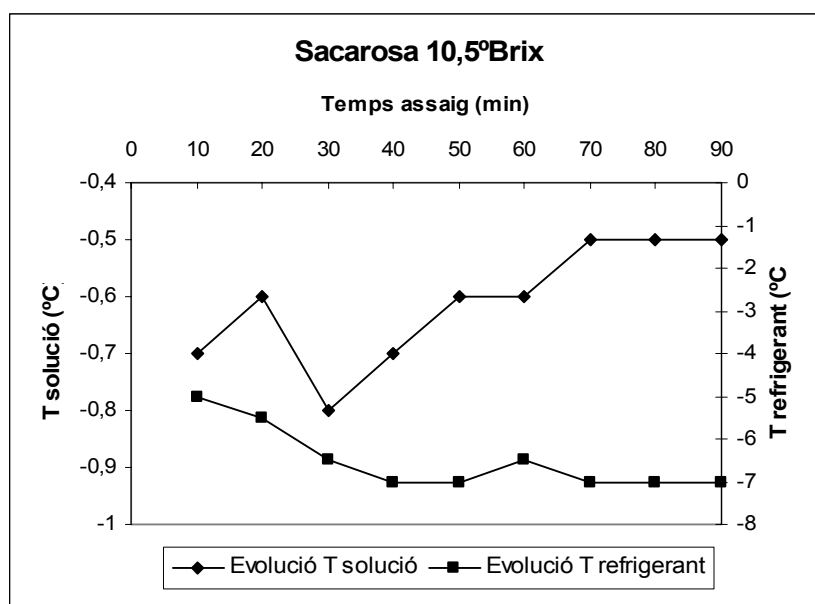


Figura 4.8. Evolució temperatura refrigerant i temperatura solució sacarosa C<sub>i</sub> 10,5 °Brix



### 2.1.3. Límits de concentració assolits en l'equip. Justificació

Les màximes concentracions assolides en els assaigs, per a cada una de les solucions dels sucres, s'expressen a la taula 4.14, així com la concentració del gel i el temps total emprat en cada una de les concentracions.

Taula 4.14. Màximes concentracions assolides en les solucions de glucosa, fructosa i sacarosa

	glucosa	fructosa	sacarosa
Concentració inicial solució (°B)	5,0	5,0	5,0
Concentració final solució (°B)	27,5	26,6	31,2
Concentració final gel (°B)	16,6	11,4	20,8
Temps total (h)	19,6	19,2	16,6
Nombre de cicles o etapes de concentració	16	13	12
Velocitat de concentració (°B/h)	1,148	1,125	1,578

Les solucions de partida tenien en els tres casos 5 °Brix de concentració. La concentració màxima es va aconseguir per a la sacarosa, emprant per a això el menor temps de procés, 31,2 °B en 16,6 hores. Els límits de concentració obtinguts per a la glucosa i la fructosa són similars, així com el temps de procés emprat: 26,6 °B en 19,2 hores per a la fructosa i 27,5 °B en 19,6 hores per a la glucosa.

*A priori* els de la sacarosa poden semblar els millors resultats. Tanmateix, la concentració final del gel format en la seva concentració, 20,8 °B, és també i amb diferència la més elevada, aspecte molt negatiu, ja que significa que es dona una gran pèrdua de producte amb el gel. La concentració final del gel per a la fructosa, 11,4 °B, té un valor significativament més baix que el de la glucosa, amb 16,6 °B, per la qual cosa el comportament de la fructosa és en general millor.

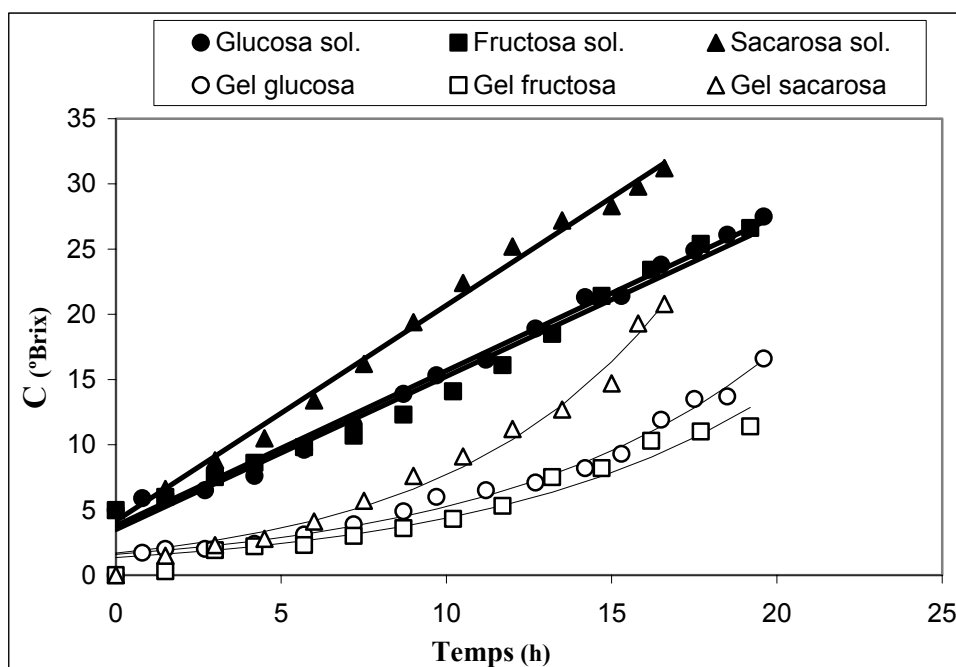
En el procés de crioconcentració de les solucions de glucosa i fructosa, arribant al límit de la concentració, les temperatures de la solució i del refrigerant van començar a pujar, en lloc de mantenir-se estables o baixar. A partir d'aquell moment es van repetir els assaigs diverses vegades, sense aconseguir augmentar la concentració de la solució; es va arribar a temperatures en les quals era impossible la congelació de la solució, molt pròximes a 0 °C, i llavors es va haver de donar per finalitzat el procés.

En la concentració de la sacarosa, en arribar als 29,8 °B, la temperatura del refrigerant va baixar sobtadament fins a -11 °C i el compressor es va parar, ja que s'havia arribat al límit de la seva capacitat frigorífica. Es va repetir l'assaig tornant a baixar la temperatura del refrigerant fins als -10,5 °C, moment en què es va donar per acabat l'assaig, abans que el compressor tornés a parar-se bruscament. Malgrat que en l'últim assaig s'havia obtingut un increment de la concentració de la solució de 0,3 °B, s'estava al límit del compressor, i el gel era de molt baixa qualitat (20,8 °B), per la qual cosa no tenia sentit seguir el procés.

#### 2.1.4. Evolució de la concentració amb el temps

A la figura 4.9 es mostra la variació del contingut en sòlids solubles per a les solucions i per al gel que es va separant al llarg del temps de processament. S'observa que la concentració de la solució va augmentant d'una manera lineal amb el temps de processament. A la taula 4.15 es recullen els valors dels paràmetres de l'equació lineal ajustada a les dades experimentals. En aquesta taula s'observa que, per a les solucions de glucosa i fructosa, l'evolució és anàloga, mentre que per a la sacarosa el valor del pendent de la recta és superior, la qual cosa indica que serà més fàcil la crioconcentració amb aquest tipus de sucre.

Figura 4.9. Evolució amb el temps de la concentració en la fase líquida i en el gel



Taula 4.15. Evolució de la concentració en la fase líquida i en el gel\*

<b>Concentració solució</b>			
Model lineal: $C = b + at$	a	b	R <sup>2</sup>
Glucosa	1,190	3,785	0,9918
Fructosa	1,174	3,504	0,9814
Sacarosa	1,653	4,156	0,9939
<b>Concentració gel</b>			
Model exponencial: $C = b \cdot \exp(a \cdot t)$	a	b	R <sup>2</sup>
Glucosa	1,591	0,119	0,9851
Fructosa	1,346	0,117	0,9541
Sacarosa	1,692	0,151	0,9823

(\*) Unitats:  $C$  en °Brix i  $t$  en hores

Pel que fa al gel format, i de manera similar al que passava amb les solucions ensucrades, s'observa que el contingut en sucre també augmenta amb el temps de processament, i l'evolució és similar per a la glucosa i la fructosa. En aquest cas, el contingut de sòlids solubles en el gel segueix una tendència exponencial amb el temps. A la taula 4.15 es recullen els resultats de l'ajust de les dades experimentals a aquest tipus d'equació. Tal com s'havia observat, per a la glucosa i la fructosa s'obtenen valors molt similars, mentre que per a la sacarosa el valor del paràmetre  $a$  és superior, cosa que indica que el gel adquirirà sucres d'una manera més ràpida que per als altres tipus de sucres.

### 2.1.5. Anàlisi dels factors que influeixen en els resultats de crioconcentració

Els resultats del procés de crioconcentració estan determinats per la quantitat de gel format, així com per la seva puresa. Pel que fa a la quantitat de gel format, un bon paràmetre indicador per a la comparació de resultats dels assaigs és la velocitat mitjana de creixement de gel. Quant a la puresa o qualitat del gel format, es defineix la ràtio d'impuresa relativa o coeficient de distribució mitjà dels soluts entre fase líquida i sòlida. Aquests paràmetres són els que es consideren en els apartats següents.

### 2.1.6. Velocitat mitjana de creixement de gel ( $\overline{V_g}$ )

Com ja s'ha indicat en la part introductòria, el creixement dels cristalls de gel està determinat per la transferència de massa (difusió de molècules d'aigua i contradifusió dels soluts), per la integració de les molècules d'aigua a la xarxa cristal·lina i per la transferència de calor latent del gel format.

De les dades obtingudes en els assaigs, hi ha dos factors dels quals s'ha estudiat la influència sobre la velocitat de gel:

- concentració i tipus de solut de la fase líquida
- valor mitjà de les diferències entre temperatures de la solució ( $T$ ) i d'evaporació ( $T_e$ )

### Factor concentració i tipus de solut

Considerant la formació del gel sobre les plaques com un creixement unidireccional i d'acord amb Pronk (2006), la velocitat de creixement de gel en solucions aquoses es pot modelitzar com un procés de transport en una placa semipermeable segons l'equació 4.10:

$$G = \left[ \frac{(k_c \cdot \rho_l \cdot M_{H_2O})}{(x_B \cdot \rho_g \cdot M_l)} \right] \cdot (x_{int} - x_B) \quad (4.10)$$

$G$ : velocitat lineal del gel (m/s)

$k_c$ : coeficient de transferència de massa (m/s)

$\rho_g$ : densitat del gel (kg/m<sup>3</sup>)

$\rho_l$ : densitat del líquid (kg/m<sup>3</sup>)

$x_B$ : fracció molar del solut

$x_{int}$ : fracció molar del solut a la interfície

$M_{H_2O}$ : massa molecular de l'aigua (kg/mol)

$M_l$ : massa molecular del solut (kg/mol)

Altres autors (Hartel, 1992, Flesland, 1995b) també posen de manifest la dependència de la velocitat de creixement del gel respecte de la concentració i la diferència de concentracions de soluts entre la interfície i la solució.

Resulta, per tant, que com més concentració de la fase líquida, la velocitat de gel es va reduint. També s'observa la dependència directa de la velocitat de gel amb la diferència de concentracions entre la interfície gel-líquid i la solució.

A la taula 4.16 es presenten per als tres sucres els resultats de les velocitats mitjanes de gel segons la concentració de la fase líquida. S'ha calculat la velocitat d'acord amb l'equació 3.12 de l'apartat 4.4. de "Metodologia".

**Taula 4.16.** Velocitat mitjana de creixement del gel ( $V_g$ ) per a cada sucre i concentració

fructosa		glucosa		sacarosa	
°Brix	$V_g$ (µm/s)	°Brix	$V_g$ (µm/s)	°Brix	$V_g$ (µm/s)
25,3	0,739	26,1	0,905	26,4	1,212
23,4	0,806	24,5	1,023	24,6	1,154
21,4	1,010	23,5	1,180	22,3	1,418
18,5	1,311	21,3	1,185	19,3	1,544
16,1	1,122	18,8	1,042	15,9	1,784
13,9	1,244	16,6	1,367	13	1,523
12,1	1,466	15,3	1,317	10,3	1,867
10,6	1,496	13,5	1,389	8,5	1,841
9,5	1,117	11,2	1,529	6,8	1,782
8,6	1,553	9,5	1,628	4,9	1,952
7,5	1,627	7,6	1,757		
6	1,404	6,5	1,811		
5	1,410	4,9	1,860		

Com era previsible, la velocitat mitjana de creixement del gel disminueix amb la concentració de la fase líquida. A mesura que s'incrementa la concentració, la quantitat d'aigua que cal treure de la solució per augmentar una unitat de concentració és menor.

Segons el que s'indica en l'apartat 7 d'"Antecedents", davant el gel que es va formant sobre la placa apareix una concentració de soluts més alta que en la solució (concentració de

polarització), els quals tendeixen a moure's per difusió cap a la solució més diluïda. Com sigui que en les mateixes concentracions els coeficients de difusió dels soluts són més baixos en les solucions de sacarosa que en les de glucosa i fructosa (taula 4.17), és molt probable que en les solucions de sacarosa la concentració en la interfície sigui més alta, cosa que es tradueix en una velocitat de gel més alta.

Taula 4.17. Coeficients de difusió ( $D$ ) per a la glucosa i la sacarosa (Huige, 1972a)

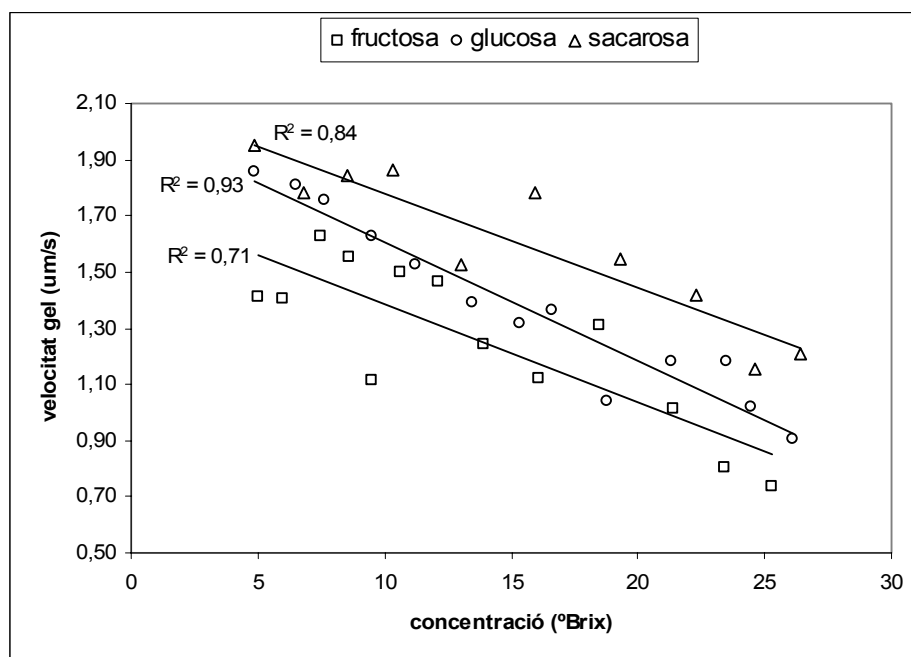
p/p (%)	Glucosa		Sacarosa	
	$T_{fp}$ (°C)	$D$ (m <sup>2</sup> /s)	$T_{fp}$ (°C)	$D$ (m <sup>2</sup> /s)
0	0	3,56E-10	0	
10	-1,1	2,84E-10	-0,62	2,12E-10
20	-2,48	2,12E-10	-1,64	1,66E-10
30	-4,35	1,49E-10	-2,62	1,23E-10
40	-7	9,7E-11	-4,45	8,2E-11

També s'aprecia la major velocitat mitjana de creixement de gel en el procés de crioconcentració de la sacarosa, que explica la seva major velocitat de concentració d'acord amb la taula 4.14. Omran (1974) indica que, a igualtat de concentració i d'agitació, en les solucions de sacarosa la velocitat de nucleació és aproximadament un 20 % més alta que en glucosa i fructosa.

Es pensa en la possibilitat que la velocitat de gel més elevada de les solucions de sacarosa pot ser deguda també al fet que la seva estructura química facilita la retenció de l'aigua en integrar-la més fàcilment entre les dues molècules que conformen el seu disacàrid, i per tant, facilitar la nucleació i el creixement dels cristalls de gel.

A la figura 4.10 es presenten els resultats obtinguts, així com els coeficients de regressió corresponents a un ajust lineal.

Figura 4.10. Velocitat mitjana de creixement del gel en funció de la concentració de glucosa, fructosa i sacarosa



## Factor temperatura

La resistència a la transmissió de calor durant el procés de crioconcentració és de tipus conductiu, ja que la calor és transportada per la capa de gel formada sobre la placa. La velocitat lineal de creixement del gel es pot expressar per la igualtat següent:

$$G = \left[ \frac{k_g}{(\rho_g \cdot \delta_g \cdot \Delta h_f)} \right] \cdot (T_{int} - T_e) \quad (4.11)$$

$G$ : velocitat del gel (m/s)

$k_g$ : conductivitat tèrmica del gel (W/m<sup>2</sup>K)

$\rho_g$ : densitat del gel (kg/m<sup>3</sup>)

$\delta_g$ : gruix de la capa de gel (m)

$\Delta h_f$ : entalpia de congelació (J/kg)

$T_{int}$ : temperatura interfície gel-líquid (°C)

$T_e$ : temperatura d'evaporació (°C)

Com més diferència entre la temperatura del gel i de placa (temperatura d'evaporació), més velocitat de gel. En els assaigs realitzats s'ha mesurat la temperatura d'evaporació ( $T_e$ ), així com la temperatura de la solució ( $T$ ) a intervals de 10 minuts. Com ja s'ha indicat en l'apartat 2.1.2, la temperatura de la solució és un bon indicador de la temperatura del gel ( $T_{int}$ ).

En la taula 4.18 es presenten per als tres sucres els resultats de velocitats de gel segons la diferència entre la temperatura d'evaporació ( $T_e$ ) i la de la solució ( $T$ ).

**Taula 4.18.** Velocitat mitjana del gel ( $V_g$ ) per a cada sucre i diferència de temperatures ( $T - T_e$ )

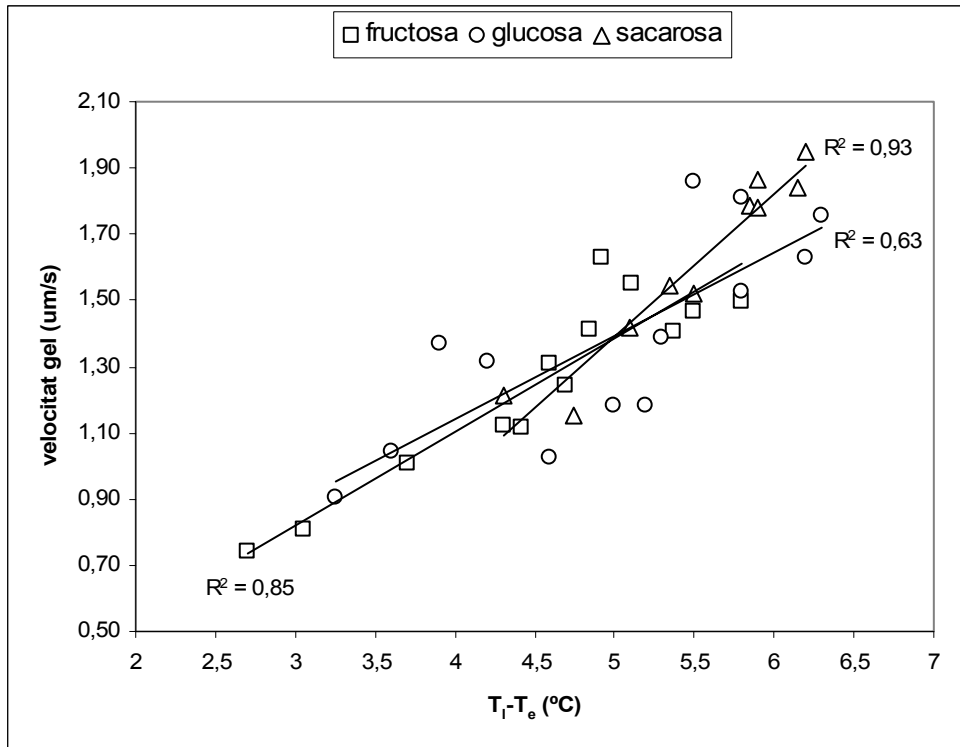
fructosa		glucosa		sacarosa	
$T - T_e$ (°C)	$V_g$ (µm/s)	$T - T_e$ (°C)	$V_g$ (µm/s)	$T - T_e$ (°C)	$V_g$ (µm/s)
2,7	0,739	3,25	0,905	4,3	1,212
3,05	0,806	4,6	1,023	4,75	1,154
3,7	1,010	5	1,180	5,1	1,418
4,6	1,311	5,2	1,185	5,35	1,544
4,3	1,122	3,6	1,042	5,85	1,784
4,7	1,244	3,9	1,367	5,5	1,523
5,5	1,466	4,2	1,317	5,9	1,867
5,8	1,496	5,3	1,389	6,15	1,841
4,42	1,117	5,8	1,529	5,9	1,782
5,11	1,553	6,2	1,628	6,2	1,952
4,92	1,627	6,3	1,757		
5,37	1,404	5,8	1,811		
4,84	1,410	5,5	1,860		

Com es pot apreciar, els resultats obtinguts responen al que s'esperava, ja que en general, a mesura que disminueix la diferència  $T - T_e$ , també disminueix la velocitat mitjana del gel. Excepte en alguns assaigs puntuals, les temperatures d'evaporació durant la fase de creixement de gel oscil·len entre -6 °C i -8 °C, amb uns rendiments tèrmics de l'equip entre 2.780 W i 2.550 W, respectivament, que representen variacions del rendiment poc significatives ( $\leq 10\%$ ). Com que en la mateixa concentració el punt de congelació és més alt en la sacarosa, la temperatura del gel serà més alta, i per tant es podrà formar més quantitat de gel en el mateix temps. Pel que fa a la glucosa i fructosa, es poden considerar



amb un comportament força semblant. A la figura 4.11 es presenten de manera gràfica els resultats obtinguts, així com els coeficients de regressió corresponents a un ajust lineal.

**Figura 4.11.** Velocitat mitjana de gel en funció de la diferència  $T_f - T_e$  per a les solucions de glucosa, fructosa i sacarosa



### 2.1.7. Ràtio d'impuresa relativa o coeficient de distribució mitjà ( $K$ )

A causa de la polarització de la concentració en la interfície sòlid-líquid descrita en l'apartat 7 d'"Antecedents", es produeix un increment de les impureses (solut) en la fase sòlida respecte de la prevista en condicions d'equilibri. Burton et al. (1953) van quantificar aquest efecte mitjançant l'expressió següent:

$$K_{eff} = \frac{K^0}{\left[ K^0 + (1 - K^0) e^{\left( \frac{-\delta_d \cdot G}{D} \right)} \right]} \quad (4.12)$$

$K_{eff}$ : coeficient de distribució efectiu

$K^0$ : coeficient de distribució en condicions d'equilibri

$\delta_d$ : longitud (gruix) de difusió

$G$ : velocitat de creixement del gel

$D$ : coeficient de difusió del solut

Si  $K^0 < 1$  i la velocitat de cristallització és baixa, Klug (1993) dona la següent expressió simplificada:

$$K_{eff} = K^0 \cdot e^{\left(\frac{\delta_d \cdot G}{D}\right)} \quad (4.13)$$

Tenint en compte les equacions 4.12 i 4.13, i d'acord amb diferents autors (Flesland, 1995a; Shirai, 1999, 2001; Chen, 2000; Miyawaki, 2005; Kawasaki, 2006), el coeficient de distribució mitjà ( $K$ ) en els processos de crioconcentració en capa està molt determinat pels factors següents:

- concentració en la fase líquida
- velocitat de creixement i tipus de gel
- règim hidràulic o grau d'agitació del fluid

Per al cas de formació de gel en capa i amb convecció forçada del fluid sobre placa, Chen (2000) relaciona el coeficient de distribució ( $K$ ) amb la concentració, la velocitat de gel i la velocitat del fluid sobre la placa.

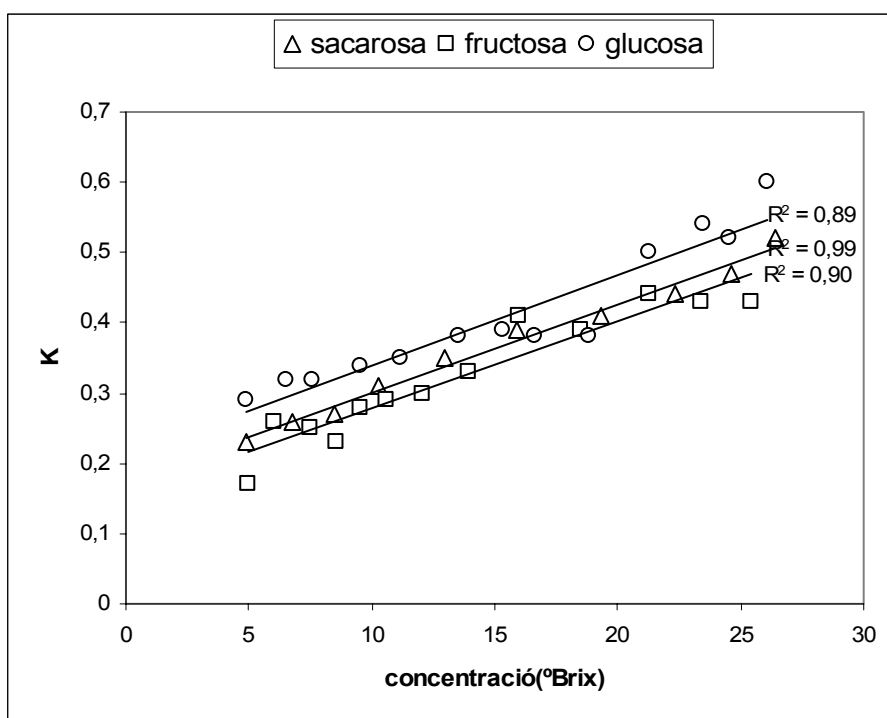
Els resultats obtinguts del coeficient de distribució mitjà ( $K$ ) en els assaigs en funció del tipus de solut i de la concentració es recullen a la taula 4.19.

Taula 4.19. Ràtio d'impuresa relativa segons el tipus de solut i la concentració massica

Sacarosa		Fructosa		Glucosa	
°B	$K$	°B	$K$	°B	$K$
4,9	0,23	5	0,17	4,9	0,29
6,8	0,26	6	0,26	6,5	0,32
8,5	0,27	7,5	0,25	7,6	0,32
10,3	0,31	8,6	0,23	9,5	0,34
13	0,35	9,5	0,28	11,2	0,35
15,9	0,39	10,6	0,29	13,5	0,38
19,3	0,41	12,1	0,3	15,3	0,39
22,3	0,44	13,9	0,33	16,6	0,38
24,6	0,47	16	0,41	18,8	0,38
26,4	0,52	18,5	0,39	21,3	0,5
		21,3	0,44	23,5	0,54
		23,4	0,43	24,5	0,52
		25,4	0,43	26,1	0,6

En general, per a cada solut, com més concentració el coeficient de distribució és més alt, és a dir, hi ha més retenció de sòlids en el gel. Aquest comportament es pot explicar perquè, quan es va concentrant la solució, la temperatura disminueix i la viscositat creix, i en aquestes condicions els coeficients de difusió dels soluts es van reduint, la transferència de soluts en la interfície gel-líquid s'endarrereix i les molècules queden retingudes amb més facilitat en el gel que es va formant.

Figura 4.12. Ràtio d'impuresa relativa segons la concentració massica de glucosa, fructosa i sacarosa



Quant al comportament dels soluts en la mateixa concentració, s'espera que el gel més brut sigui el de la sacarosa, seguit del de la glucosa i la fructosa, que correspon a l'ordre decreixent de viscositats.

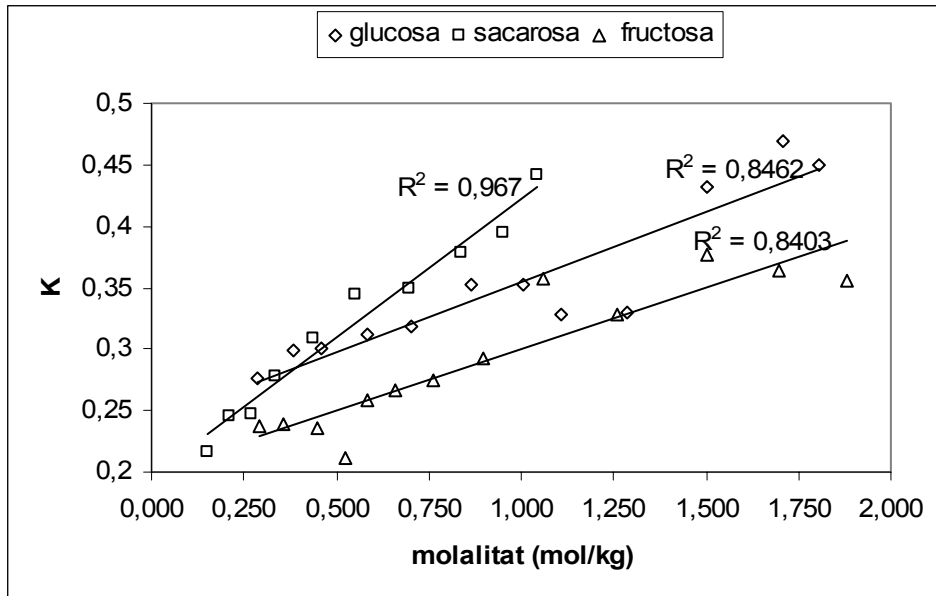
D'altra banda, com que la difusió de soluts és un procés a escala molecular, les ràtios d'impuresa relatius ( $K$ ) es poden representar en funció de la concentració molecular (molalitat). Els resultats obtinguts són els de la taula 4.20.

Taula 4.20. Ràtio d'impuresa relativa segons el tipus de solut i la molalitat (mol/kg)

Glucosa			Sacarosa			Fructosa		
°Brix	$m$ (molalitat)	$K$	°Brix	$m$ (molalitat)	$K$	°Brix	$m$ (molalitat)	$K$
4,9	0,286	0,276	4,9	0,151	0,216	5	0,292	0,238
6,5	0,386	0,299	6,8	0,213	0,245	6	0,355	0,239
7,6	0,457	0,301	8,5	0,272	0,247	7,5	0,450	0,236
9,5	0,583	0,312	10,3	0,336	0,278	8,6	0,523	0,212
11,2	0,701	0,319	13	0,437	0,309	9,5	0,583	0,258
13,5	0,867	0,353	15,9	0,553	0,345	10,6	0,659	0,266
15,3	1,004	0,352	19,3	0,699	0,35	12,1	0,765	0,274
16,6	1,106	0,328	22,3	0,839	0,378	13,9	0,897	0,292
18,8	1,286	0,33	24,6	0,954	0,394	16	1,058	0,357
21,3	1,504	0,432	26,3	1,043	0,442	18,5	1,261	0,328
23,5	1,707	0,47				21,3	1,504	0,376
24,5	1,803	0,45				23,4	1,697	0,363
						25,3	1,882	0,355

La representació gràfica d'aquests resultats s'indica en la figura 4.13.

Figura 4.13. Ràtio d'impuresa relativa segons la molalitat de glucosa, fructosa i sacarosa



Segons aquests resultats, amb la mateixa molalitat, a les molècules de sacarosa de més pes molecular, més viscositat i menor coeficient de difusió els costa més de moure's des de la interfície cap a la solució i el gel captura més fàcilment les seves molècules, de la qual cosa resulta un gel de major concentració molar (molalitat) de sacarosa. Aquestes diferències quant a retenció de soluts pel gel es van eixamplant amb la concentració molar. Kawasaki (2006), utilitzant un sistema de crioconcentració progressiva (en capa) amb ultrasons, amb solucions de NaCl (p. m.: 58,44), fenilalanina (p. m.: 165,19) i sacarosa (p. m.: 342,30) de la mateixa concentració molar, obté coeficients de distribució ( $K$ ) en l'ordre següent:  $K_{sacarosa} > K_{fenilalanina} > K_{NaCl}$ .

La **velocitat de formació de gel** és un factor que també intervé en l'embrutament del gel, de manera que, en la mateixa concentració, com més elevada sigui la velocitat de gel, més brut és el gel format. Amb les dades obtingudes, aquest comportament és difícil d'avaluar, ja que els assaigs es fan a concentracions que progressivament són més altes.

Si es comparen els dos monosacàrids (glucosa i fructosa), s'observa en general que en la mateixa concentració la velocitat de creixement del gel és superior en la glucosa, i en conseqüència el gel format és més brut (taula 4.21).

**Taula 4.21.** Ràtio d'impuresa relativa i velocitat de creixement del gel en les solucions de glucosa i fructosa

°Brix	Fructosa		°B	Glucosa	
	$V_g$ ( $\mu\text{m/s}$ )	$K$		$V_g$ ( $\mu\text{m/s}$ )	$K$
5	1,41	0,17	4,9	1,86	0,29
6	1,4	0,26	6,5	1,81	0,32
7,5	1,63	0,25	7,6	1,76	0,32
8,6	1,55	0,23	9,5	1,63	0,34
9,5	1,12	0,28	11,2	1,53	0,35
10,6	1,5	0,29	13,5	1,58	0,38
12,1	1,47	0,3	15,3	1,39	0,39
13,9	1,24	0,33	16,6	1,32	0,38
16	1,21	0,41	18,8	1,37	0,38
18,5	1,31	0,39	21,3	1,04	0,5
21,3	1,01	0,44	23,5	1,18	0,54
23,4	0,81	0,43	24,5	1,02	0,52
25,4	0,74	0,43	26,1	0,91	0,6

El **tipus de gel** format si és dendrític afavoreix la retenció de soluts, segons el que s'indica en l'apartat 7 d'"Antecedents", relatiu al **subrefredament constitucional**. Cal comprovar si en la interfície gel-líquid la solució està subrefredada, és a dir, si es compleix la condició següent:

$$\left| \frac{\Delta T}{\Delta x} \right|_{liq} \leq \left| \frac{\Delta T}{\Delta x} \right|_{fp} \quad (4.14)$$

$$\left| \frac{\Delta T}{\Delta x} \right|_{liq} = \frac{T_l - T_{int}}{\Delta x_{liq}} = \text{gradient de T fase líquida en la interfície gel-líquid}$$

$$\left| \frac{\Delta T}{\Delta x} \right|_{fp} = \frac{T_{fp}(C_l) - T_{fp}(C_{int})}{\Delta x_{fp}} = \text{gradient de T de congelació en la interfície gel-líquid}$$

$T_l$ : temperatura de la solució (dipòsit) ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_{int}$ : temperatura de la solució en la interfície gel-líquid ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_{fp}(C)$ : temperatura de congelació en la concentració de la solució (dipòsit) ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_{fp}(C_{int})$ : temperatura de congelació en la concentració de la interfície gel-líquid ( $^{\circ}\text{C}$ )

Es treballa amb les següents dades de l'assaig de sacarosa que comença a 22,3  $^{\circ}\text{B}$ :

- Concentració final solució ( $C_l$ ): 25,2  $^{\circ}\text{B}$
- Concentració gel ( $C_g$ ): 11,2  $^{\circ}\text{B}$
- Velocitat mitjana gel ( $V_g$ ): 1,418  $\mu\text{m/s}$
- Gruix de gel mitjà: 6,7 mm
- Temperatura de la solució al final de l'assaig ( $T$ ): -1,5  $^{\circ}\text{C}$
- Temperatura de la placa ( $T_e$ ): -7  $^{\circ}\text{C}$

En primer lloc es fa una estimació de  $T_{int}$ , per aplicació de la llei de Fourier al final de l'assaig.

$$P_T = \frac{k_g \cdot A \cdot \Delta T}{\delta_g} \quad (4.15)$$

$\Delta X$ : gruix de gel = 0,0067 m

$k_g$ : conductivitat tèrmica del gel, corregida d'acord amb els soluts retinguts (2,106 W/m  $^{\circ}\text{C}$ )

$A$ : àrea de bescanvi tèrmic = 1,44 m<sup>2</sup>

$\Delta T$  és la diferència de temperatura gel-refrigerant (°C)

$P_{\tau}$ : rendiment del compressor a la temperatura d'evaporació (-7 °C) = 2.648/2 W (les 3 plaques s'utilitzen al 50 %)

La conductivitat tèrmica del gel depèn de la temperatura (incògnita) i del seu contingut en sacarosa (11,5 °B). Com a temperatura de gel s'adopta el valor mitjà de la d'evaporació (-7 °C) i de la solució (-1,5 °C), és a dir, -4,25 °C. S'aplica la metodologia descrita en els apartats 2.5 i 3.4 de "Materials i mètodes", i s'obté un valor de 2,106 W/m°K.

Aïllant  $\Delta T$  de l'equació de Fourier, resulta un valor de 2,9 °C, és a dir que si la temperatura del refrigerant és -7 °C, la temperatura del gel en contacte amb el fluid ( $T_{int}$ ) al final de l'assaig s'estima en -4,1 °C.

A continuació es calcula  $T_{fp}(C_{int})$ , a partir de la concentració de soluts a la interfície gel-líquid ( $C_{int}$ ), utilitzant un model de polarització de la concentració a partir de flux unidimensional i capa límit completament desenvolupada, similar als utilitzats en els sistemes de membranes (Semiat, 2000, Geankoplis, 2003).

$$\frac{(C_{int} - C_g)}{(C_l - C_g)} = e^{\left(\frac{\delta_d \cdot G}{D}\right)} \quad (4.16)$$

$C_g$ : concentració de gel

$C_l$ : concentració en fase líquida

$\delta_d$ : longitud de difusió

$G$ : velocitat de creixement de gel

$D$ : coeficient de difusió del solut

Per calcular  $C_{int}$  cal conèixer la relació  $\delta_d/D$ . Aquesta relació s'estima mitjançant l'equació 4.12 (Burton, 1953), utilitzant dades experimentals dels assaigs de crioconcentració de solucions de sacarosa en placa realitzats per Flesland (1995a), a concentracions d'entre el 20 % - 30 % p/p i en règim laminar ( $Re = 80-120$ ).

S'obté un resultat per a la relació  $\delta_d/D = 402.973$  s/m.

Finalment resulta una concentració a la interfície al final de l'assaig de  $C_{int} = 36$  °B.

A les concentracions de 36 °B i 25,2 °B li corresponen temperatures de congelació ( $T_{fp}$ ) de -4,2 °C i -2,23 °C, respectivament, segons l'ajust per a la sacarosa de l'apartat 1.3.

Ara ja podem estimar  $\Delta T_{liq}$  i  $\Delta T_{fp}$  i resulten els valors següents:

$$\Delta T_{liq} = T_l - T_{int} = (-1,5) - (-4,1) = 2,6 \text{ °C}$$

$$\Delta T_{fp} = T_{fp}(C_l) - T_{fp}(C_{int}) = T_{fp}(25,2 \text{ °B}) - T_{fp}(36 \text{ °B}) = (-2,23) - (-4,2) = 1,97 \text{ °C}$$

A continuació cal estimar els valors de les **longituds**  $\Delta X_{fp}$  i  $\Delta X_{liq}$ :

$\Delta X_{fp}$  és la longitud de difusió massica dels soluts ( $\delta_d$ ) i  $\Delta X_{liq}$  és la longitud de difusió tèrmica ( $\delta_T$ ) en la interfície i els seus valors es calculen amb les expressions següents:

$$\delta_d = \frac{2 \cdot D}{V_g} \quad (4.17)$$

$$\delta_T = \frac{2 \cdot \alpha}{V_g} \quad (4.18)$$

$D$ : coeficient de difusió ( $m^2/s$ ) estimat a partir de les dades de Huige (1972a) per a una concentració de 36 °B i temperatura de  $-4,1\text{ °C}$ , d'on resulta  $8,2 \cdot 10^{-11}\text{ m}^2/s$

$\alpha$ : difusivitat tèrmica ( $m^2/s$ ) calculada a partir de

$$\alpha = \frac{k}{\rho_l \cdot C_p} \quad (4.19)$$

Els valors de  $k$  (conductivitat tèrmica) i  $C_p$  (calor específica) s'estimen a partir del model de Choi i Okos (1986). El valor de  $\rho_l$  (densitat) es troba amb l'equació 4.5 de l'ajust de l'apartat 1.4. Per a la concentració de 36 °B i temperatura de  $-4,1\text{ °C}$  resulta un valor de  $\alpha = 1,268 \cdot 10^{-7}\text{ m}^2/s$ .

$V_g$ : velocitat mitjana de creixement del gel ( $m/s$ ) =  $1,418 \cdot 10^{-6}\text{ m/s}$

La longitud de difusió massica  $\delta_d$  s'estima en  $1,156 \cdot 10^{-4}\text{ m} = 0,1156\text{ mm} = 115,6\text{ }\mu\text{m}$

La longitud de difusió tèrmica  $\delta_r$  s'estima en  $0,158\text{ m} = 158\text{ mm}$ .

Ara bé, la difusió tèrmica està limitada pel gruix de pel·lícula deguda al règim hidràulic del fluid sobre la placa. Aquest gruix o longitud de velocitat ( $\delta_v$ ) s'estima en  $1,54\text{ mm}$ , segons els càlculs de l'apartat 2.1.8.

Finalment resulta:

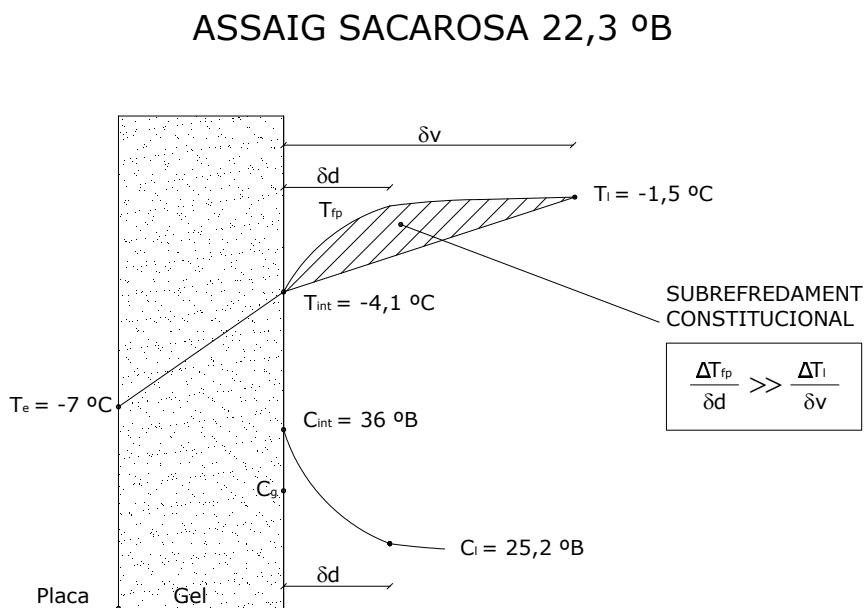
$$\left| \frac{\Delta T}{\Delta x} \right|_{fp} = \Delta T_{fp} / \delta_d = 1,97\text{ °C} / 0,1156 = 17\text{ °C/mm}$$

$$\left| \frac{\Delta T}{\Delta x} \right|_{liq} = \Delta T_{liq} / \delta_v = 2,6\text{ °C} / 1,54 = 1,7\text{ °C/mm}$$

Per tant es compleix  $\Delta T_{fp} / \delta_d \gg \Delta T_{liq} / \delta_v$ , que posa de manifest l'existència del **subrefredament constitucional**, el creixement dendrític del gel, cosa que afavoreix l'atrapament de soluts en la fase sòlida.

A la figura 4.14. es mostra un esquema del fenomen.

**Figura 4.14.** Esquema del subrefredament constitucional per a l'assaig de sacarosa  $C_i = 22,3\text{ °Brix}$



### 2.1.8. Règim hidràulic del fluid sobre la placa

El tipus de règim que apareix en una placa vertical amb flux descendent de fluids newtonians és definit pel nombre de Reynolds, segons l'equació 3.16:

$$Re = \frac{4 \cdot \Gamma}{\mu}$$

El flux màssic es pot calcular a partir del cabal volúmic ( $Q$ ) mitjançant l'equació 3.17:

$$\Gamma = \frac{Q \cdot \rho_l}{a_p}$$

Els cabals volúmics mesurats en els assaigs de solucions de sucres segons el procediment descrit en l'apartat 4.7 de "Metodologia", mitjançant l'equació 3.15, van ser: 0,98, 0,93, 0,98 i 0,89 L/s, amb un valor mitjà de 0,95 L/s. S'ha considerat aquest cabal mitjà i s'han calculat la resta de paràmetres per obtenir el nombre de Reynolds com es recull a la taula 4.22.

**Taula 4.22.** Cabal màssic ( $\Gamma$ ) i nombre de Reynolds ( $Re$ ) de les solucions de glucosa, fructosa i sacarosa a diferents concentracions i temperatures

	$\rho_l$ (kg/m <sup>3</sup> )	$a_p$ (m)	$\Gamma$ (kg / m · s)	$\mu$ (Pa · s)	$Re$
<b>Sacarosa</b>					
5 °Brix, -0,1 °C	1.022	2,4	0,405	$18,4 \cdot 10^{-3}$	88
10 °Brix, -0,6 °C	1.042	2,4	0,412	$19,4 \cdot 10^{-3}$	85
20 °Brix, -1,4 °C	1.087	2,4	0,43	$32,9 \cdot 10^{-3}$	52
<b>Fructosa</b>					
5,1 °Brix, -0,7 °C	1.022	4	0,243	$16,6 \cdot 10^{-3}$	58
10 °Brix, -1,0 °C	1.044	2,4	0,413	$21,3 \cdot 10^{-3}$	78
20 °Brix, -2,8 °C	1.092	2,4	0,432	$23,6 \cdot 10^{-3}$	73
<b>Glucosa</b>					
5,1 °Brix, -0,2 °C	1.025	4,8	0,203	$16,5 \cdot 10^{-3}$	49
10 °Brix, -1,0 °C	1.044	2,4	0,413	$18,2 \cdot 10^{-3}$	91
20 °Brix, -3 °C	1.087	2,4	0,430	$22,5 \cdot 10^{-3}$	76

Adicionalment, aprofitant les dades calculades, podem fer una estimació de la velocitat mitjana de descens del fluid en la placa ( $\overline{v_z}$ ), així com del gruix de pel·lícula format ( $\delta_v$ ), a partir de les expressions (Perry 2001, Geankoplis 2003) :

$$\overline{v_z} = \frac{\Gamma}{\rho_l \cdot \delta} \quad (4.20)$$

$$\delta_v = \left( \frac{3 \cdot \Gamma \cdot \mu}{\rho_l^2 \cdot g} \right)^{1/3} \quad (4.21)$$

$\overline{v_z}$  : velocitat mitjana del fluid sobre la placa (m/s)

$\rho_l$  : densitat del líquid (kg/m<sup>3</sup>)

$\delta_v$  : gruix de la pel·lícula (m)

$\Gamma$  : flux màssic per unitat d'amplada de la placa (kg / m · s)

$\mu$  : viscositat dinàmica (Pa · s)

La velocitat mitjana i el gruix de la pel·lícula del fluid sobre la placa per a les diferents solucions s'indiquen a la taula 4.23.



**Taula 4.23.** Velocitat mitjana ( $\overline{v_z}$ ) i gruix de pel·lícula ( $\delta_v$ ) sobre les plaques de solucions de glucosa, fructosa i sacarosa a diferents concentracions

	Sacarosa		Fructosa		Glucosa	
	$\overline{v_z}$ (m/s)	$\delta_v$ (m)	$\overline{v_z}$ (m/s)	$\delta_v$ (m)	$\overline{v_z}$ (m/s)	$\delta_v$ (m)
5 °Brix	0,31	$1,30 \cdot 10^{-3}$	0,23	$1,06 \cdot 10^{-3}$	0,20	$9,91 \cdot 10^{-4}$
10 °Brix	0,30	$1,31 \cdot 10^{-3}$	0,29	$1,35 \cdot 10^{-3}$	0,31	$1,28 \cdot 10^{-3}$
20 °Brix	0,26	$1,54 \cdot 10^{-3}$	0,29	$1,38 \cdot 10^{-3}$	0,29	$1,36 \cdot 10^{-3}$

El règim hidràulic dels fluids damunt les plaques és clarament laminar, amb nombres de Reynolds que no arriben a 100. Flesland (1995a) ha treballat sobre el procés de crioconcentració en placa amb solucions de sacarosa, i obté els nombres de Reynolds següents:

- 5 % p/p *Re*: 71-148
- 10 % p/p *Re*: 82-270
- 20 % p/p *Re*: 52-121

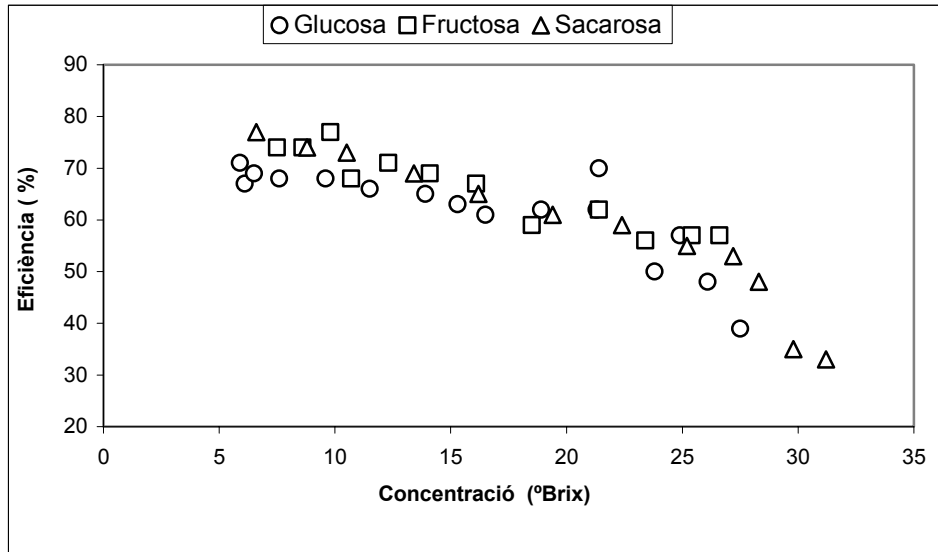
La velocitat del fluid sobre la placa és un paràmetre interessant per comparar amb altres treballs. No s'observa una tendència clara, si bé en les solucions de sacarosa s'intueix un descens progressiu amb la concentració. En el cas dels assaigs amb les solucions de glucosa i fructosa, les variacions de velocitat del fluid sobre la placa estan lligades a les variacions del flux màssic unitari ( $\Gamma$ ) que va augmentar a concentracions més altes, a causa del fet que es va reduir la superfície de les plaques.

Els assaigs de crioconcentració sobre placa de Flesland (1995a) es fan a una velocitat aproximada de 0,4 m/s, i Chen (2000), amb solucions al 10 % p/p de sacarosa, utilitza velocitats mitjanes de fluid sobre placa d'entre 0,31 i 1,07 m/s (*Re*: 200-2500). Cal destacar també que Miyawaki (2005), en assaigs amb un sistema tubular de crioconcentració en capa, treballa a velocitats de 2,5 m/s i concentra solucions de sacarosa del 41,4 % p/p al 54,8 % p/p, amb gel format del 18,7 % p/p.

### 2.1.9. Eficiència de la concentració

En general, com menys soluts retingui el gel format, més s'haurà pogut concentrar la solució. A la figura 4.15 es mostra la variació de l'eficiència (calculada amb l'equació 3.9) amb la concentració de la solució, i s'observa que per a la glucosa i la sacarosa la seva tendència és disminuir clarament amb l'augment de la concentració de la solució que es va concentrant. Les eficiències més altes del procés es donen per a la fructosa en les primeres etapes de la concentració, però baixen ràpidament i en les etapes de valors de concentració mitjans, els tres sucres tenen eficiències semblants, una mica superiors per a la sacarosa. Si bé la concentració límit obtinguda per a la fructosa és la més petita, en les últimes etapes de la seva concentració l'eficiència es manté. Les eficiències del procés per a la glucosa i la sacarosa baixen ràpidament amb les concentracions més elevades. Tot això indica que, com més gran és la concentració de la solució, menor és el valor de l'eficiència de concentració, i el procés és més eficient per a valors menors de la concentració.

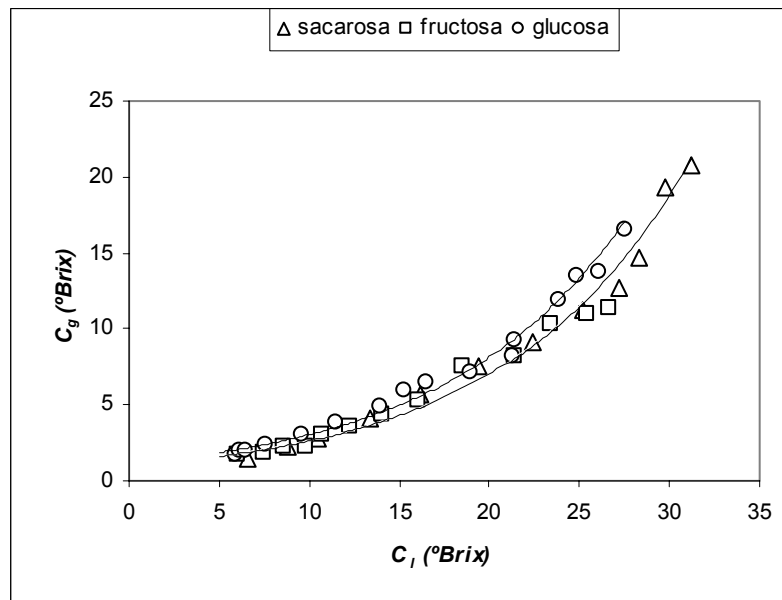
Figura 4.15. Eficiència de la concentració segons la concentració en fase líquida i el tipus de solut



### 2.1.10. Relació concentració gel-solució

Pel que fa al gel format, el contingut de sòlids solubles segueix una tendència exponencial amb la concentració, tal com es mostra en la figura 4.16.

Figura 4.16. Concentració en el gel ( $C_g$ ) en funció de la concentració en la fase líquida ( $C_l$ ) i el tipus de solut



A la taula 4.24 trobem els resultats de l'ajust de les dades experimentals a aquest tipus d'equació.

Taula 4.24. Variació de la concentració en el gel\*

Concentració gel			
Model exponencial: $C_g = b \cdot \exp(a \cdot C_l)$	a	b	R <sup>2</sup>
Glucosa	0,0987	1,1332	0,9856
Fructosa	0,098	0,9962	0,9772
Sacarosa	0,0986	0,977	0,9836

(\*) Unitats:  $C_g$  i  $C_l$  en °Brix

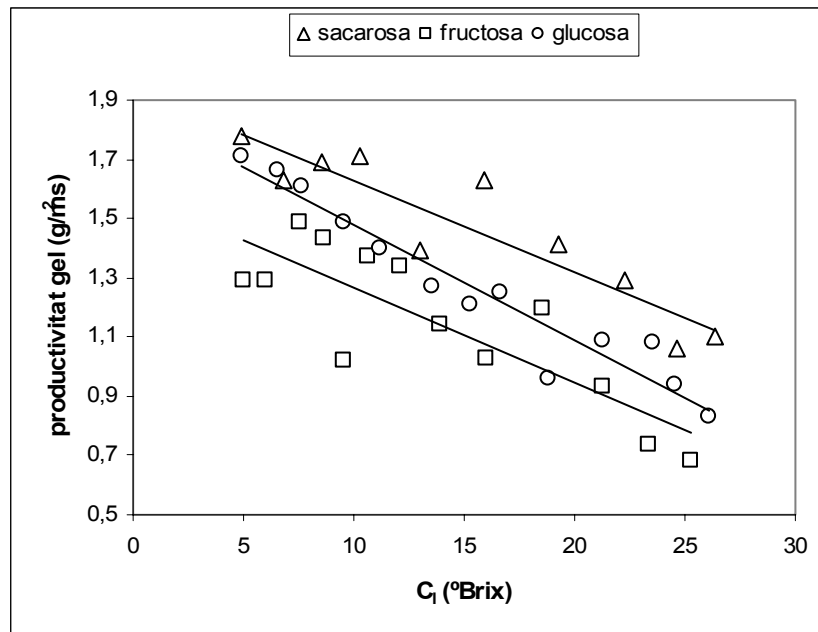
Aquesta tendència exponencial és similar a la que es descriu en l'apartat 2.1.4 (fig. 4.9) per a l'evolució de la concentració de gel amb el temps. Flesland (1995a) també obté una relació exponencial entre la concentració del gel format i la concentració de la solució, en els experiments de crioconcentració en capa amb solucions de sacarosa. És destacable la coincidència d'aquest comportament amb els models descrits per explicar l'efecte de la concentració en la viscositat (Ibarz, 1989b, Rao, 1994), cosa que confirmaria la importància de la viscositat en el procés de crioconcentració.

El valor del paràmetre  $a$  és lleugerament superior per a la glucosa, cosa que indica que, en la mateixa concentració, el gel adquirirà més sucres que en la sacarosa i la fructosa.

### 2.1.11. Productivitat de gel

Per a sistemes comercials la productivitat de gel per unitat de superfície de placa i per unitat de temps és un paràmetre de molt interès. En general, com es pot apreciar en la figura 4.17, l'evolució d'aquest paràmetre segueix la tendència indicada per a la velocitat mitjana de creixement de gel segons la concentració (apartat 2.1.6).

Figura 4.17. Productivitat de gel en funció de la concentració en fase líquida ( $C_l$ ) i el tipus de solut

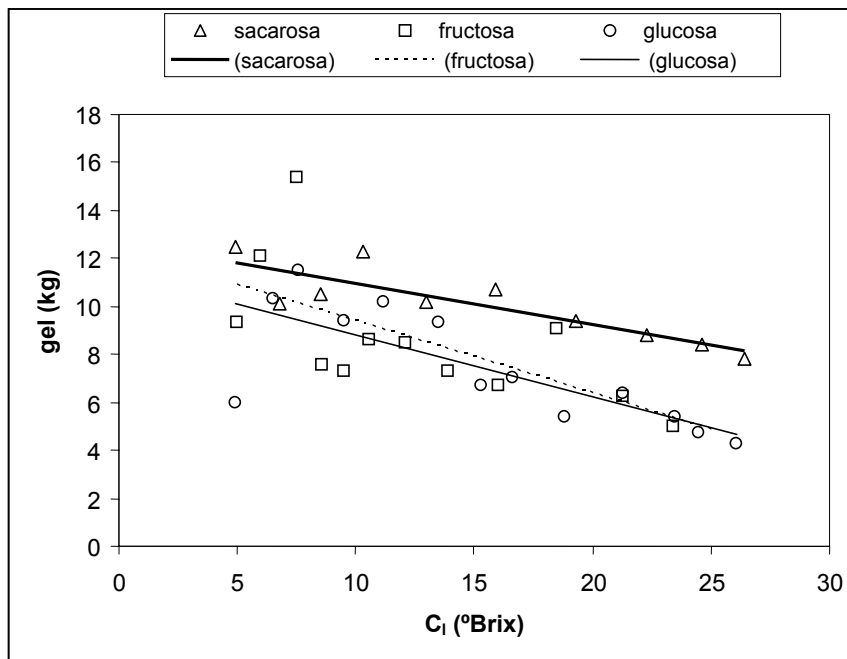


La sacarosa es mostra amb major productivitat de gel (1,78-1,06 g/m<sup>2</sup>s) que la glucosa (1,71-0,83 g/m<sup>2</sup>s) i la fructosa (1,49-0,68 g/m<sup>2</sup>s). Flesland (1995a), en assaigs de crioconcentració en capa sobre placa en règim laminar, amb solucions de sacarosa, obté productivitats d'entre 1,0 i 1,4 g/m<sup>2</sup>s a concentracions del 20 % p/p, i 0,5-0,9 g/m<sup>2</sup>s a concentracions del 30 % p/p.

### 2.1.12. Eficiència de producció de gel

Un altre paràmetre que serveix per estudiar el procés de crioconcentració és l'eficiència de producció de gel, que es defineix com la relació entre els kg de gel formats en la concentració de la solució i els kg que s'haurien de formar en les mateixes condicions amb aigua, en tant per cent (equació 3.10). *A priori* es podria pensar que l'eficiència de producció de gel disminuiria considerablement amb l'augment de la concentració, ja que la quantitat de gel que es forma va disminuint al llarg del procés (figura 4.18). En canvi, si s'observa la figura 4.19, es veu que la pèrdua d'eficiència al final del procés és molt petita.

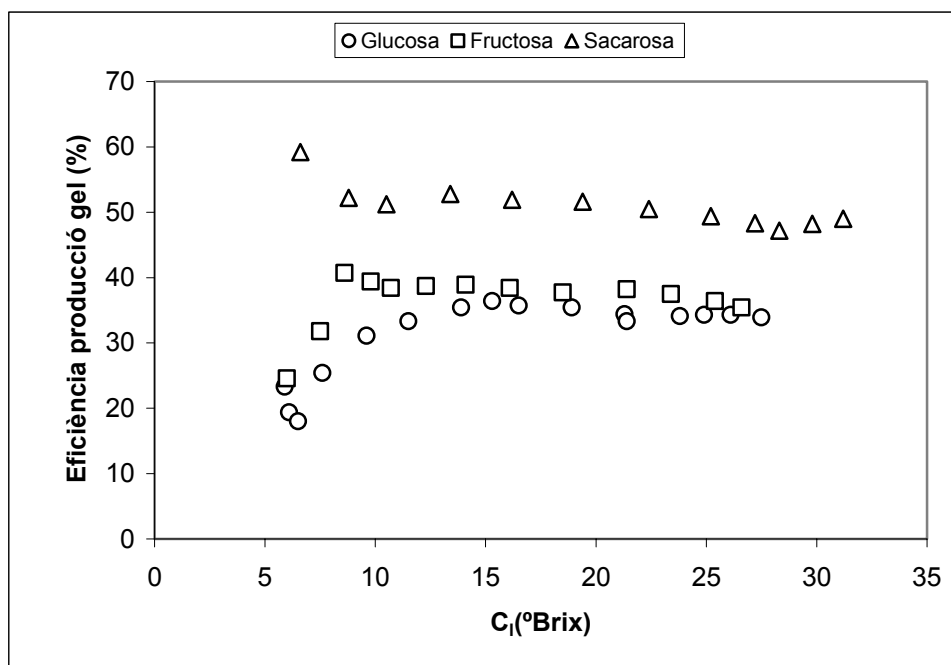
Figura 4.18. Quantitat de gel obtingut en funció de la concentració en fase líquida (C<sub>i</sub>) i el tipus de solut



Això és degut al fet que els kg de gel teòrics que podrien formar-se durant el procés de concentració també disminueixen. Amb l'augment de la concentració, la temperatura d'evaporació del refrigerant ha de baixar per assolir el punt de congelació de la solució. Com més baixa és la temperatura d'evaporació, menor és el rendiment del compressor, i per tant, menys quantitat de gel a partir d'aigua pura podria formar-se a les plaques. La sacarosa té el punt de congelació més elevat que la glucosa i la fructosa i per això la temperatura d'evaporació del refrigerant no ha de ser tan baixa. Per aquests motius la sacarosa té les millors eficiències de producció de gel durant tot el procés. Les eficiències per a la fructosa són una mica millors que per a la glucosa. En el cas d'aquesta última, els resultats de l'inici del procés són els més baixos, la qual cosa no pot explicar-se segons els raonaments anteriors. Estranyament, a l'inici de la concentració la quantitat de gel format

va ser molt petita. De qualsevol manera, els millors resultats s'obtenen amb la sacarosa, i els seus valors oscil·len al voltant del 50 %.

Figura 4.19. Eficiència de producció de gel segons la concentració en fase líquida ( $C_l$ ) i el tipus de solut



### 2.1.13. Consum energètic específic

S'ha calculat el consum energètic unitari ( $W_u$ ) per als diferents fluids, segons les dades de la taula 3.9. Els resultats es recullen a la taula 4.25. Els millors valors són els de la sacarosa (1,45 kWh/°Brix), i són més alts per a la glucosa i la fructosa (2 kWh/°Brix). És a dir, per concentrar 1 °Brix la sacarosa consumeix menys energia elèctrica, és més eficient. Probablement és a causa del rendiment tèrmic de l'equip, més alt quan treballa a temperatures d'evaporació més altes (sacarosa) que quan treballa a temperatures d'evaporació més baixes (glucosa i fructosa).

Taula 4.25. Estimació del consum energètic

Sucre	Temps de procés (h)	Increment de concentració (°Brix)	Consum energètic (kW · h)	Consum energètic unitari (kW · h / °B)
Glucosa	19,6	22,5	44,9	2,0
Fructosa	19,2	21,6	44,0	2,0
Sacarosa	16,6	26,2	38,0	1,45

## 2.2. Assaigs amb suc de fruita i fluid simulació

### 2.2.1. Límits de concentració assolits en l'equip. Justificació

S'han realitzat assaigs de crioconcentració amb suc de poma, pera i taronja a concentracions inicials de 14,5, 13 i 11,1 °Brix, respectivament, similars a les de suc fresc, i amb una solució barrejada de sucres (fluid simulació) a una concentració inicial de 16 °Brix. Les condicions dels assaigs amb suc i fluid simulació es descriuen en l'apartat 3.6 de "Material i mètodes".

Les dades més importants dels assaigs es recullen a la taula 4.26. La concentració més alta s'obté en la solució del fluid simulació, on s'arriba a 32,7 °Brix en un temps de 12,25 h. Els nivells de concentració assolits en els suc de pera i poma són molt similars (30,8 °Brix en 14,88 h i 30,2 °Brix en 13,17 h, respectivament).

Taula 4.26. Principals paràmetres dels assaigs amb suc i fluid simulació

	Suc poma	Suc pera	Suc taronja	Simulació
Concentració inicial solució (° B)	14,5	13	11,1	16
Concentració final solució (° B)	30,2	30,8	28,8	32,7
Concentració final gel (° B)	10,5	12,1	14,4	16,9
Temps total (h)	13,17	14,88	25	12,2
Nombre d'etapes de concentració	3	3	4	4
Interval concentració etapa 1 (°Brix)	14,5 a 18,4	13,1 a 18,3	11,1 a 15,5	16 a 19,8
Interval concentració etapa 2 (°Brix)	18,4 a 23,8	18,8 a 26	15,7 a 20,4	19,1 a 24
Interval concentració etapa 3 (°Brix)	24,1 a 30,2	26,1 a 30,8	20,4 a 25,1	24,1 a 27,9
Interval concentració etapa 4 (°Brix)			25,1 a 28,8	26,9 a 32,7
Velocitat mitjana de concentració (°B/h)	1,19	1,19	0,71	1,37

Les velocitats de concentració dels suc (excepte la taronja) i del fluid simulació són superiors a les de glucosa i fructosa i inferiors a les de sacarosa. És destacable la baixa velocitat de concentració de la taronja. En el suc de taronja la concentració té lloc més lentament (28,8 °Brix en 25 h), perquè es va començar a 11,1 °Brix i també perquè durant els assaigs la superfície de refredament i congelació va ser un 33 % inferior que en la resta de suc i fluid simulació.

### 2.2.2. Evolució de la concentració amb el temps

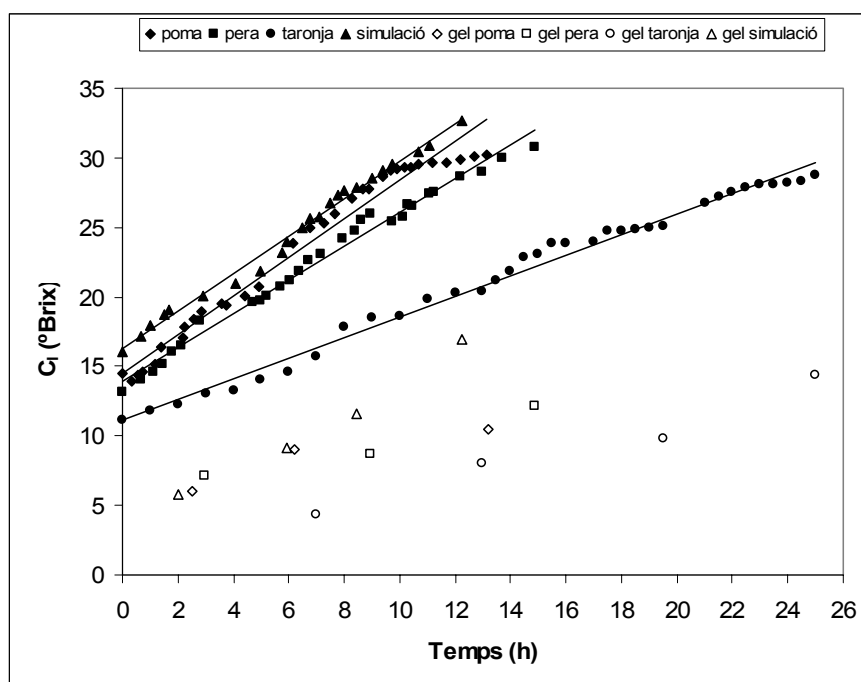
A la figura 4.20 es mostra la variació del contingut en sòlids solubles per als fluids i per al gel que es va separant al llarg del temps de procés. En el cas del suc de pera i el fluid simulació, la variació és lineal, mentre que per al suc de poma s'observa una variació lineal fins a aproximadament les deu primeres hores. A partir d'aquest moment, el suc de poma obtingut augmenta la seva concentració amb el temps. El suc de taronja també presenta una bon ajust lineal.

A la taula 4.27 es mostren els valors dels paràmetres de l'ajust lineal de la variació de la concentració dels suc amb el temps de processament. Tant l'ajust com les estimacions dels paràmetres han resultat significatius en un nivell de probabilitat del 95 %. Es pot destacar l'última etapa del procés de concentració de suc de poma, que a partir de

29 °Brix tendeix a una asymptota, que representaria el límit de concentració per a aquest equip, amb un increment de la concentració al llarg del temps gairebé inapreciable.

El principal factor que influeix en els resultats obtinguts podria ser la gran quantitat d'escuma formada durant els assaigs amb tots els suc, cosa que dificulta la transferència de calor per convecció entre el fluid i la superfície freda. Es considera que la formació d'escuma es podria disminuir amb la descàrrega del fluid en el fons del dipòsit i minimitzant el tram d'aspiració de la bomba.

Figura 4.20. Evolució amb el temps de la concentració en la fase líquida i en el gel



Taula 4.27. Evolució de la concentració en suc de fruita

$$\text{Model lineal: } C = b + at$$

Mostra	$b$ (°Brix)	$a$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$
Suc poma*	13,80 ± 0,32	1,58 ± 0,06	0,9934
Suc pera	13,90 ± 0,45	1,21 ± 0,05	0,9810
Suc taronja	11,11 ± 0,42	0,74 ± 0,06	0,9891
Fluid simulació	16,24 ± 0,41	1,35 ± 0,06	0,9908

(\*): fins a 10 h

Sobre l'evolució de la concentració dels sòlids solubles en el gel, les poques dades obtingudes, molt influenciades per les condicions dels assaigs, no permeten extreure gaires conclusions, si bé s'observa en general amb el temps una certa tendència exponencial, no tan pronunciada com en els sucres simples. S'aprecia una major retenció de soluts en el fluid simulació que en els suc, lligada a la major concentració del fluid simulació.

### 2.2.3. Velocitat mitjana de formació de gel ( $V_g$ )

A la taula 4.28 es presenten per als suc i el fluid simulació els resultats de les velocitats mitjanes de gel segons la concentració de la fase líquida. S'ha calculat la velocitat d'acord amb l'equació 3.12 de l'apartat 4.4. de "Metodologia".

**Taula 4.28.** Velocitat mitjana de creixement del gel ( $V_g$ ) per als suc i el fluid simulació

Suc poma		Suc pera		Suc taronja		Fluid simulació	
Conc. (°Brix)	$V_g$ ( $\mu\text{m/s}$ )	Conc. (°Brix)	$V_g$ ( $\mu\text{m/s}$ )	Conc. (°Brix)	$V_g$ ( $\mu\text{m/s}$ )	Conc. (°Brix)	$V_g$ ( $\mu\text{m/s}$ )
14,5 a 18,4	0,869	13,1 a 18,3	1,188	11,1 a 15,5	0,49	16 a 19,8	1,075
18,4 a 23,8	0,775	18,8 a 26	0,598	15,7 a 20,4	0,72	19,1 a 24	0,729
24,1 a 30,2	0,323	26,1 a 30,8	0,377	20,4 a 25,1	0,56	24,1 a 27,9	0,529
				25,2 a 28,8	0,54	26,9 a 32,7	0,522

La velocitat mitjana de creixement del gel disminueix amb la concentració de la fase líquida. Tot i el reduït nombre de dades obtingudes, també es comprova que, en la mateixa concentració, el fluid simulació presenta en general velocitats més altes.

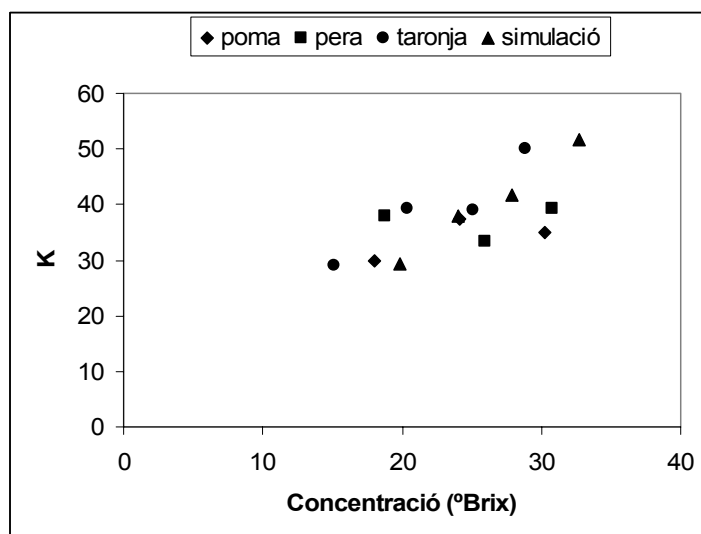
Si es comparen globalment aquests resultats amb els dels sucres, resulta que, en la mateixa concentració, la velocitat de creixement del gel és més alta en els sucres simples que en els suc i el fluid simulació.

### 2.2.4. Ràtio d'impuresa relativa (coeficient de distribució mitjà)

A la figura 4.21 es mostra la variació de la impuresa relativa del gel amb la concentració de la fase líquida. Els resultats més satisfactoris del procés de crioconcentració són els que impliquen valors de la proporció d'impuresa del gel més baixos. La tendència general és augmentar la impuresa amb l'increment de concentració en el cas del fluid simulació, igual que succeïa amb els sucres simples assajats en el mateix equip (Raventós, 2007). Tanmateix, els resultats obtinguts amb els suc indiquen una tendència de comportament una mica diferent. Es considera que aquestes diferències podrien ser degudes a la formació d'escuma, a la durada dels assaigs durant el procés de concentració i a la velocitat del fluid sobre les plaques. L'escuma formada dificulta la transferència de calor, però pot ajudar a la transferència de massa, creant una major turbulència en la interfície sòlid-líquid.



Figura 4.21. Ràtio d'impuresa relativa segons la concentració de suc i fluid simulació



Fins als 24-25 °Brix els assaigs amb fluid simulació es fan gairebé a cabal màssic doble que els suc, amb major velocitat de fluid sobre placa, règim més turbulent i per això major oportunitat dels soluts per sortir de la interfície gel-líquid cap a la solució, i menor ràtio d'impuresa en el gel.

A partir d'una concentració aproximada de 24-25 °Brix, els assaigs amb els suc de poma i pera van ser més llargs que els assaigs amb el suc de taronja i el fluid simulació, de la qual cosa va resultar una velocitat mitjana de creixement de gel més baixa, segons s'aprecia a la taula 4.28. En la mateixa concentració i com menys velocitat de creixement de gel, menys retenció de soluts.

### 2.2.5. Règim hidràulic i cabal del fluid sobre la placa

D'acord amb el que s'ha exposat en l'apartat 2.1.8, el tipus de règim hidràulic que cal esperar sobre la placa és de tipus laminar. Els valors mitjans de cabal volúmic ( $Q$  en L/s) mesurats amb el cabalímetre electromagnètic sobre la conducció d'impulsió, a la sortida de la bomba centrífuga, són els de la taula 4.29.

Taula 4.29. Cabal mitjà en els assaigs de suc i fluid simulació, segons interval de concentració

Suc de poma		Suc de pera		Suc de taronja		Fluid simulació	
Conc. (°Brix)	$Q$ (L/s)	Conc. (°Brix)	$Q$ (L/s)	Conc. (°Brix)	$Q$ (L/s)	Conc. (°Brix)	$Q$ (L/s)
14,1 a 18,4	0,72	13,1 a 18,8	1,04	11,1 a 15,7	1,29	16 a 19,8	1,56
18,4 a 23,8	1,03	18,3 a 26	0,92	15,7 a 20,4	0,95	19,1 a 24	1,53
24,1 a 30,2	1,12	26,1 a 30,8	1,09	20,4 a 25,1	1,15	24,1 a 27,9	1,26
				25,1 a 28,8	1,05	26,9 a 32,7	1,20

D'altra banda, els valors de flux màssic per unitat d'amplada de la placa ( $\Gamma$  en kg / m · s) s'indiquen a la taula 4.30. El flux màssic es calcula mitjançant l'equació 3.17, a partir del cabal volúmic ( $Q$ ).

**Taula 4.30.** Flux màssic mitjà ( $\Gamma$ ) per a cada etapa de concentració

	$\rho_l$ (kg/m <sup>3</sup> )	$a_p$ (m)	$\Gamma$ (kg / m · s)
Suc de poma			
14,5 a 18,4 °Brix	1.084	2,4	0,325
18,4 a 23,8 °Brix	1.115	2,4	0,48
24,1 a 30,2 °Brix	1.147	2,4	0,53
Suc de pera			
13,1 a 18,3 °Brix	1.084	2,4	0,47
18,8 a 26 °Brix	1.116	2,4	0,43
26,1 a 30,8 °Brix	1.140	2,4	0,52
Suc de taronja			
11,1 a 15,5 °Brix	1.072	3,2	0,43
15,7 a 20,4 °Brix	1.093	2,4	0,43
20,4 a 25,1 °Brix	1.113	2,4	0,53
25,2 a 28,8 °Brix	1.130	2,4	0,49
Simulació			
16 a 19,8 °Brix	1.089	2,4	0,71
19,1 a 24 °Brix	1.108	2,4	0,71
24,1 a 27,9 °Brix	1.126	2,4	0,59
26,9 a 32,7 °Brix	1.149	2,4	0,57

Les dades de flux màssic són en general superiors a les dels sucres de la mateixa concentració. On es manifesten més clarament aquests valors superiors és en el fluid simulació.

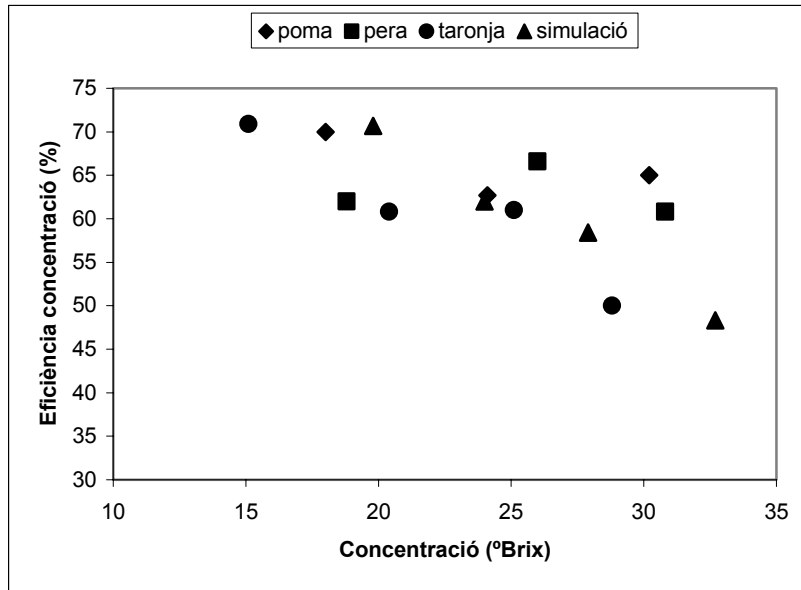
**Foto 4.1.** Flux de suc de pera sobre placa amb formació d'ones



#### 2.2.6. Eficiència de la concentració

A la figura 4.22 es mostra la variació de l'eficiència de la concentració dels fluids, calculada mitjançant l'equació 3.9, en funció de la concentració de la fase líquida. Els resultats obtinguts indiquen que en el fluid simulació i en el suc de taronja, la tendència és que, com més concentració de la fase líquida, menys eficiència en la concentració.

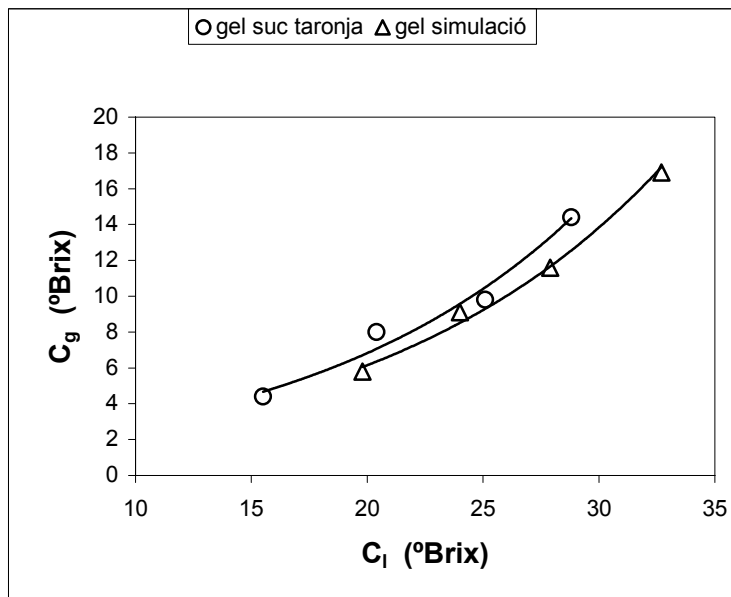
Figura 4.22. Eficiència de la concentració segons la concentració dels suc



### 2.2.7. Relació concentració gel-solució

A causa del nombre i les condicions dels assaigs realitzats, es considera que únicament les dades del fluid simulació i del suc de taronja poden aportar informació d'interès. L'evolució de la concentració en el gel a mesura que avança el procés de concentració presenta una tendència de tipus exponencial segons les dades de la taula 4.31.

Figura 4.23. Concentració en el gel ( $C_g$ ) en funció de la concentració en fase líquida ( $C_l$ ) del suc de taronja i fluid simulació



Taula 4.31. Variació de la concentració en el gel del fluid simulació

<b>Concentració gel</b>			
Model exponencial: $C_g = b \cdot \exp(a \cdot C)$	a	b	R <sup>2</sup>
Suc de taronja	0,0844	1,2628	0,9675
Fluid simulació	0,081	1,2187	0,9888

El comportament és similar al de les solucions de sucres simples, si bé, en la mateixa concentració, el gel format és més pur. Aquest comportament es pot explicar en bona part pels motius següents:

– La duració dels assaigs en el fluid simulació (entre 120 i 270 minuts) i en el suc de taronja (entre 330 i 420 minuts) supera àmpliament la dels sucres simples (90 minuts). Per tant, en la mateixa concentració, la velocitat mitjana de creixement del gel en el fluid simulació (entre 0,52 i 1,07  $\mu\text{m/s}$ ) i en el suc de taronja (entre 0,49 i 0,72  $\mu\text{m/s}$ ) és inferior que en els sucres simples (entre 0,74 i 1,95  $\mu\text{m/s}$ ).

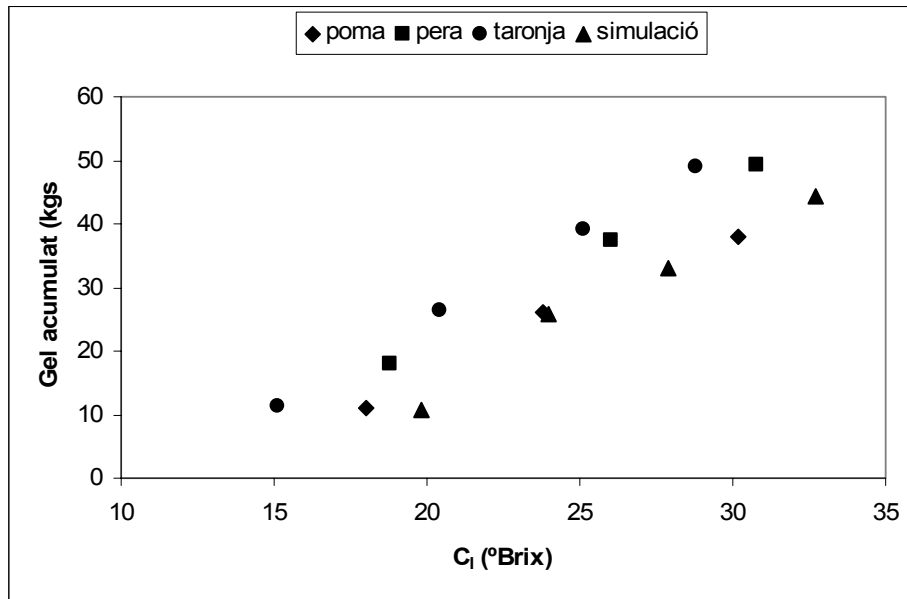
– En els assaigs amb fluid simulació, el cabal volumètric oscil·la entre 1,6 L/s i 1,2 L/s, mentre que en les solucions de sucres el cabal mitjà és de 0,95 L/s.

Aquest efecte conjunt de menor velocitat de creixement de gel amb major cabal i, per tant, major velocitat del fluid sobre la placa, crea condicions més favorables per facilitar la sortida dels soluts des de la interfície cap a la solució i reduir-ne la retenció en el gel.

#### 2.2.8. Productivitat i tipus de gel format

A mesura que la solució es va concentrant, la quantitat d'aigua eliminada en forma de gel augmenta. Així, en la figura 4.24 es mostra la variació del gel acumulat en funció del contingut en sòlids solubles que adquireix la solució que es concentra. S'observa que, per a una mateixa concentració de la solució, la quantitat de gel separat és més gran en el suc de taronja, i és menor per al fluid simulació i el suc de pera. Aquestes diferències són degudes probablement al fet que els assaigs de suc de taronja es van iniciar a concentració més baixa que la resta, i és precisament a baixes concentracions que s'ha de separar més gel per augmentar un grau de concentració.

Figura 4.24. Quantitat de gel acumulat en els assaigs de suc i fluid simulació

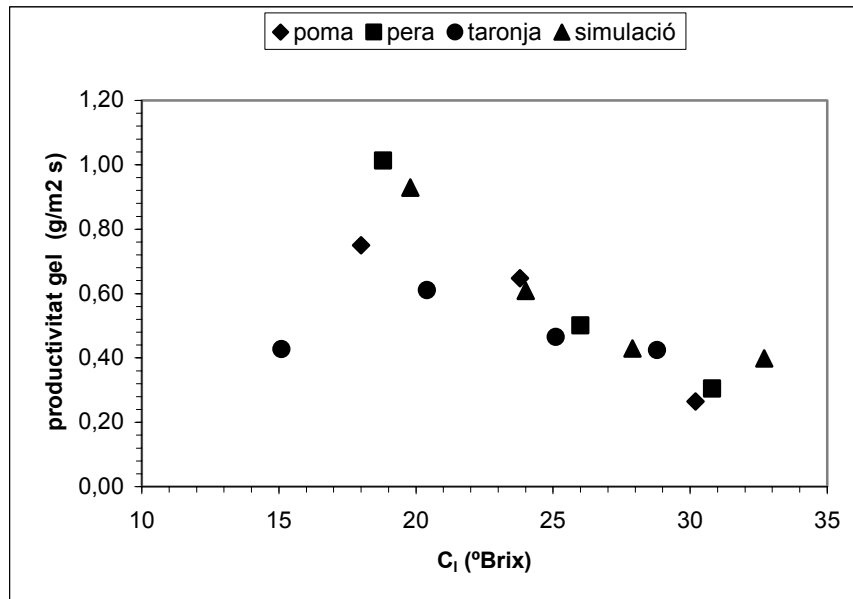


La productivitat de gel disminueix amb l'increment de concentració de la fase líquida, segons es reflecteix a la figura 4.25. Com ja s'ha indicat anteriorment, en augmentar la concentració, el punt de congelació disminueix i la fase líquida ha de baixar més la temperatura. Com més baixa sigui la temperatura, més baix serà també el rendiment tèrmic de l'equip. Aquest efecte, combinat amb l'increment de viscositat, dificulta el contacte entre placa i fluid, es redueix la transferència de calor i s'alenteix la producció de gel.

Els valors de productivitats de gel oscil·len entre 1 i 0,25 g/m<sup>2</sup>s quan la concentració varia entre 15,1 i 32,7 °Brix. Els millors resultats s'obtenen amb el suc de pera i el fluid simulació, de composició molt similar al suc de pera. Destaca el baix valor de productivitat del primer assaig del suc de taronja. Aquest comportament s'explica per la menor producció de gel durant aquest assaig, ja que es va treballar aproximadament al 60 % de la capacitat frigorífica de l'equip.

Flesland (1995a), treballant amb solucions de sacarosa entre el 20 % i el 30% w/w, dona un índex de productivitat d'entre 1,3 i 0,5 g/m<sup>2</sup>s.

Figura 4.25. Productivitat de gel en els suc i el fluid simulació, segons la concentració en fase líquida ( $C_l$ )



A diferència de la crioconcentració de les solucions de sucres, amb els suc i el fluid simulació no disposem de prou dades per comprovar si hi ha *subrefredament constitucional* i, per tant, si el tipus de gel format és dendrític.

En aquest cas es van fer observacions del procés de descongelació a temperatura ambient del gel format en els assaigs amb suc (fotografies 4.2 i 4.3). Sorpren la rapidesa amb què els soluts retinguts surten del gel, cosa que indicaria que el gel format seria de tipus dendrític que, en desfer-se, crea canals preferents que permeten el drenatge dels soluts cap a l'exterior. Els experiments de congelació-descongelació de solucions de sacarosa, glucosa, fructosa, lactosa i Na Cl a concentracions de l'1 % al 20% p/p descrits per Yee (2003) semblen confirmar aquestes observacions.

Fotos 4.2 i 4.3. Descongelació de gel de suc de pera a temperatura ambient



### 2.2.9. Consum energètic

S'ha calculat el consum energètic unitari ( $W/u$ ) per als diferents fluids, segons la definició donada per l'equació 3.14. Els millors valors es donen en el fluid simulació (1,78 kWh/°Brix), i són una mica més alts per als suc (2,04 kWh/°Brix). Probablement això és degut a una millor transferència de calor a causa de l'absència d'escuma sobre la superfície d'intercanvi, al menor gruix de gel produït durant els assaigs i a l'absència d'altres sòlids solubles. Satittade (2001), emprant un equip a escala pilot per a crioconcentració per suspensió de suc de pinya entre 14,4 °Brix i 18,2 °Brix, ha mesurat un consum d'energia de 5 kWh/°Brix.

També s'ha determinat el consum d'energia elèctrica per quilogram de fluid tractat, amb valors que oscil·len entre 0,26 i 0,30 kWh/kg producte. Aquests resultats tripliquen els que s'assenyalen en altres treballs (Lemmer, 2001). Aquestes diferències s'atribueixen principalment al fet de treballar a concentracions més elevades i amb un equip de refrigeració estàndard, no dissenyat específicament per a l'estalvi energètic, a les baixes temperatures d'evaporació durant els assaigs (-12 °C a -20 °C), amb un COP (*coeficient of performance*) d'entre 2 i 1,5, aproximadament el 50 % del que assenyala Flesland (1995a).

Pot resultar interessant quantificar el consum mitjà d'energia per obtenir 1 kg de gel pur. Les dades es recullen a la taula 4.32.

**Taula 4.32.** Consum específic d'energia per kg de gel pur obtingut a partir dels suc i fluid simulació

Suc de poma		Suc de pera		Fluid simulació	
Conc (°Brix)	kWh/kg	Conc (°Brix)	kWh/kg	Conc (°Brix)	kWh/kg
14,5 a 30,2	0,93	13 a 30,8	0,80	16 a 32,7	0,75

Els resultats obtinguts per al suc de pera i el fluid simulació són força similars. Tot i que no s'han pogut obtenir dades per al suc de taronja, se sospita que podrien ser més altes.

### 3. COMPARACIÓ DELS RESULTATS AMB ALTRES ASSAIGS DE CRIOCONCENTRACIÓ EN CAPA DE GEL

A la taula 1.7 de l'apartat 8 d'"Antecedents" es fa un recull de resultats experimentals d'assaig de crioconcentració en capa en fluids alimentaris. En aquest apartat ampliarem i comentarem els resultats obtinguts.

#### **Resultats de Flesland (1995a)**

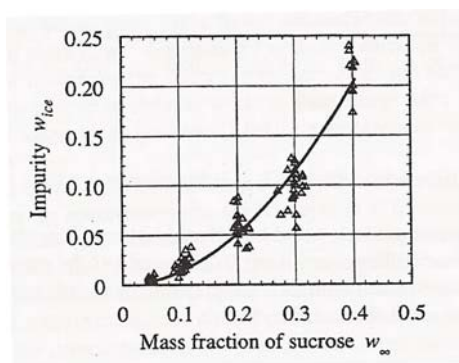
Experiments amb solucions de sacarosa per comparar els resultats amb els dels cristal·litzadors en suspensió.

El dispositiu experimental consisteix en una placa freda de 40 cm d'alçada per 6 cm d'amplada, refrigerada amb isopropanol. Per evitar el subrefredament, abans dels assaigs amb les solucions, es passa aigua sobre la placa per crear una capa molt prima de gel pur.

Amb assaigs realitzats amb 4 litres de solucions de sacarosa a concentracions d'entre el 5 % i el 40 % (p/p), la retenció de soluts en el gel varia entre el 0,3 % i el 26,5 % (p/p). Les velocitats mitjanes de creixement de gel oscil·len entre  $3 \cdot 10^{-7}$  i  $3 \cdot 10^{-6}$  m/s. El règim hidràulic sobre la placa és laminar, amb nombres de Reynolds d'entre 300 i 40. El nombre de Reynolds més baixos, al voltant de 40, s'obtenen a concentracions de solució del 40 % (p/p). La velocitat del fluid sobre la placa és de 0,4 m/s.

La concentració de soluts en el gel en funció dels continguts de soluts en solució és de tipus exponencial, com es mostra a la figura 4.26.

Figura 4.26. Relació entre el retentiu en el gel i la fracció massica de sucre (Flesland, 1995a)



Pel que fa a la productivitat de gel ( $g / m^2 \cdot s$ ), varia entre 1,3 i 0,5 en l'interval de concentracions del 20 % i el 30 % (p/p).

Respecte a aquests resultats, els obtinguts en l'equip semiindustrial de crioconcentració de la Planta Pilot d'Indústries Alimentàries només es poden comparar amb les solucions de sacarosa. Les velocitats de creixement de gel i les velocitats del fluid sobre la placa no són gaire diferents en tots dos experiments. Pel que fa al gel obtingut, cal dir que, en la mateixa concentració de la solució, el gel format al nostre equip és més brut. Als nostres assaigs no es va formar la capa inicial de gel pur, i probablement això va produir un major subrefredament durant la nucleació, que va atrapar més soluts en el gel format (Scholz, 1993). L'evolució de la concentració en el gel amb la concentració de la fase líquida segons la figura 4.26 és de tipus exponencial, la mateixa tendència observada en els nostres assaigs amb sacarosa i amb la resta de sucres i sucs (fig. 4.16 i 4.23).



## Resultats de P. Chen (2000)

La finalitat dels experiments era estudiar les inclusions de solut en el gel format en capa sobre una superfície metàl·lica en condicions de fluids subrefredats. Es van utilitzar solucions de sacarosa, llet sencera, llet desnatada, suc de taronja, NaCl, a diferents concentracions. Es van investigar els efectes de la velocitat de creixement del gel, de la velocitat del fluid i de la concentració de soluts en la retenció de soluts en el gel format.

El dispositiu experimental consisteix en dos canals verticals (un per a la solució, de 5 cm d'ample per 45 cm d'alt, i l'altre per al refrigerant, de 5 cm d'ample i 30 cm d'alt) separats per una placa metàl·lica d'1 mm de gruix. La solució i el refrigerant circulen a contracorrent pels canals. Com a refrigerant s'utilitza una solució de glicol al 50 %. Totes les solucions es refreden prèviament fins a 0 °C, abans d'entrar al canal. La duració dels assaigs varia entre 0,5 i 5 h segons la velocitat de gel.

Després de cada assaig, la superfície de gel es renta amb aigua per treure'n el darrer gel format de tipus dendrític.

Assajant per a diferents concentracions i variant la velocitat del suc en la placa i la velocitat mitjana de creixement del gel, proposa l'equació 4.22.

$$K = a + bC_l + c \frac{\overline{V}_g}{v_z^{0,5}}, \quad (4.22)$$

on:

$K$  és la relació entre la concentració de soluts en el gel i la concentració de solut en la solució (coeficient de distribució mitjà) ( $C_g / C_l$ )

$C_l$  és la concentració de soluts en la solució (p/p)

$\overline{V}_g$  és la velocitat mitjana de creixement del gel pur ( $\mu\text{m/s}$ )

$v_z$  és la velocitat mitjana del fluid sobre la placa (m/s)

Les velocitats mitjanes del fluid dins el canal de la solució oscil·len entre 0,3 i 1,1 m/s i el nombre de Reynolds varia entre 200 i 2.500.

Per a cada solució ha realitzat diferents proves a escala de laboratori per correlacionar-ho. Per exemple: per a la sacarosa s'ha operat amb concentracions de l'1,3, 5, 10, 20 i 30 % de pes i amb diferents velocitats de descens del suc per la placa, compreses entre 0,3 i 1,1 m/s, i amb velocitats de creixement del gel de 0,31 a 1,07  $\mu\text{m/s}$ . El valor es detalla en la taula 4.33.

**Taula 4.33.** Valor de les constants de l'equació 4.22

Solució	Concentració (% p/p)	a	b	c	R <sup>2</sup>
Solució de sacarosa	1-30	-0,14	2,06	0,14	0,96
Llet sencera	1-10	-0,02	0,36	0,08	0,96
Llet desnatada	1-20	-0,11	1,59	0,13	0,96
Suc de taronja	1-30	-0,12	2,18	0,12	0,98
Solució de NaCl	1-5	-0,19	12,68	0,17	0,92

Les dades dels nostres experiments amb les solucions de sacarosa i de suc de taronja s'utilitzen per aplicar l'equació 4.22, amb les constants de la taula 4.33 per comprovar l'adequació al model de Chen. Amb aquestes dades s'elabora la taula 4.34.

**Taula 4.34.** Comparació entre els coeficients de distribució mitjans ( $k$ ) obtinguts en els assaigs a l'equip de la planta pilot i els que s'obtidrien amb el model de Chen (2000)

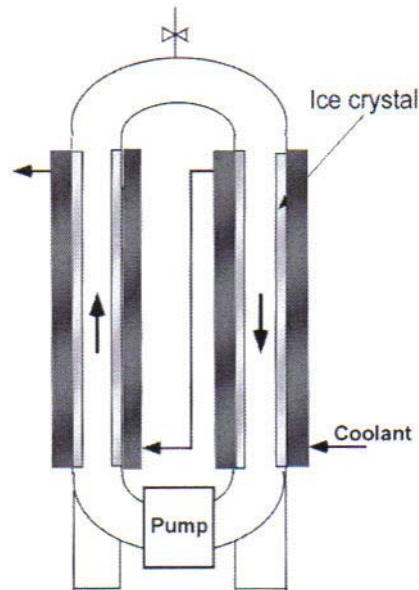
	Planta pilot	Model Chen (2000)
Sacarosa		
4,9 °Brix	0,23	0,45
10,3 °Brix	0,31	0,55
19,3 °Brix	0,41	0,68
Suc de taronja		
15,7 °Brix	0,28	0,33
20,4 °Brix	0,39	0,42

En general les dades obtingudes en el nostre equip milloren les esperades per aplicació del model de Chen (2000). En el cas del suc de taronja, les dades del nostre equip s'apropen força al model de Chen, probablement a causa del fet que les condicions experimentals són molt similars (les velocitats de gel i les del fluid sobre la placa es troben dins el mateix interval que les condicions dels assaigs de Chen).

### **Resultats de Miyawaki (2005)**

Experiments en un sistema tubular de producció de gel segons l'esquema de la figura 4.27. S'estudien els efectes de les condicions d'operació sobre el coeficient de distribució de soluts entre el gel i la solució (ràtio d'impuresa relativa). També s'exploren els límits de concentració que es poden assolir amb aquest equip. L'equip es compon de dos conductes rectes de 35,7 mm de diàmetre interior i 4 m de llargada, dues corbes i bomba de circulació. Els conductes rectes es refreden mitjançant el pas d'un refrigerant per la part exterior.

Figura 4.27. Detall del sistema tubular de crioconcentració (Miyawaki, 2005)



Abans de l'inici dels assaigs de crioconcentració es fa passar aigua pura per aconseguir una capa prima de gel pur amb la finalitat d'evitar el subrefredament inicial, que causa una elevada contaminació de soluts en el primer gel que es forma. Abans de l'entrada de les solucions en l'equip de crioconcentració, les solucions es refreden a temperatures properes al seu punt de congelació.

Els resultats més destacables obtinguts amb aquest sistema són els que s'indiquen a la taula 4.35.

Taula 4.35. Resum dels resultats d'assaigs de Miyawaki (2005)

Mostra	$T$	$C_a$	$C_f$	$C_g$	$V_g$	$V_z$
Cafè	95	2	5,8	0,4	2,15	2,54
Cafè concentrat	112	16	31,2	4,6	1,44	3,45
Suc tomàquet	91	5,5	12,5	0,85	1,73	3,11
Suc tomàquet concentrat	130	20	40,8	7	1,69	3,68
Solució sacarosa	90	8,9	20,7	0,65	1,52	3,46
Solució sacarosa	130	41,4	54,8	18,7	0,84	3,65

$t$ : temps (min)

$C_a$ : concentració inicial (% p/p)

$C_f$ : concentració final (% p/p)

$C_g$ : concentració de gel (% p/p)

$V_g$ : velocitat de creixement de gel ( $\mu\text{m/s}$ )

$V_z$ : velocitat fluid (m/s)

Els millors resultats de crioconcentració en capa de fluids alimentaris són els de Miyawaki (2005). Així, resulta que, mentre que en la resta d'experiments les velocitats del fluid sobre la capa freda amb prou feines arriben a 1 m/s, en els assaigs de l'equip de la figura

4.27 es treballa a velocitats d'entre 2,5 i 3,7 m/s. Cal considerar també que, a mesura que es forma el gel en els conductes, la secció de pas disminueix, amb el corresponent augment de la velocitat i del nombre de Reynolds, cap a un règim més turbulent que pot facilitar la sortida dels soluts de la interfície gel-líquid cap a la solució (Scholz, 1993), i per tant, menor retenció de soluts en el gel format.

Per tant, si es vol obtenir un gel amb baix contingut en soluts, les velocitats baixes ( $\leq 1$  m/s) del fluid sobre la superfície freda podrien resultar limitants en els sistemes de pel·lícula descendent.

## V. CONCLUSIONS

— La simplicitat constructiva i d'operació de l'equip dissenyat a la Planta Pilot d'Indústries Alimentàries, basat en la tecnologia de crioconcentració en capa, es presenta com una alternativa industrial davant els equips actualment existents al mercat, basats en la tecnologia de cristal·lització en suspensió.

— Els fluids assajats (solucions de sucres) tenen un comportament newtonià en l'interval de concentracions de treball. Per a cada concentració es constata que el punt de congelació és més alt en la sacarosa i menor en solucions de glucosa i fructosa. Els sucres i el fluid simulació (barreja de sucres simples) mostren un comportament intermedi entre la sacarosa i la glucosa.

— Els límits de concentració assolits en l'equip són els següents:

Sacarosa	Glucosa	Fructosa	Suc poma	Suc pera	Suc taronja	Simulació
31,2 °B	27,5 °B	26,6 °B	30,2 °B	30,8 °B	28,8 °B	32,7 °B

— La sacarosa es mostra com el sucre d'una major velocitat mitjana de concentració (°Brix/h), a causa del seu punt de congelació més alt. En el cas dels sucres de pera, poma i fluid simulació, els resultats obtinguts quant a velocitat de concentració són intermedis entre els de sacarosa, glucosa i fructosa, que són coherents amb la seva composició en sucres.

Sacarosa	Glucosa	Fructosa	Suc poma	Suc pera	Suc taronja	Simulació
1,58	1,15	1,13	1,19	1,19	0,71	1,37

— En tots els fluids assajats, els millors resultats s'obtenen a baixes concentracions, ja que, a mesura que augmenta la concentració, la velocitat mitjana de creixement de gel disminueix, mentre que el contingut en sòlids solubles en el gel format augmenta. L'equip dissenyat es considera idoni per treballar preferentment a baixes concentracions.

— En la mateixa concentració, els assaigs amb sucres i fluid simulació presenten menys retenció de sòlids solubles en el gel que les solucions de sucres simples.

— En els assaigs amb solucions de sacarosa s'ha posat de manifest l'existència d'un subrefredament constitucional, que afavoreix la formació de gel de tipus dendrític. Sembla raonable pensar que amb la resta de sucres passi un fenomen semblant. La descongelació del gel format en els assaigs amb sucres sembla confirmar també el tipus de gel dendrític. Aquest tipus de formació afavoreix la retenció de soluts en el gel.

— El consum energètic de l'equip és superior als sistemes de crioconcentració comercials.

— L'anàlisi dels resultats obtinguts, així com la comparació de les condicions experimentals dels assaigs realitzats en l'equip amb les descrites en altres investigacions, permeten identificar possibles millores que caldria realitzar en futurs assaigs i en el disseny de nous equips.

Entre aquestes millores es proposen les següents:

- Sistema frigorífic:
  1. Major potència frigorífica en l'equip
  2. Possibilitat de regular la potència frigorífica
- Unitat de congelació:
  3. Reduir el subrefredament inicial mitjançant la creació d'una capa prima de gel pur sobre la placa, abans d'iniciar els assaigs amb fluids alimentaris
- Sistema hidràulic:
  1. Millorar el disseny del sistema hidràulic per minimitzar la producció d'escuma en els assaigs amb suc. Aquesta millora inclou el canvi de la bomba d'impulsió, així com el sistema de descàrrega del fluid al tanc de recollida.
  2. Incrementar el cabal de treball, per obtenir velocitats més altes sobre la placa. Sistema de distribució del fluid sobre la placa fàcilment regulable.
- Eficiència energètica:
  3. La instal·lació de l'equip s'hauria de realitzar en un espai degudament condicionat, amb la qual cosa s'incrementaria la seva eficiència energètica.
  4. Establir un procés en cascada, en diverses etapes de concentració, de manera similar als múltiples efectes de l'evaporació, de manera que el fluid concentrat pugui passar a una nova etapa de concentració. D'aquesta manera podem millorar el consum energètic del sistema.

## **VI. AGRAÏMENTS**

A la meua directora de Tesi, Dra. Mercè Raventós, pels ànims, per la seva insistència, pel seu recolzament i per la seva amistat.

Al company Josep Maria Auleda, per la seva col·laboració, les seves suggerències, aclariments i discussions sobre la criocentració.

A tots el companys de l'Escola Superior d'Agricultura de Barcelona i del Departament d'Enginyeria Agroalimentària i Biotecnologia. De forma especial a: Sònia, Jordi, Paco, Enric, Josep, Joan, ...

Al Dr. Nacenta, per les seves idees en el disseny de l'equip, per l'entusiasme transmet i pel seu bon humor.

Especialment a la meua família, pel seu suport i pel temps que m'han concedit.





## VII. BIBLIOGRAFIA

Aguado, M.A., Ibarz, A. (1988) Variación de la densidad de un zumo de manzana con la temperatura y concentración. *Alimentación, Equipos y Tecnología*, Marzo, 209-216.

Ahmed, S, H, A. J. (1990) United States Patent, US 4 959 234.

Aider, M., De Halleux, D., Akbache, A (2007). Whey cryoconcentration and impact on its composition. *Journal of Food Engineering*. 82, 92-102.

Alvarado, J. D., Aguilera, J. M. Métodos para medir propiedades físicas en industrias de alimentos. Editorial Acribia, SA.

Anon (1993). Freeze concentration opens new product opportunities. *Food engineering*. 65 (3) 50-52.

ASHRAE (2002) Refrigeration Handbook (SI). Chapter 8.

Auleda, J.M. (2008). Procés de càlcul per concentrar fluids amb crioconcentrador de capa. Tesi doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya.

Ayel, V., Lottin, O., Fauchaux, M., Sallier, D., Peerhossaini, M. (2006). Crystallization of undercooled aqueous solutions: experimental study of free dendritic growth in cylindrical geometry. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 49, 1876-1884.

Bayindirli, L., Ozilgen, M., and Urgan, S. (1993). Mathematical analysis of freeze concentration of apple juice. *Journal of Food Engineering*. 19, 95-107.

Best, D.E., Vasavada, K.C. (1993). Freeze concentration of dairy products phase 2. Prepared for Electric Power Research Institute and U.S. Department of Energy Office of the Industrial Programs.

Boonsupthip, W., Heldman, D.R. (2007). Prediction of frozen food properties during freezing using product composition. *Journal of food science*. 72 (5) E254-E263.

Botsaris et al. United States Patent. Patent 5,966,966. Process and system for freeze concentration using ultrasonic nucleation useful in effluent processing. Oct. 19, 1999.

Braddock, R.J., Marcy, J.E. (1985). Freeze concentration of pineapple juice. *Journal of Food Science*. 50, 1636-1639.

Braddock, R. J: *Quality of freeze concentrated grapefruit juice*: Proceeding XIX International Symposium of the Int. Fed. of Fruit Juice Producers , The Hague, May 1986.

Braddock, R.J., Marcy, J.E. (1987). Quality of freeze concentrated orange juice. *Journal of Food Science*. 52 (1), 159-162.

Brouwer, J.P., Alkemade, M.M.C., Bierman, G. (1995). Techno-economic comparison of technologies for the concentration of a mixed leachant bleed stream. *Desalination*. 101, 211-218.

- Bruin, S., Jongen, Th.R.G. (2003) Food Process Engineering: The Last 25 Years and Challenges Ahead. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2 (2) , 42-81.
- Burton, J.A., Prim, R., Slichter, W.P. (1953). The distribution of solute in crystals grown from the melt. *The Journal of Chemical Physics*. 21 (1), 1987-1996.
- Butler, M.F. (2001). Instability formation and directional dendritic growth of ice studied by optical interferometry. *Crystal Growth & Design*. 1 (3), 213-223.
- Butler, M.F. (2002a). Growth of solutal ice dendrites studied by optical interferometry. *Crystal Growth & Design*. 2 (1), 59-66.
- Butler, M.F. (2002b). Freeze concentration of solutes at the ice/solution interface studied by optical interferometry. *Crystal Growth & Design*. 2 (6), 541-548.
- Caretta, O., Courtot, F., Davies, T. (2006). Measurement of salt entrapment during the directional solidification of brine under forced mass convection. *Journal of Crystal Growth*. 294, 151-155.
- Casp, A., Abril, J. (1999) Procesos de conservación de alimentos. Ed. AMV. Madrid.
- Chandrasekaran, S.K., Judson King, C. (1971). Solid-liquid phase equilibria in multicomponent aqueous sugar solutions. *Journal of food science*. 36, 699-704.
- Chang, H.D., Tao, L.C. (1981). Correlations of enthalpies of food systems. *Journal of Food Science*. 46 (5), 1493-1497.
- Chen, C.S. (1985a). Thermodynamic analysis of the freezing and thawing of foods: Enthalpy and apparent specific heat. *Journal of food science*. 50 (4), 1158-1162.
- Chen, C.S. (1985b). Thermodynamic analysis of the freezing and thawing of foods: Ice content and Mollier diagram. *Journal of food science*. 50 (4), 1163-1166.
- Chen, C.S. (1986). Effective molecular weight of aqueous solutions and liquid foods calculated from the freezing point depression. *Journal of food science*. 51 (6), 1537-1539 i 1553
- Chen, C.S. (1987). Relationship between water activity and freezing point depression of food systems. *Journal of food science*. 52 (2), 433-435.
- Chen, C.S. (1986). Bound water and freezing point depression of concentrated orange juices. *Journal of food science*. 53 (3), 983-984.
- Chen, X.D., Chen, P. (1996). Freezing of aqueous solution in a simple apparatus designed for measuring freezing point. *Food Research International*. 29 (8), 723-729.
- Chen, P., Chen, X.D., Free, K.W. (1998). Solute inclusion in ice formed from sucrose solutions on a sub-cooled surface. An experimental study. *Journal of Food Engineering*. 38, 1-13.

Chen, P., Chen, X.D., Free, K.W. (1999). An experimental study on the spatial uniformity of solute inclusion in ice formed from falling film flows on a sub-cooled surface. *Journal of Food Engineering*. 39, 101-105.

Chen, P., Chen, X. D., Free, K.W. (2000). Effect on insoluble particles upon solid inclusion levels in ice formed on a subcooled stainless steel surface. *Journal of Food Process Engineering*. 23, 145-161.

Chen, P., Chen, X.D. (2000). A generalized correlation of solute inclusion in ice formed from aqueous solutions and food liquids on sub-cooled surface. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 78, 312-319.

Chiampo, F., Conti, R. (2002). Crioconcentrazione di succhi di frutta in un impianto pilota. *Industrie delle Bevande*. 31: 182, 550-554

Choi, Y., Okos, M.R. (1986). Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods. In *Food Engineering and Process Applications*. 1: 93-101. London: Elsevier Applied Science Publishers.

Chudotvortsev, I.G., Yatsenko, O.B. (2007). Concentration and temperature of eutectic points in glucose-water and saccharose-water systems, determined by the method of fractional melting of ice. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 80 (2), 201-205.

Conlon, W.M. (1990). Recent Improvements to the freeze crystallization method of water purification. Polar Spring Corporation. 3501 Edison Way. Menlo Park, California 94025 USA.

Conti, Chiampo, Guidoboni, (2000) *Freeze concentration of fruit juices*. Department of Material Science and Chemical Engineering, Politecnico di Torino.

Corella Pellicer, A. Martínez, R. (2004). Estudi del límit de concentració de solucions de glucosa, sucrosa i fructosa amb l'equip de crioconcentració de la planta pilot de l'ESAB. Treball final de carrera. ESAB (UPC).

Daan, H.A. (1974). A Technological and economical evaluation of freeze concentration systems. PhD Dissertation. University of Eindhoven, The Netherlands.

Davies, M.R., Dickenson, C. J., Smith, I. B. (1987). The practical application of freeze concentration to beer production: European Brewery Convention 21st Symposium. Allied Breweries Ltd., Burton-on-Trent DE 14 IBZ, Regne Unit, 647-654

Debenedetti, P.G., Roberts, C.J. (1999). Structure and dynamics in concentrated, amorphous carbohydrate-water systems by molecular dynamics simulation. *J. Phys. Chem. B*. 103, 7308-7318.

deBruyn, A.M.H., Rasmussen, J. B. (2001). Freeze concentration of ambient waters for toxicity testing. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 20 (8), 1733-1739

de Cindio, B., Correria, S., Hoff, V. (1995). Low temperature sugar-water equilibrium curve by a rapid calorimetric method. *Journal of Food Engineering*. 24, 405-415.

Deshpande, S.S, Bolin, H.R., Salunkhe, D. K. (1982). Freeze concentration of fruit juices. *Food Technol.* May: 68-82.

Deshpande, S.S., Cheryan, M., Sathe, S.K., Salunkhe, D.K. (1984). Freeze concentration of fruit juices. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 20 (3) 173-248.

Dickey, L.C., Craig, J.C.Jr., Radewonuk, E.R., Mcaloon, A.J., Holsinger, V.H. (1995). Low temperature concentration of skim milk by direct freezing and vacuum evaporation. *J Dairy Sci*. 78, 1369-1376.

Dupont Technical Information of Refrigerants Suva® *Thermodynamic Properties* of Suva HP62 Refrigerant [R-404A (44/52/4)] T-HP62—SI. Suva 507 [R-507A].

Earle, R. L. (1988). *Ingeniería de los alimentos: las operaciones básicas del procesado de los alimentos* 2a edició. Ed. Acribia. Saragossa.

Esteve Bonmatí, P. Márquez Gargallo, M. J. (2004) Propostes de millora del circuit hidràulic del crioconcentrador a pressió atmosfèrica de la planta pilot Treball final de carrera. ESAB (UPC).

Fellows, P. (1988). *Food processing technology. Principles and practice*. Ellis Horwood, Ltd. Chichester, Regne Unit. Traducció 1ª edició (1994), 2ª edició (2007): *Tecnología del procesado de los alimentos*. Ed. Acribia. Saragossa.

Flesland, O., Song, X., Strømmen, I. (1993). Freeze concentration of some heat sensitive solutions. *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Congress on Engineering and Food*. Japan.

Flesland, O. (1995a). Freeze concentration by layer crystallization. *Drying Technol.* 13:1713-1739. Marcel Dekker, Inc., Nova York.

Flesland, O. (1995b). *Studies on freeze concentration by suspension and layer crystallization*. Tesi doctoral. Universitat de Trondheim. Noruega.

Fricke, B.A., Becker, B.R. (2001). Evaluation of thermophysical property models for foods. *HVAC&Research*. 7 (4) 311-330.

Gabas, A.L., Telis-Romero, J., Telis, V.R.N. (2003). Influence of fluid concentration on freezing point depression and thermal conductivity of frozen orange juice. *International Journal of Food Properties*. 6 (3), 543-556.

Ghizzoni, C., Del Popolo, F., Porretta, S. (1995). Quality of cryoconcentrated red fruit juices as a function of volatile fraction. *Rivista Italiana Eppos*. 15, 5-21.

Geankoplis, C.J. (2003). *Transport processes and separation process principles (includes unit operations)*. 4<sup>th</sup> Ed. Upper Saddle River : Prentice Hall.

- Gómez Domínguez, O. (2005). Crioconcentración de soluciones de glucosa, fructosa y sacarosa en una instalación experimental de placas. Treball Final de Carrera. ETSEAL(UdL). 2005
- Góral, D., Kluza, F. (2002). Experimental and analytical determination of freezing point depression. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities*. 5 (2) Series Agricultural Engineering.
- Grao Montoya, R. (2003). Crioconcentració en la indústria alimentària. Treball final de carrera. ESAB (UPC).
- Habib, B., Farid, M. (2006). Heat transfer and operating conditions for freeze concentration in a liquid-solid fluidized bed heat exchanger. *Chemical Engineering and Processing*. 45, 698-710.
- Habib, B., Farid, M. (2007). Freeze concentration of milk and saline solutions in a liquid-solid fluidized bed: Part I. Experimental. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 46 (12), 1400-1411.
- Hartel, R.W. (1992). Freeze concentration. In *Handbook of food engineering*, Heldman, D.R., Lund, D.B. Marcel Dekker, Inc. New York. 373-392.
- Hartel, R.W. and Chung, M. G. (1993). Contact nucleation of ice in fluid dairy products. *Journal of Food Engineering* 18 281-296.
- Hartel, R.W. and Espinel, L.A. (1993). Freeze concentration of skim milk. *Journal of Food Engineering*. 20, 101-120.
- Heist, J.A. (1979). Freeze concentration, *Chemistry Engineering*, 86 (10), 72-82
- Heldman, D.R. (1974). Predicting the relationship between unfrozen water fraction and temperature during food freezing using freezing point depression. *Trans. ASAE*. 17:63.
- Heredia, L.; Mendía, M. (2004). *La Crioconcentració. Descripció i puesta en marcha de un crioconcentrador de placas semiindustrial*. UPC, Barcelona
- Niro Process Technology, B.V., (2004).
- Hindmarsh, J.P., Russell, A.B., Chen, X.D. (2005). Measuring dendritic growth in undercooled sucrose solution droplets. *Journal of Crystal Growth*. 285, 236-248.
- Huige, N.J.J. (1972a). Nucleation and growth of ice crystals from water and sugar solutions in continuous stirred tank crystallizers. PhD Dissertation. University of Eindhoven, The Netherlands.
- Huige, N.J.J., and Thijssen, H.A.C. (1972b). Production of large crystals by continuous ripening in a stirred tank. *J. Crystal Growth*. 13/14. 483-487

- Ibarz, A., Miguelsanz, R. (1989a). Variation with temperature and soluble solids concentration of the density of a depectinated and clarified pear juice. *Journal of Food Engineering*, 10, 319-323
- Ibarz, A., Pagán, J., Gutiérrez, J., Vicente, M. (1989b). Rheological properties of clarified pear juice concentration. *Journal of Food Engineering*. 10, 57-63.
- Ibarz, A., Barbosa-Cánovas G.V. (1998) Operaciones unitarias en la ingeniería de alimentos. Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, PA.
- Ibarz, A., Barbosa-Cánovas, G.V., Garza, S. Gimeno, V. (1999) Métodos experimentales en ingeniería alimentaria. Acribia. Saragossa.
- Ibarz, A., Barbosa-Canovas, G. V. (2005). Operaciones unitarias en la ingeniería de Alimentos. Editorial Mundi-Prensa.
- International Critical Tables of numerical data, physics, chemistry and technology. 1926-1930. International Research Council and the National Academy of Sciences by the National Research Council of the United States of America.
- Jansen, H. et al. (2001). Concentración por congelación de disoluciones acuosas: un nuevo método para obtener productos innovadores de alta calidad. *CTC Alimentación*, 10, 13-15.
- Jansens, P.J. (1994). Fractional suspension crystallization of organic compounds. Tesis doctoral. Delft University of Technology.
- Jie, W., Lite, L., Yang, D. (2003). The correlation between freezing point and soluble solids of fruits. *Journal of Food Engineering*. 60 (4), 481-484
- Kammerer, P.A. Jr., Lee, G.F (1969). Freeze concentration of organic compounds in dilute aqueous solutions. *Environmental Science & Technology*. 3 (3), 276-278.
- Kawasaki, K., Matsuda, A., Kadota, H. (2006). Freeze concentration of equal molarity solutions with ultrasonic irradiation under constant freezing rate: effect of solute. *Chemical Engineering Research and Design*. 84 (A2), 107-112.
- Kepner, R.E., van Straten, S., Weurman, C. (1969). Freeze concentration of volatile components in dilute aqueous solutions. *J. Agr. Food Chem.* 17 (5) 1123-1127.
- Klug, D.L. (1993). The influence of impurities and solvents on crystallization. In *Handbook of Industrial Crystallization*. Myerson, A.S. Butterworth-Heinemann. Series in Chemical Engineering. 65-87.
- Kobayashi, A., Shirai, Y., Nakanishi, K., Matsuno, R., (1996). A method for making large agglomerated ice crystals for freeze concentration. *Journal of Food Engineering*. 27, 1-15.
- Kouros, S., Crawford, M.E., Diller, K.R. (1990a). Microscopic study of coupled heat and mass transport during unidirectional solidification of binary solutions-I. Thermal analysis. *Int. J. Heat and Mass Transfer*. 33 (1) 29-38.

- Kourosh, S., Diller, K.R., Crawford, M.E. (1990b). Microscopic study of coupled heat and mass transport during unidirectional solidification of binary solutions-II. Mass transfer analysis. *Int. J. Heat and Mass Transfer*. 33 (1) 39-53.
- Kramer, A., Wani, K., Sulli, J.H. (1971). Freeze concentration by directional freezing. *Journal of Food Science*. 36, 320-322.
- Laari, A., Louhi, M., Shirai, Y., Matsuno, R., Palosaari, S. (1990). Kinetics of freeze concentration in sugar solutions. 1<sup>st</sup>. *Symposium on Industrial Crystallization*. Garmisch-Partenkirchen, 18-20/9/1990, 34-41.
- Lemmer, S., Klomp, R., Ruemekorff, R., Scholz, R., (2001) Preconcentration of wastewater through the Niro freeze concentration process. *Chem. Eng. Technol*. 24, 5 485-488.
- Lee, M., Song, K.B. (1995). Application of ice nucleation active bacteria in freeze concentration of food products and characterization of ice nucleation protein. *Food and Biotechnology*. 4 (3), 164-168.
- Lee, Y. C., Lee, S. W. (1998a). Quality changes during storage in Korean cloudy pear juice concentrate by different methods. *Food Science and Biotechnology*, Vol 7, núm 2, 127-130.
- Lee, Y. C., Lee, S. W. (1998b). Quality changes during storage in Korean pear juice concentrate by three methods. *Journal of Food Quality*. 22, 565-571.
- Lerici, C.R., Piva, M., Dalla Rosa, M. (1983). Water activity and freezing point depression of aqueous solutions and liquid foods. *Journal of food science*. 48 1667-1669
- Lide, D.R., Handbook of chemistry and physics. 7a edició, 1995-1996. CRC Press.
- Liu, L., Miyawaki, O., Nakamura K., (1997). Progressive freeze-concentration of model liquid food. *Food Sci. Technol. Int. Tokyo* 3 (4), 348-352.
- Liu, L., Fujii, T., Hayawaka, K., Miyawaki, O. (1998) Prevention of initial supercooling in progressive freeze-concentration. *Biosci. Biotechnol. Biochem*, 62 (12), 2467-2469.
- Liu, L., Miyawaki, O., Hayawaka, K. (1999) Progressive freeze-concentration of tomato juice. *Food Sci. Technol. Res*. 5 (1), 108-112.
- Lorain, O., Thiebaud, P., Badorc, E., Aurelle, Y. (2001). Potential of freezing in wastewater treatment : soluble pollutant applications. *Water Research*. 35 (2), 541-547.
- Mafart, P. (1994), Ingeniería industrial alimentaria. Ed. Acribia

Mahmutoğlu, T., Esin, A. (1996). Distribution coefficients at the interface for carrot juice at slow freezing rates. *Journal of Food Engineering*. 27, 291-295.

Main, G., Morris, J. (1996). A comparison of table and "Late Harvest" style cayuga white wines made with amelioration, freeze and Evapor® concentrated juices. *Proceedings 4<sup>th</sup> Internat. Symp. Cool Clim Vitic and Enol.*

Maltini, E., Mastrocola, D., Pittia, P., Dalla Rosa, M., Tonizzo, A. (1998). Preparazione e conservazione di succo crioconcentrato di actinidia. *Rivista di Frutticoltura*. 10, 53-56.

Maltini, E., Mastrocola, D. (1999). Preparazione di succo integrale crioconcentrato di kiwifruit, *Industrie delle Bevande*, 28 (159), 6-9.

Martinez, N., Andrés, A.M., Chiralt, A., Fito, P., (1998). Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno. Departamento de Tecnología de Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia. Editorial U.P.V.

Matsuoka, M. Developments in melt crystallization. In *Advances in Industrial Crystallization*. Garside, J., Davey, R.J., Jones, A.G. Butterworth-Heinemann Ltd. 1991; 229-244.

Melgarejo, P., (1995). *Aislamiento, cálculo y construcción de cámaras frigoríficas*. A. Madrid Vicente, Ediciones.

Miki, H., Hayakawa, K (1996). An empirical equation for estimating food enthalpy in a freezing temperature range. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*. 29 (7), 659-663.

Miles, C.A., Van Beek, G., Veerkamp, C.H. Calculation of thermophysical properties of foods. In *Physical properties of foods*, Jowitt, R., Escher, F., Hallström, B., Meffert, H.F.Th., Spiess, W.E.L., Vos, G.; Applied Science Publishers; London and New York, 1983; 269-312.

Miles, C.A., Mayer, Z., Morley, M.J., Houska, M (1997). Estimating the initial freezing point of foods from composition data. *International Journal of Food Science and Technology*. 32, 389-400.

Miyawaki, O., Liu, L. Nakamura, K. (1998). Effective partition constant of solute between ice and liquid phases in progressive freeze-concentration. *Journal of Food Science*, 63 (5), 756-758

Miyawaki, O. (2001). Progressive freeze-concentration: a new method for high-quality concentration of liquid food. *Food Engineering Progress*. 5 (3), 190-194.

Miyawaki, O., Liu, L., Shirai, Y., Sakashita, S., Kagitani, K. (2005). Tubular ice system for scale-up of progressive freeze-concentration. *Journal of Food Engineering*. 69, 107-113.



Moura, S.C., Hubinger, M.D., Vitali, A.A. (1998). Predição da atividade de água e relação entre a atividade de água e a depressão do ponto de congelamento de sucos de fruta. *Ciencia e Tecnología de Alimentos*. 18 (4), Campinas Oct/Dec 1998.

Müller, M., Sekoulov, I. (1992). Waste water reuse by freeze concentration with a falling film reactor. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 26, , núm. 7-8, 1475-1482.

Nagashima, K., Furukawa, Y. (2000). Time development of a solute diffusion field and morphological instability on a planar interface in the directional growth of ice crystals. *Journal of Crystal Growth*. 209, 167-174.

Ohsaka, K., Trinh, E.H. (1998) Apparatus for measuring the growth velocity of dendritic ice in undercooled water. *Journal of Crystal Growth*. 194, 138-142.

Olowofoyeku, A. K., Gil, D., Kramer, A. (1980). Freeze concentration of apple juice by rotational unidirectional cooling. *International Journal of Refrigeration*. 3 (2), 93-97.

Omran, A.M., King, C. J. (1974). Kinetics of ice crystallization in sugar solutions and fruit juices. *AIChE Journal*. Vol. 20, núm. 4, 795-803.

Ozüm, B., Kirwan, D.J. (1976). Impurities in ice crystals grown from stierred solutions. *Analysis and design of Crystallization Processes*. AIChE Symposium Series. 153 (12), 1-6.

Patil, A.G., (1993). Freeze concentration: an attractive alternative. *Int. Sugar Jnl.* Vol 95, núm. 1137, 349-355.

Patino, H., Knudsen, F. B., Gress, H. S., Heard, G. E. (1991). Use of freeze concentration for preparing malt liqueurs, Technical Quarterly Master Brewers Association of the Americas. 28 (3), 108-110.

Perea Seixa, S. (2006). Determinació i estudi de les corbes de congelació de sucs concentrats de poma, pera, préssec i taronja. Treball final de carrera. ESAB.

Perry, R. H., Green, D. W. y Maloney, J. O. (2001). (Eds.). Perry: manual del ingeniero químico. 7a ed. McGraw-Hill. Mèxic, D. F.

Peters-Erjawetz, S., Ulrich, J., Tiedtke, M., Hartel, R.W. (1999). Milk fat fractionation by solid-layer melt crystallization. *JAOCS*. 76 (5), 579-584.

Ping Chen, X., Chen, D., Free, K. W. (2000). Effect of insoluble particles upon solid inclusion levels in ice formend on a subcooled stainless steel surface. Food Sceince and Process Enginieering Group. Febrer.

Portugal, E. (2005). Crioconcentració del zumo de manzana. Treball final de carrera. ESAB (UPC).

Pham, Q.T. (1996). Prediction of calorimetric properties and freezing time of foods from composition data. *Journal of Food Engineering*. 30, 95-107.

- Pronk, P. (2006). Fluidized bed heat exchangers to prevent fouling in ice slurry systems and industrial crystallizers. Ph. D. Thesis. Technical University of Delft. The Netherlands.
- Qian, R., Botsaris, G. D. (2001). A New Freeze Concentration Process for Minimum Effluent Process in Bleached Pulp. Final Report - 08/01/1997 - 01/31/2000. Work Performed Under Contract No. DE-FC07-97ID13534 For U.S. Department of Energy, By Tufts University Medford, MA.
- Qin, F. G. F., Zhao, J. C., Russell, A. B., Chen, X. D., Chen, J. J., Robertson, L. (2003a). Simulation and experiment of the unsteady heat transport in the onset time of nucleation and crystallization of ice from de subcooled solution. *Heat and Mass Transfer*. 46, 3221-3231.
- Qin, F.G.F., Russell, A.B., Chen, X.D., Robertson, L. (2003b). Ice fouling on a subcooled metal surface examined by thermo-response and electrical conductivity. *Journal of Food Engineering*. 59, 421-429.
- Qin, F., Chen, X.D., Ramachandra, S., Free, K. (2006). Heat transfer and power consumption in a scraped-surface heat exchanger while freezing aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*. 48, 150-158.
- Rao, M.A., Rizvi, S.S. (1995). Engineering properties of foods. 2a ed. Marcel Dekker.
- Ramos, A.M., Ibarz, A. (1998). Density of juice and fruit puree as a function of soluble solids content and temperature. *Journal of Food Engineering*. 35, 57-63.
- Ramos, F.A. et al. (2005). Changes in volatiles with the application of progressive freeze-concentration to Andes berry . *Journal of Food Engineering*. 69, 291-297.
- Rampp, M., Buttersack, C., Lüdemann, H-D. (2000). C,T-Dependence of the viscosity and the self-diffusion coefficients in some aqueous carbohydrate solutions. *Carbohydrate Research*. 328, 561-572.
- Ramteke, R.S., Singh, N.I., Rekha, M.N. and Eipeson, W.E. (1993). Review. Methods for concentration of fruit juices: a critical evaluation. *J. Food Sci. Technol*. Vol 30, núm 6, 391-402.
- Rane, M. V. et al. (2005). Sugarcane juice concentration: a new approach. *International Sugar Journal*. Vol.107 núm 1280. 476-482.
- Rane, M. V., Jabade, S. K. (2005). Freeze concentration of sugarcane juice in a jaggery making process. *Applied Thermal Engineering*. 25, 2122-2137.
- Rao, M.A., Rizvi, S.S.H. (1995). Engineering properties of foods. 2n edition. Marcel Dekker, Inc. New York.
- Raventós, M., Hernández, E., Auleda, J. M., Ibarz, A. (2007) Concentration of aqueous sugar solutions in a multi-plate cryoconcentrator. *Journal of Food Engineering*. 79, 577-585.

- Ratkje, S.K., Flesland, O. (1995). Modelling the freeze concentration process by irreversible thermodynamics. *Journal of Food Engineering*. 25, 553-567.
- Riedel, L. (1951). The refrigeration effect required to freeze fruits and vegetables. *Refrigeration Engineering*. 59:670.
- Rodriguez, A. (2004). Etude de la congélation comme technique de traitement des eaux: applications spécifiques. Tesi doctoral. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
- Rousseau, R.W., Sharpe, E.E. (1980) Freeze Concentration of Black Liquor: Characteristics and Limitations. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 19(1), 201-204.
- Rutter, J.W., Chalmers, B. (1953). A prismatic structure formed during solidification metals. *Can. J. Phys.* 31, 15-39.
- Schwartzberg, H.G. (1976) Effective heat capacities for the freezing and thawing of food. *Journal of Food Science* 41 (1) 152-156.
- Sanz-Bobi, M.A., Palacios, R., Arenas, A. (1996). Thermoelectricity applied to the cryoconcentration of orange juice. *15<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*. 259-263.
- Sattitade, G. (2001). Processing of concentrated lime juice using freeze concentration technology. King Mongkut's University of Technology Thonburi.
- Schwartzberg, H.G. (1988). Potential improvements in food freeze concentration. Paper presented at the *AIChE Natl. Meet.* Denver.
- Scholz, R., Wangnick, K., Ulrich, J. (1993). On the distribution and movement of impurities in crystalline layers in melt crystallization processes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 25, B156-B161.
- Semiati, R., Sutzkover, I., Hasson, D. (2000) Simple technique for measuring the concentration polarization level in a reverse osmosis system. *Desalination*. 131 117-127.
- Shafiur Rahman, M., Guizani, N., Al-Khaseibi, M., Al-Hinai, S.A., Al-Maskri, S.S., Al-Hamhami, K. (2002). Analysis of cooling curve to determine the end point of freezing. *Food Hydrocolloids*. 16, 653-659.
- Shapiro, J. (1961). Freezing-out, a safe technique for concentration of dilute solutions. *Science*. 133, 2063-2064
- Shirai, Y., Nakanishi, K., Matsuno, R., Kamikubo, T. (1985). Effects of polymers on secondary nucleation of ice crystals. *J. Food Sci.* 50, 401-406
- Shirai, Y., Sugimoto, T., Hashimoto, H., Nakanishi, K., Matsuno, R. (1987). Mechanism of ice growth in a batch crystallizer with an external cooler for freeze concentration. *Agric. Biol. Chem.* 51 (9), 2359-2366.

Shirai Y., Wakisaka, M., Miyawaki, O., Sakashita, S. (1998). Conditions of producing an ice layer with high purity for freeze wastewater treatment. *Journal of Food Engineering*. 38, 297-308.

Shirai Y., Wakisaka, M., Miyawaki, O., Sakashita, S. (1999). Effect of seed on formation of tube ice with high purity for a freeze wastewater treatment system with a bubble-flow circulator. *Wat. Res.* 33 (5), 1325-1329.

Shirai, Y., Wakisaka, M., Sakashita, S. (2001). Ice crystallization in a pilot-scale freeze waste water treatment system. *Chemical Engineering and Processing*. 40 201-208.

Smith, C. E., Schwartzberg, H. G. (1985). Ice crystal size changes during ripening in freeze concentration. *Biotech. Prog.* 1 (2) : 111.

Stocking, J.H., Judson King, C. (1976). Secondary nucleation of ice in sugar solutions and fruit juices. *AIChE Journal*. 22 (1), 131-140.

Teduka, M., Shirato, H., Inoue, T., Shiraki, K., Satou, T., Iwasaki, T. (2007a). Development of freeze-concentration equipment for high concentration liquor. *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU*. 33, 130-134.

Teduka, M., Matsuda, H., Hama, R. (2007b). Development of continuous freeze-concentration equipment: effect of shortening residence time of ice flakes in centrifuge. *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU*. 33, 319-322.

Teduka, M., Matsuda, H., Hama, R. (2007c). Development of continuous freeze-concentration equipment: opening ratio of screen in centrifugal separator. *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU*. 33 (6), 561-563.

Telis, V.R.N., Telis-Romero, J., Sobral, P.J.A., Gabas, A.L. (2007). Freezing point and thermal conductivity of tropical fruit pulps: mango and papaya. *International Journal of Food Properties*. 10, 73-84.

Telis, V.R.N., Telis-Romero, J., Mazzotti, H.B., Gabas, A.L. (2007). Viscosity of aqueous carbohydrate solutions at different temperatures and concentrations. *International Journal of Food Properties*. 10, 185-195.

Teraoka, Y., Saito, A., Okawa, S. (2002) Ice crystal growth in supercooled solution. *International Journal of Refrigeration*. 25, 218-225.

Thijssen, H. A. C., (1986) The economics and potentials of freeze concentration for fruit juices. International Federation of Fruit Juice Producers, XIX Scientific Technical Commission. Symposium Den Haag. Grenco Process Technology and Dept. of Chemical Engineering, Eindhoven University of Technology p 97-103.

Valente, M., Duverneuill, G., Nicolas, J. (1986). *Studies on freeze concentration of whole kiwi fruit*, ISHS Acta Horticulturae 194; 249-260. International Symposium on Fruit and Vegetables for Processing, Capetown (South Africa)

- Van der Ham, F., Witkamp, G.J., de Graauw, J., van Rosmalen, G.M. (1998). Eutectic freeze crystallization: Application to process streams and waste water purification. *Chemical Engineering and Processing*. 37, 207-213.
- Van der Ham, F., Seckler, M.M., Witkamp, G.J., (2004). Eutectic freeze crystallization in a new apparatus: the cooled disk column crystallizer. *Chemical Engineering and Processing*. 43, 161-167.
- Van Mil, P. J. J. M., Bouman, S. (1990). Freeze concentration of dairy products. *Neth. Milk Dairy J.* 44, 21-31.
- Van Pelt, W.H.J.M., Bassoli, D.G (1990). Freeze concentration: coffee-product and economic analysis. *Café Cacao Thé*. 34 (1), 37-45.
- Van Weelden, (1994) Freeze concentration: the alternative for single strength juices, *Fruit Processing*. 4 (5), 140-143.
- Verschuur, R.J., Scholz, R., Van Nistelrooij, M., Scheurs, B. (2002). Innovations in freeze concentration technology. *15th International Symposium on Industrial Crystallization*. September 2002. Sorrento, Italy.
- Widehem, P., Cochet, N. (2003) *Pseudomonas syringae* as an ice nucleator-application to freeze-concentration. *Process Biochemistry*. 39, 405-410.
- Viet Bui, A., Nguyen, M.H. (2004). Prediction of viscosity of glucose and calcium chloride solutions. *Journal of Food Engineering*. 62, 345-349.
- Vitagliano, M. (1992). *Industria Agroalimentari*. Edagricole. Bologna, Italia
- Witkamp, G-J., Vrijenhoef, J.P., De Graauw, J., Van del Ham, F. (2007). Cristalización de materiales a partir de soluciones acuosas. ES 2 266 006.
- Wolf, A.V., Brown, M.G. and Prentiss, P.G. (1982). Concentrative properties of aqueous solutions: conversion table. Dins R. C. I M. J. Astle (ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 63a ed. CRC Press. Florida.
- Xulin, X., Hui, L. (2006). Technology for freeze concentration. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*. 22 (1), 192-194.
- Yee, P.L., Wakisaka, M., Shirai, Y., Hassan, M.A. (2003). Effects of single food components on freeze concentration by freezing and thawing technique. *Jpn. Journal Food Eng.* 4, 77-82.
- Young Chun., Seang Woo (1998). Quality changes during storage in Korean cloudy pear juice concentrated by different methods, *Food sciences & Biotechnology*. C Vol. 7, 127-130.
- Young, F.E., Jones, F.T., Lewis, H.J (1952). D-Fructose-Water phase diagram. *J. Phys. Chem.* 56 (9), 1093-1096.

Young, F.E. (1957). D-Glucose-Water phase diagram. *J. Phys. Chem.* 61 (5), 616-619.

Zhang, Z., Hartel, R.W., (1995). A multilayer freezer for freeze concentration of liquid milk. *Journal of Food Engineering.* 29, 23-38.

**ANNEX : PROVES PRELIMINARS AMB AIGUA, ASSAIGS AMB SUCRES,  
SUCS I FLUID SIMULACIÓ**

ASSAIG 1 AIGUA DE XARXA 40 L	t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	¿GEL?
5 plaques, 6 tubs distribuïdors. Tubs 1 i 6 amb un forat de sortida d'aigua, tubs 2, 3, 4 i 5 amb 2 forats.	0	2	-2	NO
	15	2	-2	NO
	30	2	-2	NO
	45	2	-2	NO
	60	1,5	-4	NO
	75	0,5	-4	NO
	90	0	-6	SÍ
	105	0	-6	SÍ
	120	0	-6	sí

ASSAIG 2 AIGUA DE XARXA 40 L	t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	¿GEL?
5 plaques, 6 tubs distribuïdors. Tubs 1 i 6 amb un forat de sortida d'aigua, tubs 2, 3, 4 i 5 amb 2 forats.	0	2	-2	NO
	15	2	-2	NO
	30	2	-2	NO
	45	2	-2	NO
	60	2	-4	NO
	75	0,5	-4	NO
	90	0	-5	sí
	105	0	-6	SÍ
	120	0	-6	sí

ASSAIG 3 AIGUA DE XARXA 40 L	t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	¿GEL?
5 plaques, 6 tubs distribuïdors. Tubs 1 i 6 amb un forat de sortida d'aigua, tubs 2, 3, 4 i 5 amb 2 forats.	0	2	-2	NO
	15	2	-2	NO
	30	2	-2	NO
	45	2	-2	NO
	60	1,5	-4	NO
	75	0,5	-4	NO
	90	0	-6	SÍ
	105	0	-6	SÍ
	120	0	-6	sí

ASSAIG 4 AIGUA DE XARXA 40 L	t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	¿GEL?
5 plaques, 6 tubs distribuïdors. Tubs 1 i 6 amb un forat de sortida d'aigua, tubs 2, 3, 4 i 5 amb 2 forats..	0	2	-2	NO
	15	1	-3	NO
	30	0	-4	SI
	45	0	-4	SI
	60	0	-4	SI
	75	0	-4	SI
	90	0	-4	SI
	105	0	-4	SI
	120	0	-4	SI



ASSAIG 5 AIGUA DE XARXA 40 L	t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	¿GEL?
5 plaques, 6 tubs distribuïdors. Tubs 1 i 6 amb un forat de sortida d'aigua, tubs 2, 3, 4 i 5 amb 2 forats.	0	2	-2	NO
	15	1	-3	NO
	30	0	-4	SI
	45	0	-4	SI
	60	0	-4	SI
	75	0	-4	SI
	90	0	-4	SI
	105	0	-4	SI
	120	0	-4	SI

ASSAIG 6 AIGUA DE XARXA 40 L	t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	¿GEL?
3 plaques, 5 tubs distribuïdors. Tubs 1 i 6 amb un forat de sortida d'aigua, tubs 2, 3, 4 i 5 amb 2 forats.	0	2	-2	NO
	15	0	-4	SI
	30	0	-4	SI
	45	0	-4	SI
	60	0	-4	SI
	75	0	-4	Aprox.1cm.
	90	0	-4	< 1cm
	105	0	-4	< 1cm
	120	0	-4	< 1cm

ASSAIG 7 AIGUA DE XARXA 40 L	t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	¿GEL?
3 plaques, 5 tubs distribuïdors. Tubs 1 i 6 amb un forat de sortida d'aigua, tubs 2, 3, 4 i 5 amb 2 forats.	0	2	-2	NO
	15	0	-4	SI
	30	0	-4	SI
	45	0	-4	SI
	60	0	-4	SI
	75	0	-4	Aprox.1cm.
	90	0	-4	< 1cm
	105	0	-4	< 1cm
	120	0	-4	< 1cm

ASSAIG 1 GLUCOSA 4,9 °Brix 35 l		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	1,8	-3	14
		10	-0,2	-4,5	14
		20	-0,3	-5,5	13,5
Temperatura inicial (°C)	1,8	30	-0,3	-6	13
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	4,9	40	-0,2	-6	13
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	5,9	50	-0,1	-6,5	12,5
Pes de gel (kg)	6	60			
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	1,7	70			

ASSAIG 2 GLUCOSA 5,9 °Brix 35 l (5,9 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	2,8	-4	14
		10	-0,4	-5	14
		20	-0,2	-5	13,5
Temperatura inicial (°C)	2,8	30	-0,1	-6	13
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	5,9	40	0	-6,5	12,5
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	6,1	50			
Pes de gel (kg)	3	60			
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	2	70			

ASSAIG 3 GLUCOSA 5,9 °Brix 35 l (6,1 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	0,6	-5,5	13
		10	-0,2	-6	13
		20	-0,2	-7	12,5
Temperatura inicial (°C)	0,6	30	0	-7	12,5
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	6,1	40	0,1	-7	12
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	6,5	50	0,1	-6	13,5
Pes de gel (kg)	2,3	60	0,1	-7	12,5
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	2	70	0,2	-7	13

ASSAIG 4 GLUCOSA 6,5°Brix 35 l (6,5 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	1,7	-4	13,5
		10	-0,3	-5,5	13
		20	-0,3	-5,5	13,5
		30	-0,3	-5,5	13,5
		40	-0,3	-5,5	13,5
Temperatura inicial (°C)	1,7	50	-0,3	-5,5	13
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	6,5	60	-0,6	-6,5	13
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	7,6	70	-0,5	-7	13
Pes de gel (kg)	10,3	80	-0,6	-7,5	13
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	2,4	90	-0,6	-7,5	13

ASSAIG 5 GLUCOSA 7,6°Brix 35 l (7,6 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	1	-4	14
		10	-0,5	-6	13
		20	-0,6	-5,5	13,5
		30	-0,6	-6	13,5
		40	-0,6	-7	13
Temperatura inicial (°C)	1	50	-0,6	-7,5	13
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	7,6	60	-0,6	-7,5	13,5
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	9,6	70	-0,6	-7,5	13,5
Pes de gel (kg)	11,5	80	-0,6	-8	13
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	3,1	90	-0,6	-7,5	13,5

ASSAIG 6 <b>GLUCOSA 9,5°Brix 35 l</b> (9,6 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	1,4	-4,5	13,5
		10	-0,4	-5,5	14
		20	-0,5	-6	14
Temperatura inicial (°C)	1,4	30	-0,5	-6	14
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	9,5	40	-0,5	-6,5	14
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	11,5	50	-0,5	-7,5	13,5
Pes de gel (kg)	9,4	60	-0,5	-7,5	13,5
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	3,9	70	-0,5	-7	13,5
		80	-0,5	-7	13,5
		90	-0,5	-7,5	14

ASSAIG 7 <b>GLUCOSA 11,2°Brix 35 l</b> (11,5 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	1	-4,5	14
		10	-1	-5	14
		20	-1	-6	14
Temperatura inicial (°C)	1	30	-1	-6,6	14
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	11,2	40	-1	-7	13,5
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	13,9	50	-1	-7	13,5
Pes de gel (kg)	10,2	60	-1	-7,5	14
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	4,9	70	-1	-7	14
		80	-1,1	-8	13,5
		90	-1,1	-7,5	13,5

ASSAIG 8 <b>GLUCOSA 13,5°Brix 35 l</b> (13,9 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	1,6	-4	14
		10	-1,2	-5,5	13,5
		20	-1,3	-6	13,5
Temperatura inicial (°C)	1,6	30	-1,3	-6,5	13,5
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	13,5	40	-1,5	-7	13,5
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	15,3	50	-1,5	-6,5	13,5
Pes de gel (kg)	9,3	60	-1,5	-7	13,5
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	6	70	-1,6	-7,5	13,5
		80	-1,6	-7,5	13,5
		90	-1,5	-7,5	13,5

ASSAIG 9 <b>GLUCOSA 15,3 °Brix 40 l</b> (15 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	4	-8	13
		10	-1,5	-6	13,5
		20	-1,8	-6	13,5
Temperatura inicial (°C)	4	30	-1,8	-6	13
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	15,3	40	-1,9	-6	13
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	16,5	50	-1,8	-6	13
Pes de gel (kg)	6,7	60	-1,8	-6	13,5
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	6,5	70	-1,7	-5,5	14
		80	-1,6	-6	13,5
		90	-1,5	-6	13,5

ASSAIG 10 <b>GLUCOSA 16,6 °Brix 35 l</b> (16,6 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)	
			0	1,4	-7	12,5
			10	-2,2	-6	14
			20	-2,2	-6,5	13
Temperatura inicial (°C)	1,4	30	-2,3	-6	13,5	
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	16,6	40	-2,2	-6	14	
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	18,9	50	-2,2	-6	12	
Pes de gel (kg)	7	60	-2,2	-6	12	
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	7,1	70	-2,2	-6,5	12,5	
		80	2,1	-5,5	14	
		90	-2	-6,5	13	

ASSAIG 11 <b>GLUCOSA 18,8°Brix 35 l</b> (18,9 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)	
			0	4,5	-7	12,5
			10	-2,1	-5,5	12,5
			20	-2,6	-6	13
Temperatura inicial (°C)	4,5	30	-2,6	-6,5	12,5	
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	18,8	40	-2,6	-6	13,5	
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	21,3	50	-2,4	-6	13	
Pes de gel (kg)	5,4	60	-2,4	-6	14	
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	8,2	70	-2,4	-6	14	
		80	-2,3	-6,5	12,5	
		90	-2,2	-6	12,5	

ASSAIG 12 <b>GLUCOSA 21,3°Brix 35 l</b> (21,3 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)	
			0	6,8	-8	13,5
			10	1,1	-5,5	12,5
			20	-2,9	-6,5	12,5
Temperatura inicial (°C)	6,8	30	-2,9	-6,5	13	
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	21,3	40	-2,7	-6	13	
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	21,4	50	-2,7	-6	13	
Pes de gel (kg)	3,4	60	-2,6	-6	14	
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	9,3	70	-2,4	-6	14	

ASSAIG 13 <b>GLUCOSA 21,3°Brix 35 l</b> (21,3 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)	
			0	2,2	-9	12,5
			10	-3,1	-7,5	12,5
			20	-3	-7,5	13
Temperatura inicial (°C)	2,2	30	-2,9	-8,5	12,5	
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	21,3	40	-3	-8,5	12,5	
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	23,8	50	-2,9	-8	14	
Pes de gel (kg)	6,4	60	-2,8	-8,5	13	
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	11,9	70				

ASSAIG 14 <b>GLUCOSA 23,5°Brix 35 l</b> (23,8 °Brix)		† (min)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	5	-6,5	14
		10	-2,3	-7	13
		20	-3,3	-8	13
Temperatura inicial (°C)	5	30	-3,3	-9	12,5
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	23,5	40	-3,1	-8,5	12,5
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	24,9	50	-3,1	-8	14
Pes de gel (kg)	5,41	60	-3,1	-8	14
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	13,5	70			

ASSAIG 15 <b>GLUCOSA 24,5°Brix 35 l</b> (24,9 °Brix)		† (min)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	3,5	-3	13
		10	-3,2	-7	13
		20	-3,8	-8	13
Temperatura inicial (°C)	3,5	30	-3,8	-8,5	13
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	24,5	40	-3,8	-8,5	13
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	26,1	50	-3,8	-8	13
Pes de gel (kg)	4,7	60	3,5	-9	13
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	13,7	70			

ASSAIG 16 <b>GLUCOSA 26,1°Brix 35 l</b> (26,1 °Brix)		† (min)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	1,7	-7	13
		10	-3,2	-6,5	13
		20	-4,1	-7	13
Temperatura inicial (°C)	1,7	30	-4,2	-8	13
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	26,1	40	-4,2	-7	14
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	27,5	50	-4	-7	13,5
Pes de gel (kg)	4,3	60	-4,2	-8,5	12,5
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	16,6	70	-4,4	-7	14,5

ASSAIG 17 <b>GLUCOSA 27,4°Brix 35 l</b> (27,5 °Brix)		† (min)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	3,6	-5,5	13
		10	-1,8	-5,5	13,5
		20	-4,4	-8	13
Temperatura inicial (°C)	3,6	30	-4,4	-6	13
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	27,4	40	-4,4	-6	13
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	27,4	50	-4,4	-5	13,5
Pes de gel (kg)	0,7	60	-3,4	-5	14
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	20	70			

ASSAIG 1 FRUCTOSA 5°Brix 40 l (15 °Brix)		† (min)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	-0,1	-5,5	13
		10	-0,6	-5	13
		20	-0,65	-5	13
Temperatura inicial (°C)	-0,1	30	-0,7	-5,5	13
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	5	40	-0,7	-5,5	13
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	6	50	-0,7	-6	13
Pes de gel (kg)	9,345	60	-0,7	-6	13
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	0,3	70	-0,7	-6	13
		80	-0,6	-5,5	12,5
		90	-0,6	-5	13

ASSAIG 2 FRUCTOSA 6°Brix 40 l (6 °Brix)		† (min)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	4,4	-5	12,5
		10		-4	13
		20	-0,5	-6	13
Temperatura inicial (°C)	4,4	30	-0,5	-6	12,5
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	6	40	-0,5	-5	13
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	7,5	50	-0,5	-6	12
Pes de gel (kg)	12,105	60	-0,5	-6	13,5
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	1,93	70	-0,5	-6	12
		80	-0,5	-6	12
		90	-0,5	-5,5	13

ASSAIG 3 FRUCTOSA 7,5°Brix 40 l (7,5 °Brix)		† (min)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	12,2	-1,5	12,5
		10	4	-3	13
		20	-0,6	-5	13
Temperatura inicial (°C)	12,2	30	-0,6	-5	13,5
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	7,5	40	-0,7	-6	12,5
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	8,6	50	-0,7	-6	12,5
Pes de gel (kg)	15,38	60	-0,7	-6	13
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	2,17	70	-0,7	-5,5	13

ASSAIG 4 FRUCTOSA 8,6°Brix 40 l (8,6 °Brix)		† (min)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	1,7	-4	13
		10	-0,7	-5	13
		20	-0,9	-6	12,5
Temperatura inicial (°C)	1,7	30	-0,9	-6	12,5
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	8,6	40	-0,8	-5	13
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	9,8	50	-0,8	-6	12,5
Pes de gel (kg)	7,56	60	-0,8	-6	13
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	2,25	70	-0,8	-6	13
		80	-0,7	-6,5	12,5
		90	-0,7	-6,5	12,5

ASSAIG 5 FRUCTOSA 9,5°Brix 40 l (9,8 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)	
			0	4,7	-2	13
			10	-1,1	-4	13
			20	-0,7	-4	13
Temperatura inicial (°C)	4,7	30	-0,9	-5	13	
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	9,5	40	-0,8	-5	13	
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	10,7	50	-1	-6,5	13	
Pes de gel (kg)	7,305	60	-0,8	-5,5	13	
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	3,03	70	-0,8	-6	13	
		80	-0,8	-6	13	
		90	-0,8	-5,5	13	

ASSAIG 6 FRUCTOSA 10,6°Brix 40 l (10,7 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)	
			0	4,6	-9	12
			10	-0,8	-5,5	13
			20	-1,2	-5,5	13
Temperatura inicial (°C)	4,6	30	-1,1	-8	12,5	
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	10,6	40	-1,1	-7,5	12,5	
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	12,3	50	-1	-6,5	13	
Pes de gel (kg)	8,615	60	-1	-6,5	13	
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	3,6	70	-1,1	-6,5	14	
		80	-0,9	-7	13	
		90	-0,9	-7	13	

ASSAIG 7 FRUCTOSA 12,1°Brix 40 l (12,3 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)	
			0	4,8	-7	14
			10	-0,8	-6	13
			20	-1,5	-7	12,5
Temperatura inicial (°C)	4,8	30	-1,7	-7	13	
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	12,1	40	-1,6	-7	12,5	
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	14,1	50	-1,5	-7	12,5	
Pes de gel (kg)	8,5	60	-1,5	-7	12,5	
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	4,3	70	-1,4	-7	13	
		80	-1,4	-7	13	
		90	-1,4	-7	13	

ASSAIG 8 FRUCTOSA 13,9°Brix 35 l (14,1 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)	
			0	2	-4	14
			10	-1,7	-5	13,5
			20	-1,6	-6	13
Temperatura inicial (°C)	2	30	-1,7	-6	13,5	
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	13,9	40	-1,6	-6,5	13,5	
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	16,1	50	-1,7	-6,5	13	
Pes de gel (kg)	7,29	60	-1,6	-6,5	13	
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	5,3	70	-1,6	-7	13	
		80	-1,8	-7	13	
		90	-1,8	-7	12,5	

ASSAIG 9 FRUCTOSA 16°Brix 35 l (16,1 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	9,2	-7,5	13
		10	1,4	-4,5	12,5
		20	-2	-6	12,5
Temperatura inicial (°C)	9,2	30	-2,2	-5,5	14
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	16	40	-2,2	-7	12,5
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	18,5	50	-2,2	-6	13,5
Pes de gel (kg)	6,73	60	-2,1	-6	13,5
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	7,5	70	-2,1	-7	13,5
		80	-2,1	-7	13
		90	-2,1	-7	13

ASSAIG 10 FRUCTOSA 18,5°Brix 35 l (18,5 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	5,7	-3	13
		10	-1,5	6,5	13
		20	-2,3	-7	13
Temperatura inicial (°C)	5,7	30	-2,3	-6,5	13
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	18,5	40	-2,2	-7	13
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	21,4	50	-2,3	-7	13
Pes de gel (kg)	9,06	60	-2,3	-7	13
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	8,2	70	-2,3	-7	13
		80	-2,4	-7	12,5
		90	-2,4	-7	13

ASSAIG 11 FRUCTOSA 21,3°Brix 35 l (21,4 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	7	-7,5	13,5
		10	-1	-6	13
		20	-2,8	-6	14
Temperatura inicial (°C)	7	30	-3	-6	12,5
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	21,3	40	-2,8	-6	14
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	23,4	50	-2,9	-7	12,5
Pes de gel (kg)	6,25	60	-2,9	-7	12,5
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	10,3	70	-2,8	-7	14
		80	-2,8	-7	12
		90	-2,8	-6,5	14

ASSAIG 12 FRUCTOSA 23,4°Brix 35 l (23,4 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	5,9	-8	12
		10	-0,7	-6	12,5
		20	-3,2	-6	13
Temperatura inicial (°C)	5,9	30	-3,3	-6	13
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	23,4	40	-3,3	-6,5	12,5
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	25,4	50	-3,3	-6,5	13
Pes de gel (kg)	5,025	60	-3,2	-6	13
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	11	70	-3,1	-6	13
		80	-3,2	-6,5	12,5
		90	-3	-6,6	12



ASSAIG 13 FRUCTOSA 25,3°Brix 35 l (25,4 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	-1,8	-8	12
		10	-3,7	-6	12,5
		20	-3,7	-7	13
Temperatura inicial (°C)	-1,8	30	-3,8	-6	13
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	25,3	40	-3,7	-7	12,5
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	26,6	50	-3,8	-6	13
Pes de gel (kg)	4,63	60	-3,7	-6	13
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	11,4	70	-3,6	-7	12
		80	-3,5	-6	13
		90	-3,5	-6	13

ASSAIG 14 FRUCTOSA 26,1°Brix 35 l (26,6 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	1,8	-5	14
		10	-2,6	-6	13
		20	-3,6	-6	13
Temperatura inicial (°C)	1,8	30	-3,9	-6	13
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	26,4	40	-3,9	-6,5	12,5
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	26,4	50	-3,5	-5	14
Pes de gel (kg)	1,8	60	-3,3	-6,5	12,5
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	14,1	70	-2,9	-6,5	12,5

ASSAIG 1 <b>SACAROSA 5°Brix 35 l</b> (4,9 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)	
			0	2,8	-4	12,5
			10	-0,1	-5,5	13
			20	0	-5	13
Temperatura inicial (°C)	2,8	30	-0,1	-6	13	
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	4,9	40	-0,1	-6	13	
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	6,6	50	-0,2	-7	13	
Pes de gel (kg)	12,5	60	-0,1	-7	13	
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	1,5	70	-0,1	-6,5	13,5	
		80	-0,1	-6,5	13	
		90	-0,1	-7	13	

ASSAIG 2 <b>SACAROSA 6,8°Brix 35 l</b> (6,6 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)	
			0	15,8	-5,5	13,5
			10	2,1	-3,5	13
			20	-0,2	-5	13,5
Temperatura inicial (°C)	15,8	30	-0,3	-4,5	13,5	
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	6,8	40	-0,2	-7	13	
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	8,8	50	-0,3	-6	14	
Pes de gel (kg)	10,1	60	-0,3	-6,5	14	
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	2,3	70	-0,2	-7	13	
		80	-0,2	-6	13,5	
		90	-0,2	-7	13,5	

ASSAIG 3 <b>SACAROSA 8,5°Brix 35 l</b> (8,8 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)	
			0	8,4	-6	13
			10	0,7	-5	12,5
			20	-0,3	-5	13
Temperatura inicial (°C)	8,4	30	-0,4	-6	13	
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	8,5	40	-0,4	-5,5	13	
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	10,5	50	-0,4	-7	12,5	
Pes de gel (kg)	10,5	60	-0,3	-7,5	13,5	
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	2,8	70	-0,3	-7,5	12,5	
		80	0,4	-6,5	14	
		90	-0,7	-7,5	12,5	

ASSAIG 4 <b>SACAROSA 10,3°Brix 35 l</b> (10,5 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)	
			0	7,7	-8	12
			10	-0,7	-5	13
			20	-0,6	-5,5	13
Temperatura inicial (°C)	7,7	30	-0,8	-6,5	14	
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	10,3	40	-0,7	-7	12,5	
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	13,4	50	-0,6	-7	13	
Pes de gel (kg)	12,3	60	-0,6	-6,5	13	
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	4,1	70	-0,5	-7	13	
		80	-0,5	-7	13	
		90	-0,5	-7	12,5	

ASSAIG 5 <b>SACAROSA 13°Brix 35 l</b> (13,4 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	8,7	-7,5	12,5
		10	-1	-5	12,5
		20	-1	-6,5	13
Temperatura inicial (°C)	8,7	30	-1	-6	13
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	13	40	-1	-7	12,5
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	16,2	50	-1	-7	13
Pes de gel (kg)	10,2	60	-1	-7	14
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	5,6	70	-0,8	-6,5	13,5
		80	-0,8	-7	13
		90	-0,8	-6	13,5

ASSAIG 6 <b>SACAROSA 15,9°Brix 35 l</b> (16,2 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	5,1	-4	13
		10	-0,5	-5,5	12,5
		20	-1	-7	12,5
Temperatura inicial (°C)	5,1	30	-0,9	-6,5	13
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	15,9	40	-0,8	-7	13
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	19,4	50	-0,9	-7	13
Pes de gel (kg)	10,7	60	-0,8	-6,5	13,5
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	7,6	70	-0,9	-7,5	12,5
		80	-0,9	-7,5	12,5
		90	-1	-6	13

ASSAIG 7 <b>SACAROSA 19,3°Brix 35 l</b> (19,4 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	7,7	-7	14
		10	1,2	-4	14
		20	-1,4	-7	14
Temperatura inicial (°C)	7,7	30	-1,4	-7	13
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	19,3	40	-1,4	-6,5	14
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	22,4	50	-1,4	-7	13
Pes de gel (kg)	9,4	60	-1,4	-6,5	13,5
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	9,1	70	-1,4	-7	13,5
		80	-1,4	-6	14
		90	-1,4	-7	13

ASSAIG 8 <b>SACAROSA 22,3°Brix 35 l</b> (22,4 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)
		0	6,5	-7	12,5
		10	-1,1	-5,5	13
		20	-1,8	-7,5	12,5
Temperatura inicial (°C)	6,5	30	-1,5	-6,5	14
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	22,3	40	-1,6	-6,5	14,5
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	25,2	50	-1,5	-6,5	13
Pes de gel (kg)	8,8	60	-1,5	-6,5	14
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	11,2	70	-1,5	-6,5	13
		80	-1,6	-7	12,5
		90	-1,5	-7	13,5

ASSAIG 9 <b>SACAROSA 24,6°Brix 35 l</b> (25,2 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)	
			0	2,1	-7,5	14
			10	-1,9	-5,5	14
			20	-2	-6,5	13,5
Temperatura inicial (°C)	2,1	30	-2	-6,5	14	
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	24,6	40	-2	-7	13	
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	27,2	50	-2	-7	14	
Pes de gel (kg)	8,4	60	-2	-7	14	
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	12,7	70	-1,9	-7	12,5	
		80	-2	-7,5	13	
		90	-1,9	-6,5	14	

ASSAIG 10 <b>SACAROSA 26,3°Brix 35 l</b> (27,2 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)	
			0	4,1	-5	14
			10	-1,1	-5	13
			20	-2,2	-6	14
Temperatura inicial (°C)	4,1	30	-2,3	-6	13	
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	26,4	40	-2,3	-7	12,5	
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	28,3	50	-2,2	-7	12,5	
Pes de gel (kg)	7,8	60	-2,2	-6	14	
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	14,7	70	-2,2	-6	14	
		80	-2,2	-7	13	
		90	-2,1	-7,5	12,5	

ASSAIG 11 <b>SACAROSA 28,3°Brix 35 l</b> (28,3 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)	
			0	0,7	-8	13,5
			10	-2,6	-7	13
			20	-2,6	-7	13
Temperatura inicial (°C)	0,7	30	-2,7	-11	13	
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	28,3	40	-2,6	-11	12,5	
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	29,8	50	-2,6	-11	12,5	
Pes de gel (kg)	6,965	60				
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	19,3	70				

ASSAIG 12 <b>SACAROSA 29,8°Brix 35 l</b> (29,8 °Brix)		t (min)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	Pressió refrig. (bar)	
			0	4,9	-8	12,5
			10	-1,2	-6,5	12,5
			20	-2,6	-8	13
Temperatura inicial (°C)	4,9	30	-2,8	-9	13,5	
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	29,8	40	-2,2	-10	13	
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	31,2	50	-2,3	-10,5	12,5	
Pes de gel (kg)	7,21	60				
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	20,8	70				

ASSAIG 1 SUC POMA 14,5°Brix		† (h)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	C <sub>i</sub> (°B)	Q (L/s)
		0	6,5	-	14,5	0,6
		0,58	-0,6	-9	14,5	0,7
Temperatura inicial (°C)	0,2	0,75	-1,2	-9	14,6	0,6
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	14,5	1,17	-1,3	-	15,2	0,6
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	18,4	1,42	-1	-11	16,4	0,5
Pes de gel (kg)	11	2,17	-1,1	-11	17,1	1
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	6	2,25	-1,4	-10	17,8	1,03
		2,58	-1,4	-9	18,4	1,18

ASSAIG 2 SUC POMA 18,4°Brix		† (h)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	C <sub>i</sub> (°B)	Q (L/s)
		0	-	-	18,4	-
		0,25	-1,7	-10	19	1,17
	1	-1,8	-11	19,5	0,98	
Temperatura inicial (°C)	-	1,17	-	-	19,5	-
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	18,4	1,84	-2,1	-10,5	20,1	1
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	23,8	2,34	-2,2	-11	20,7	1,05
Pes de gel (kg)	15	3,59	-2,5	-12	23,8	0,87
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	9					

ASSAIG 3 SUC POMA 24,1°Brix		† (h)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	C <sub>i</sub> (°B)	Q (L/s)
		0	1	-12	24,1	1,3
		0,58	-2,5	-17	25	1,19
	1,08	-2,3	-18	25,3	1,17	
Temperatura inicial (°C)	1	1,5	-2,5	-20	26	1,14
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	24,1	2,08	-2,6	-22	27,1	1,11
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	30,2	2,5	-	-22	27,7	1,11
Pes de gel (kg)	12	2,75	-2,8	-20	27,7	1,05
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	10,5	3,25	-3	-18	28,7	1,01
		3,5	-3	-18	29,1	1
		3,75	-3	-17	29,2	1,1
		4	-3	-20	29,3	1,1
		4,25	-3,1	-18	29,3	1,1
		4,5	-3,1	-20	29,5	1,08
		5	-3,1	-22	29,6	1,08
		5,5	-3,2	-17	29,7	1,05
		6	-3,2	-20	29,9	1,05
		6,5	-3,2	-18	30,1	1,05
		7	-3,2	-18	30,2	1,04

ASSAIG 1 SUC PERA 13,1°Brix		t (h)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	C <sub>i</sub> (°B)	Q (L/s)
		0	5,7	-7	13,1	1,17
		0,65	-1,4	-12	14,1	1,12
		1,13	-1,1	-16	14,6	0,7
Temperatura inicial (°C)	5,7	1,47	-1,2	-16	15,2	1
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	13,1	1,80	-1,2	-19	16,1	1,21
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	18,3	2,13	-1,3	-19	16,5	1,22
Pes de gel (kg)	18	2,80	-1,7	-17	18,3	1
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	7,1					

ASSAIG 2 SUC PERA 18,8°Brix		t (h)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	C <sub>i</sub> (°B)	Q (L/s)
		0	4,7	-13	18,8	1
		1,92	-1,8	-18	19,6	1,025
		2,17	-1,9	-18	19,7	1,11
Temperatura inicial (°C)	4,7	2,42	-1,9	-16	20,1	1,08
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	18,8	2,92	-1,9	-18	20,7	1,03
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	26	3,25	-1,9	-19	21,2	1,028
Pes de gel (kg)	19,21	3,58	-2	-17	21,8	0,96
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	8,7	3,92	-2,1	-20	22,6	0,924
		4,33	-2,3	-20	23,1	0,916
		5,17	-2,6	-20	24,2	0,989
		5,58	-2,7	-17	24,7	0,944
		5,83	-2,8	-19	25,5	0,946
		6,17	-2,8	-19	26	0,923

ASSAIG 3 SUC PERA 26,1°Brix		t (h)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	C <sub>i</sub> (°B)	Q (L/s)
		0	6	-	26,1	1,25
Temperatura inicial (°C)	6	1,33	-2,8	-18	26,6	1,057
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	26,1	2,25	-3,1	-18	27,5	1,05
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	30,8	3,25	-3,4	-25	28,6	1
Pes de gel (kg)	12,1	4	-3,2	-24	29	0,98
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	12,1	4,75	-3,3	-24	30	0,96
		5,92	-3,3	-24	30,8	0,5

ASSAIG 1 SUC TARONJA 11,1°Brix		† (h)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	C <sub>i</sub> (°B)	Q (L/s)
		0	0,2	-	11,1	1,58
		1	-0,3	-16	11,8	1,39
		2	0,1	-16	12,3	1,285
Temperatura inicial (°C)	0,2	3	-0,4	-18	13	1,26
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	11,1	4	-0,7	-18	13,3	1,31
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	15,5	5	-0,7	-19	14	1,29
Pes de gel (kg)	11,31	6	-0,7	-19	14,6	1,14
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	4,4	7	-0,6	-19	15,5	1,11

ASSAIG 2 SUC TARONJA 15,7°Brix		† (h)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	C <sub>i</sub> (°B)	Q (L/s)
		0	-1,2	-15	15,7	1,28
		1	-0,8	-13	17,8	1,03
		2	-0,6	-18	18,5	-
Temperatura inicial (°C)	-1,2	3	-1	-18	18,6	1,04
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	15,7	4	-1	-18	19,8	0,96
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	20,4	5	-1	-18	20,3	1,0
Pes de gel (kg)	14,95	6	-1,2	-18	20,4	1,0
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	8					

ASSAIG 3 SUC TARONJA 20,4°Brix		† (h)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	C <sub>i</sub> (°B)	Q (L/s)
		0	-1,7	-15	20,4	1,245
		0,5	-1,5	-15	21,2	1,21
		1	-1,5	-15	21,8	1,18
Temperatura inicial (°C)	-1,7	1,5	-1,5	-16	22,8	1,17
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	20,4	2	-1,6	-18	23,1	1,13
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	25,1	2,5	-1,6	-18	23,8	1,16
Pes de gel (kg)	12,85	3	-1,7	-18	23,8	1,16
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	9,8	3,5	-1,8	-17	24	1,145
		4,5	-1,7	-17	24,7	1,12
		5	-1,7	-19	24,7	1,1
		5,5	-1,7	-19	24,9	1,1
		6	-1,8	-18	25	1,14
		6,5	-1,7	-19	25,1	1,14

ASSAIG 4 SUC TARONJA 25,2°Brix		† (h)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	C <sub>i</sub> (°B)	Q (L/s)
		0	0,4	-	25,2	1,19
		1,5	-1,7	-18	26,7	1,13
		2	-1,9	-18	27,2	1,07
Temperatura inicial (°C)	0,4	2,5	-1,9	-18	27,5	1,05
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	25,2	3	-1,9	-18	27,9	1,06
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	28,8	3,5	-1,9	-20	28,1	1,035
Pes de gel (kg)	10	4	-1,9	-18	28,1	1,03
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	14,4	4,5	-1,9	-19	28,2	1,035
		5	-1,9	-19	28,3	1,035
		5,5	-1,9	-	28,8	-

ASSAIG 1 SIMULACIO 16°Brix		t (h)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	C <sub>i</sub> (°B)	Q (L/s)
		0	-0,5	-16	16	1,612
		0,25	-0,8	-16	16,5	1,595
		0,67	-1,1	-14	17,2	1,61
Temperatura inicial (°C)	6	1	-1,4	-18	17,9	1,557
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	16	1,5	-1,4	-18	18,7	1,501
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	19,8	2	-1,5	-18	19,8	1,46
Pes de gel (kg)	10,9					
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	5,8					

ASSAIG 2 SIMULACIO 19,1°Brix		t (h)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	C <sub>i</sub> (°B)	Q (L/s)
		0	-0,3	-12	19,1	1,644
		1,25	-2,2	-15	20,1	1,597
		2,42	-1,9	-18	21	1,594
Temperatura inicial (°C)	-0,3	3,33	-1,8	-22	21,8	1,559
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	19,1	4,08	-2,4	-	23,2	1,35
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	24	4,25	-	-	24	-
Pes de gel (kg)	15					
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	9,1					

ASSAIG 3 SIMULACIO 24,1°Brix		t (h)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	C <sub>i</sub> (°B)	Q (L/s)
		0	0,9	-10	24,1	1,536
		0,83	-3,2	-18	25,6	1,06
Temperatura inicial (°C)	6	1,17	-3,3	-18	25,8	1,26
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	24,1	1,58	-3,4	-16	26,8	1,27
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	27,9	1,83	-3,4	-18	27,3	1,27
Pes de gel (kg)	7,12	2,08	-3,4	-18	27,6	1,27
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	11,6	2,5	-3,5	-18	27,9	1,26

ASSAIG 4 SIMULACIO 26,9°Brix		t (h)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	C <sub>i</sub> (°B)	Q (L/s)
		0	1,7	-11	26,9	1,15
		0,37	-3,3	-15	27,3	1,27
Temperatura inicial (°C)	1,7	1	-3,4	-15	28,1	1,222
Concentració inicial (C <sub>a</sub> ) (°B)	26,9	1,25	-3,5	-16	28,5	1,232
Concentració final (C <sub>f</sub> ) (°B)	32,7	1,67	-3,5	-16	29,1	1,22
Pes de gel (kg)	11,45	2	-3,6	-17	29,5	1,21
Concentració gel (C <sub>g</sub> ) (°B)	16,9	2,92	-3,8	-17	30,4	1,045
		3,33	-3,9	-17	30,9	1,025
		4,5	-	-	32,7	-