



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA

Crioconcentració en bloque asistida por vació aplicada en la Industria Alimentaria y en la de Bioprocesos

Trabajo final de master

Master en tecnologies Facilitadoras Esenciales per a la Industria
Alimentaria i de Bioprocesos (Ket4Food+Bio).

Autor: Andreina Santos

Tutor: Eduard Hernandez

Fecha: 22/09/2018

Resumen

La crioconcentración es una técnica basada en la separación de sólidos solubles de una solución mediante la congelación de agua. En este estudio nos centraremos en la crioconcentración asistida por vacío para mejorar la eficiencia del proceso en la fase de separación. Esta técnica se utilizó tanto para la concentración de zumo de granada, como para la desalinización de agua.

Con la utilización de esta tecnología podemos obtener concentrados de alta calidad y la protección de componentes bioactivos con lo cual presenta una gran ventaja con respecto a otras tecnologías utilizadas para concentrar alimentos líquidos en la industria alimentaria. Por otro lado aunque el proceso de crioconcentración presenta un bajo consumo de energía, altos factores de separación y mínima corrosión; solo se han realizado estudios a escala de laboratorio en la industria de desalinización.

El objetivo principal de este estudio fue investigar las condiciones óptimas de presión de vacío y tiempo de extracción para concentrar jugo de granada y desalinizar agua. La solución de zumo de granada y la solución de sal se congelaron unidireccionalmente a -20 °C durante 48 horas.

Los resultados obtenidos presentan una mayor recuperación de sólidos en menor tiempo mediante la técnica asistida por vacío como fuente impulsora para eliminar la solución concentrada de la matriz del hielo, en comparación con una extracción gravitacional.

Con respecto a la desalinización de agua, aplicando un vacío de 10 kPa durante un tiempo de extracción de 45 min se obtuvo un contenido menor de sólidos en el hielo y por lo tanto el proceso de obtención de agua dulce se realizó en 3 etapas con respecto a otras condiciones estudiadas. Mientras que la concentración de zumo de granada se obtuvo un porcentaje mayor de sólidos solubles recuperados a una presión de vacío de 40 kPa y un tiempo de extracción de 15 min.

También se investigó el uso de la técnica de crioconcentración asistida por vacío para proteger los componentes bioactivos en la elaboración de zumo concentrado de granada; se obtuvo resultados con un aumento de 4 veces en el contenido total de polifenoles en el concentrado (67,97% de retención), por otro lado se obtuvo un aumento de 3 veces en el contenido total de ácido ascórbico en el concentrado (75% de retención). En conclusión la crioconcentración asistida por vacío es una tecnología no solo para obtener un concentrado con un mayor contenido de sólidos sino también para proteger componentes bioactivos en los zumos de frutas.

Palabras clave:

Crioconcentración; Vacío; Zumo de granada, Desalinización de agua

Resum

La crioconcentració és una tècnica basada en la separació de sòlids solubles d'una solució mitjançant la congelació d'aigua. En aquest estudi ens centrarem en la crioconcentració assistida per buit, per millorar l'eficiència del procés en la fase de separació. Aquesta tècnica s'utilitza tant per la concentració de suc de magrana, com per a la dessalinització d'aigua.

Amb la utilització d'aquesta tecnologia podem obtenir concentrats d'alta qualitat i protecció de components bioactius, la qual cosa presenta un gran avantatge respecte a altres tecnologies utilitzades per concentrar aliments líquids en la indústria alimentària. D'altra banda encara que el procés de crioconcentració presenta un baix consum d'energia, alts factors de separació i mínima corrosió; només s'han realitzat estudis a escala de laboratori en la indústria de dessalinització.

L'objectiu principal d'aquest estudi va ser analitzar les condicions òptimes de pressió de buit i temps de extracció per concentrar suc de magrana i dessalinitzar aigua. La solució de suc de magrana i la solució de sal es va congelar unidireccionalment a -20 °C durant 48 hores.

Els resultats obtinguts presenten una major recuperació de sòlids en menor temps mitjançant la tècnica assistida per buit com a font impulsora per eliminar la solució concentrada de la matriu del gel, en comparació d'una extracció gravitacional.

En relació amb la dessalinització d'aigua, aplicant un buit de 10 kPa durant un temps de extracció de 45 min, es va obtenir un contingut menor de sòlids en el gel i per tant el procés d'obtenció d'aigua dolça es va realitzar en 3 etapes pel que fa a altres condicions estudiades. Mentre que la concentració de suc de magrana es va obtenir un percentatge a una pressió de buit de 40 kPa i un temps de extracció de 15 min.

Per altra banda es va investigar l'ús de la tècnica de crioconcentració assistida per buit per protegir els components bioactius en l'elaboració de suc concentrat de magrana, es va obtenir resultats amb un augment de 4 vegades en el contingut de polifenols en el concentrat (67,97% de retenció). D'altra banda es va obtenir un augment de 3 vegades en el contingut total d'àcid ascòrbic en el concentrat (75% de retenció). En conclusió la crioconcentració assistida per buit és una tecnologia no solament per obtenir un concentrat amb un major contingut de sòlids sinó també per obtenir components bioactius en els suc de fruites.

Paraules clau:

Crioconcentració, Buit, suc de magrana, Dessalinització d'aigua

Abstract

Freeze concentration is a technical which draws on the separation of soluble solids from a solution by freezing water. In this study, we shall be focusing in particular on vacuum-assisted freeze concentration to improving the efficiency of the process in the disengagement phase. This technique was used both for the concentration of pomegranate juice and for the seawater desalination.

On using this Technology we can get high quality concentrates and the protection of bioactive components, which has a great advantage over other technologies used to concentrate liquid food in the food industry. On the other hand, although the freeze concentration process features low power consumption, high factors of separation and minimal corrosion, only at laboratory scale studies have been conducted in the desalination industry.

The primary objective of this study was to evaluate the optimal conditions of vacuum pressure an suction time to concentrate pomegranate juice and desalinate water. The pomegranate juice and the salt solution were frozen unidirectionally at -20 °C for 48 hours.

The results present a more solid recovery in a short time using technique of vacuum-assisted as a driving source to remove the concentrated solution of the matrix of the ice in comparison witch a gravitational extraction.

In connection with desalination of water, applying a vacuum of 10 kPa for 45 min suction time was obtained one lower solids in the ice and therefore the process of obtaining fresh water was carried out in 3 stages with respect to other studied conditions. While the concentration of pomegranate juice was obtained one higher percentage of solids recovered at a vacuum pressure of 40 kPa for 15 min suction time.

It also looks the use of vacuum-assisted freeze concentration technique to protect the bioactive components in the preparation of concentrated pomegranate juice, Results were obtained with a 4-fold increase in the total content of polyphenols in the concentrate (67.97% retention), on the other hand a 3-fold increase in the total content of ascorbic acid in the concentrate was obtained (75% retention). In conclusion, vacuum-assisted freeze concentration technique is a technology not only to obtain a concentrate with a higher solid content but also to protect components bioactive in fruit juices.

Key words:

Freeze concentration, Vacuum; water desalination; Pomegranate juice

Índice de contenidos

1. Introducción.....	8
1.1. Crioconcentración: crioconcentración asistida por vacío	8
1.1.1. Tecnología de crioconcentración aplicada en el medio ambiente: Desalinización de agua	9
1.1.2. Tecnología de crioconcentración aplicada en la industria alimentaria: concentración de zumo de granada.	11
2. Objetivos	13
3. Material y método	14
3.1. Desalinización de agua	14
3.1.1. Material utilizado	14
3.1.2. Metodología experimental	15
3.2. Concentración e zumo de granada y protección de compuestos bioactivos	20
3.2.1. Material utilizado	20
3.2.2. Metodología experimental	21
3.2.3. Cálculo del porcentaje de sólidos solubles recuperados	22
3.2.4. Determinación analítica de componentes bioactivos.....	22
4. Resultados y discusión	22
4.1. Proceso de obtención de agua potable	22
4.2. Concentración y protección de compuestos en el zumo de granada.....	27
4.2.1. Análisis estadístico de la influencia de los factores estudiados en el proceso de crioconcentración	30
4.2.2. Análisis del contenido de componentes bioactivos : polifenoles y ácido ascórbico (vitamina C).....	32
5. Conclusiones	34
6. Bibliografía	36
7. Anexos	39

Índice de figuras

Figura 1	Técnicas de crioconcentración.	8
Figura 2	Técnicas de desalinización de agua.	10
Figura 3	Material utilizado en la desalinización de agua. (A) Tubo de ensayo falcon de 50 ml; (B) kitasato mas junta; (C) Bomba de vació más manómetro de presión; (D) Conductímetro; (E) Balanza de precisión.	14
Figura 4	Curva de relación entre la conductividad eléctrica y la concentración de sal.	15
Figura 5	Tubos falcon de 50 ml con recubrimiento de espuma elastomérica.	16
Figura 6	Esquema de proceso de crioconcentración asistida por vació utilizada por Petzold et al. (2013) [1] en el lado izquierdo y recreación de mismo sistema utilizado para la desalinización de agua en el lado derecho.	17
Figura 7	Solución concentrada que se obtiene después de la extracción.	17
Figura 8	Esquema general de los ensayos de desalinización para obtener agua potable.	19
Figura 9	Material utilizado para la concentración de zumo de granada. (A) Tubo de ensayo; (B) kitasato más junta de goma; (C) Bomba de vació y manómetro de presión; (D) refractómetro; (E) Balanza de precisión.	20
Figura 10	Montaje del proceso de crioconcentración asistida por vació para la concentración del zumo de granada.	21

Figura 11	Conductividad eléctrica promedio de las muestras de hielo en la primera etapa de extracción de los patrones y de los diferentes ensayos.	23
Figura 12	Porcentaje de sólidos y conductividad eléctrica del hielo en cada una de las etapas hasta llegar obtener agua potable del ensayo 1.	28
Figura 13	Porcentaje de sólidos y conductividad eléctrica del hielo en cada una de las etapas hasta llegar obtener agua potable del ensayo 3.	25
Figura 14	Tiempo general del proceso de extracción de solutos en el ensayo 1 y 2.	26
Figura 15	Diagrama de cajas de los resultados de la conductividad eléctrica obtenida en las diferentes réplicas de los 3 ensayos en la primera etapa de extracción	27
Figura 16	Diagrama de cajas del porcentaje de sólidos solubles recuperados variando la presión de vacío y el tiempo de extracción.	28
Figura 17	Diagrama de cajas de la materia seca disuelta (°Bx) variando la presión de vacío y el tiempo de extracción.	29
Figura 18	Contenido de sólidos después del proceso de separación a una presión de vacío de 40 kPa en tres tiempos diferentes.	30
Figura 19	Diagrama de cajas del porcentaje de sólidos solubles recuperados en función de la presión (kPa) y tiempo (min).	31

Índice de tablas

Tabla 1	Diferentes ensayos variando la presión y tiempo de extracción.	23
Tabla 2	Análisis ANOVA del porcentaje de sólidos solubles recuperados (%) y la concentración de sólidos (°Bx), (* p<0,05; ** p<0,01).	31
Tabla 3	Contenido de ácido ascórbico (vitamina C) y polifenoles tanto en el zumo inicial como en el concentrado.	33

Anexos

Anexo 1	Datos obtenidos en los 3 ensayos realizados para la obtención de agua potable mediante el proceso de crioconcentración asistida por vacío.	39
Anexo 2	Ensayos previos para determinar la presión, tiempo de extracción y tipo de vial en los ensayos de desalinización de agua.	41
Anexo 3	Datos obtenidos en la concentración de zumo de granada mediante la utilización de la crioconcentración asistida por vacío.	42

1. Introducción

1.1. Crioconcentración: crioconcentración asistida por vacío

La crioconcentración es una técnica utilizada para la eliminación de agua de una solución mediante congelación, hasta la formación y separación de cristales de hielo puros de la solución concentrada. Al congelar una solución con una cierta concentración, se forma en el líquido cristales de hielo puro cuya aparición conlleva un aumento de la materia seca. Esta tecnología se presenta como alternativa a la evaporación y a la tecnología de membranas en la industria alimentaria y la del medio ambiente.

En comparación con las tecnologías anteriormente mencionadas, la crioconcentración presenta algunas ventajas significativas para producir un concentrado de alta calidad debido a que este proceso ocurre a bajas temperaturas, en donde no existe una interfaz líquido/vapor que no da como resultado la pérdida de volátiles en la concentración de alimentos líquidos [1]. Por otra parte también presenta un factor de separación muy alto, alta eficiencia energética y los materiales económicos de construcción utilizados se pueden utilizar a baja temperaturas por lo que resulta un menor costo de capital [2].

El proceso implica la reducción controlada de la temperatura de la solución a concentrar por debajo de su punto de congelación. Teóricamente a medida que se congela una solución, se forman cristales de hielo de agua relativamente pura. La materia disuelta se concentra luego en una solución madre que tiene un punto de congelación menor que el del agua pura [3]. Se realiza una congelación de forma controlada para evitar alcanzar la temperatura eutéctica ya que a esta temperatura todos los componentes del producto se solidifican a la vez [4]. Si la solución alcanza el punto eutéctico, la separación es más difícil.

La crioconcentración se puede llevar a cabo mediante tres técnicas (Figura 1): crioconcentración en suspensión, crioconcentración en película y crioconcentración en bloque.

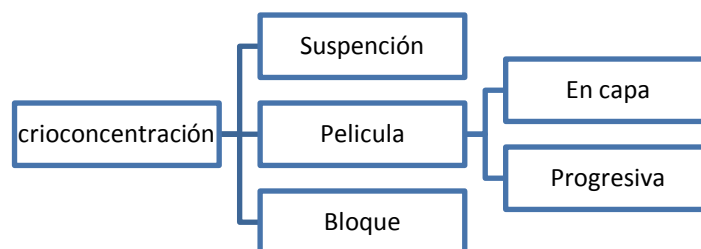


Figura 1: Técnicas de crioconcentración [5].

Los dos resultados más difíciles de obtener en la crioconcentración de un producto son cristales de hielo puros y su separación del concentrado [4]. Las innovaciones en la crioconcentración se asocian más comúnmente con los desarrollos en la configuración de sistemas de un solo paso (crioconcentración en bloque o crioconcentración progresiva) que con los sistemas convencionales de crioconcentración (crioconcentración en suspensión) debido a que el paso de separación es más simple [6]. Una ventaja adicional de estos sistemas de un solo paso es su simplicidad en términos de construcción y en operación de sus equipos [1], [6].

En la técnica de crioconcentración en bloque, la solución se congela y se descongela parcialmente, posteriormente la fracción concentrada se separa del hielo por descongelación gravitacional. Para mejorar la eficiencia del procesamiento en configuraciones de concentración de un solo paso se puede utilizar técnicas asistidas como el uso de fuerzas externas como: el ultrasonido, la centrifugación o el vacío.

La crioconcentración asistida por vacío se basa en el mismo principio que sucede al succionar la solución de azúcar que contiene colorantes de las paletas heladas. El proceso aprovecha los sistemas hidráulicos existentes en la matriz congelada formada por canales entre los cristales de hielo que contienen la solución concentrada, lo que aumenta la extracción del concentrado y mejoras los parámetros del sistema como la eficiencia y la recuperación de soluto [1].

El vacío como técnica asistida en la concentración de congelación se ha aplicado a soluciones salinas por Hsieh (2008) [7], soluciones de sacarosa por Petzold et al. (2013) [1], extractos de café por Moreno et al. (2013) [8] y vino tinto por Petzold et al. (2016) [9].

1.1.1. Tecnología de crioconcentración aplicada en el medio ambiente: desalinización de agua

El agua es un recurso natural de vital importancia tanto para el ser humano como para el medio ambiente. Sobre todo para la realización de todas las actividades que se efectúan para nuestro sustento, como procesos industriales, producción agrícola y ganadera que son factores que influyen para impulsar la economía de un país.

En la actualidad existe una gran problemática de déficit de agua dulce, debido al desarrollo económico y demográfico a nivel mundial. El consejo mundial del agua estima que el planeta estará alrededor de un 17% por debajo del suministro de agua dulce necesario para mantener a la población mundial en 2020 [2]. El 97 % aproximadamente del agua se encuentra en los océanos, mientras que el otro 2% está atrapado en los casquetes polares y los glaciares, mientras que menos del 1% es agua dulce que se deposita en lagos, lagunas, acuíferos, entre otros [2]. Teniendo en cuenta que menos del 1% es agua dulce, los océanos representan un suministro de agua ilimitado, sin embargo, el agua

de mar no es apta para el consumo humano, industrial o agrícola; por lo que la desalinización de agua es una opción viable para conseguir subsanar la demanda de agua dulce. La desalinización se puede lograr usando diversas tecnologías mencionadas en la Figura 2:

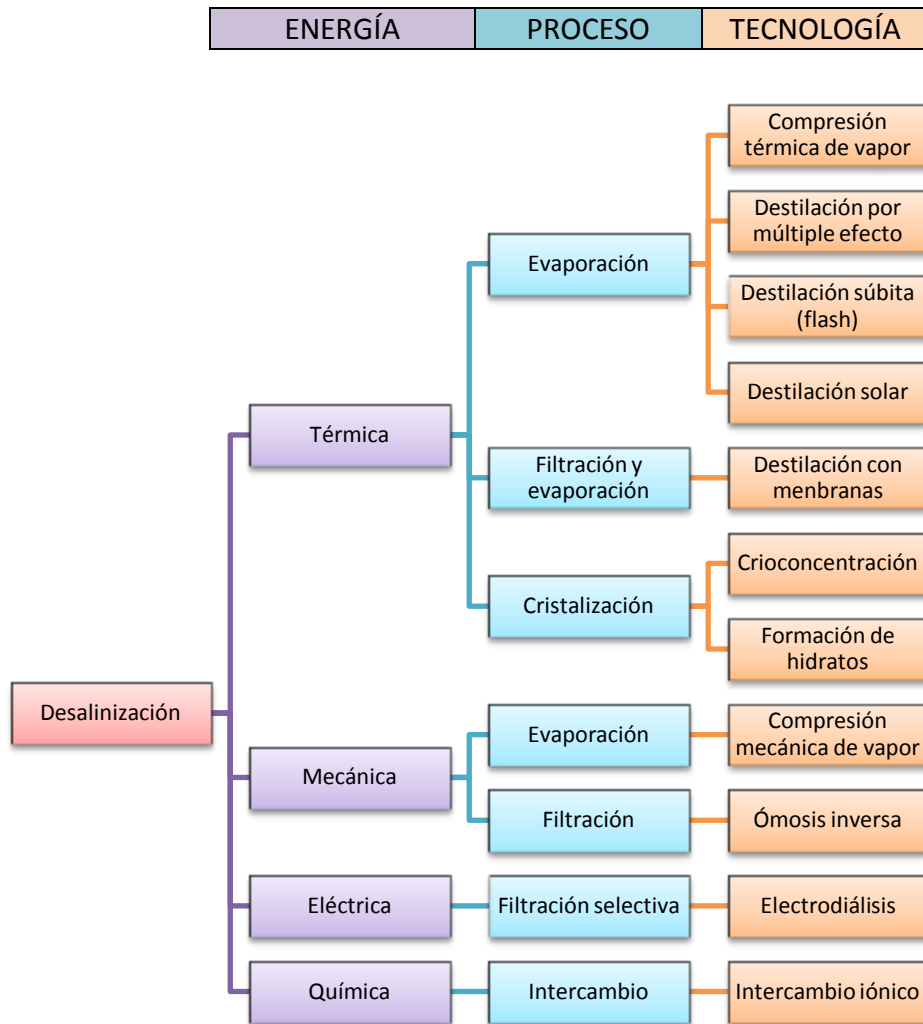


Figura 2: Técnicas de desalinización de agua [10].

Aunque las tecnologías de desalinización de agua, han ido progresando a lo largo de los últimos años, estas siguen siendo imperfectas ya que estos métodos son costosos y en mayor o en menor medida ineficientes, debido a que requieren una gran cantidad de energía para separar el agua de la sal. Unas de las tecnologías más comúnmente utilizadas para la desalinización son la tecnología de evaporación y la tecnología de membrana. Una alternativa a esas tecnologías es la utilización de la tecnología de crioconcentración para obtener agua potable, pero industrialmente hablando su utilización es limitada, debido al enfoque conservador de la industria para adoptar nuevas tecnologías.

La tecnología de crioconcentración es una técnica que se basa en el hecho de que los navegantes utilizaban el agua de mar congelada para obtener agua potable, ya que descubrieron que cuando el agua de mar se congela las

impurezas se concentran en el centro del bloque de hielo. El médico Thomas Bartholinus (1616 – 1680) fue el primero en informar que el agua obtenida por fusión del hielo marino era agua dulce, seguido de otros autores como Robert Boyle [11]. Posteriormente el científico italiano Anton Maria Lorna en 1786 describió un método para purificar el agua de mar de la laguna de Venecia.

Por otra parte como ya se menciona anteriormente la técnica de crioconcentración asistida por vacío para desalinizar agua fue descrita por Hsieh en 2008, utilizando una baja concentración de soluto (aproximadamente 3,5% de sal) para obtener agua potable pero el estudio no mostró resultados numéricos de eficiencia u otros parámetros numéricos de rendimiento [1].

1.1.2. Tecnología de crioconcentración aplicada a la industria alimentaria : concentración de zumo de granada

La granada (*Punica granatum L.*) es uno de los primeros cinco alimentos cultivados en el mundo y su producción mundial se estima en 2 millones de toneladas/año [12]. El jugo de granada es reconocido por sus beneficios nutricionales debido a sus compuestos bioactivos como: el ácido ascórbico y compuestos fenólicos. Algunos estudios sugieren que los compuestos del zumo de granada se caracterizan por actividades anticancerígena, antimicrobianas, antioxidantes y antivirales [12, 14].

El zumo de fruta se consume después de un procesado que incluye una serie de acciones como: prensado de la fruta, pasteurización, clarificación y concentración. Este procesado se ha demostrado en estudios anteriores que conlleva una reducción general de los compuestos bioactivos en el jugo de fruta [14]. Los métodos tradicionales de procesamiento de frutas limitan la posibilidad de retener los diferentes compuestos beneficiosos para la salud. Por lo tanto existe un gran interés en desarrollar tecnologías alternativas para proteger, retener o mantener las cualidades nutritivas y organolépticas del zumo.

El proceso de concentración de soluciones acuosas es un proceso común en la industria alimentaria para concentrar diversos alimentos líquidos. La evaporación es la técnica más utilizada en la industria alimentaria. Sin embargo, un proceso de evaporación eficiente debe realizarse en condiciones de ebullición a temperaturas altas; estas condiciones pueden dar como resultado la pérdida y/o daño de moléculas volátiles o sensibles al calor tales como los polifenoles y vitamina C [3].

En los últimos años la demanda de zumos de fruta de alta calidad ha aumentado, con lo cual esto ha llevado a la búsqueda de nuevas tecnologías, siendo las más destacadas las tecnologías de membranas y la crioconcentración. En este estudio nos centraremos en la crioconcentración como alternativa para concentrar alimentos líquidos. La crioconcentración es una tecnología para conservar ciertos componentes bioactivos, ya que a una

temperatura más baja, se puede evitar la destrucción de sustancias sensibles al calor, sabores y nutrientes; por lo tanto se pueden obtener productos de alto valor nutritivo, biológico y organoléptico. Estos beneficios hacen que la crioconcentración sea una tecnología especialmente adecuada para la concentración de algunos productos como: jugos de fruta, extractos de café y té.

En este trabajo nos centraremos en la crioconcentración asistida por vacío. Esta técnica se ha aplicado en diferentes compuestos alimentarios como: jugo de arándanos [15], extractos de café [8], vino tinto [9] y zumo de naranja [17]. Sin embargo, no hay literatura científica sobre el uso de la crioconcentración asistida por vacío para concentrar jugo de granada para obtener un concentrado final con un alto contenido de sólidos.

2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es estudiar las aplicaciones de la crioconcentración asistida por vacío en la industria alimentaria y en el medio ambiente. Para resolver este objetivo central, se han propuesto los siguientes objetivos secundarios:

- Investigar el uso de la crioconcentración asistida por vacío en la desalinización de agua. Explorar diversas condiciones de temperatura y presión para obtener agua apta para consumo humano.
- Explorar las distintas condiciones de presión y temperatura para la obtención de zumo de granada y observar que variable estudiada influye de forma más significativa en el proceso.
- Analizar o investigar la crioconcentración asistida por vacío en la preservación del zumo de granada.

3. Material y método

3.1. Desalinización de agua

3.1.1. Material utilizado

- Se prepararon soluciones acuosas de sal común a una concentración de 3,5 % en peso con agua destilada.
- Falcon de 50 ml.
- Kitasato de 250 ml + junta cónica de goma.
- Bomba de vacío Comecta, s.a y manómetro de presión.
- Conductímetro portátil CM35 (error de medida: ± 1 dígito, sensor pt 1000, rango de medida: 0.01 Ms/ cm ... 50 mS/cm).
- Balanza de precisión KB-1200.

A



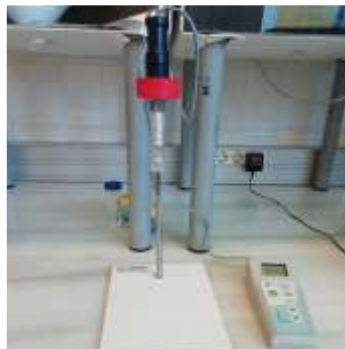
B



C



D



E



Figura 3: Material utilizado en la desalinización de agua. (A) Tubo de ensayo falcon de 50 ml; (B) kitasato + junta; (C) Bomba de vacío + manómetro de presión; (D) Conductímetro; (E) Balanza de precisión.

3.1.2. Metodología experimental

En primer lugar para poder establecer una relación entre la concentración de sal y la conductividad eléctrica se prepararon las siguientes disoluciones 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 y 3.5 % p/p. Una vez realizadas las diferentes disoluciones utilizando balanzas de precisión, posteriormente se procedió a medir la conductividad eléctrica de cada una de estas mediante un conductímetro, así de esta manera obtener la curva de relación y por ende la recta regresión con su respectiva ecuación. Mediante la ecuación de la recta regresión podemos establecer la concentración de solutos utilizando la conductividad eléctrica. Por otro lado se puede observar que el coeficiente de correlación lineal es mayor de 0,9 lo que nos permite conocer que los datos se ajustan bien a la recta (Figura 4).

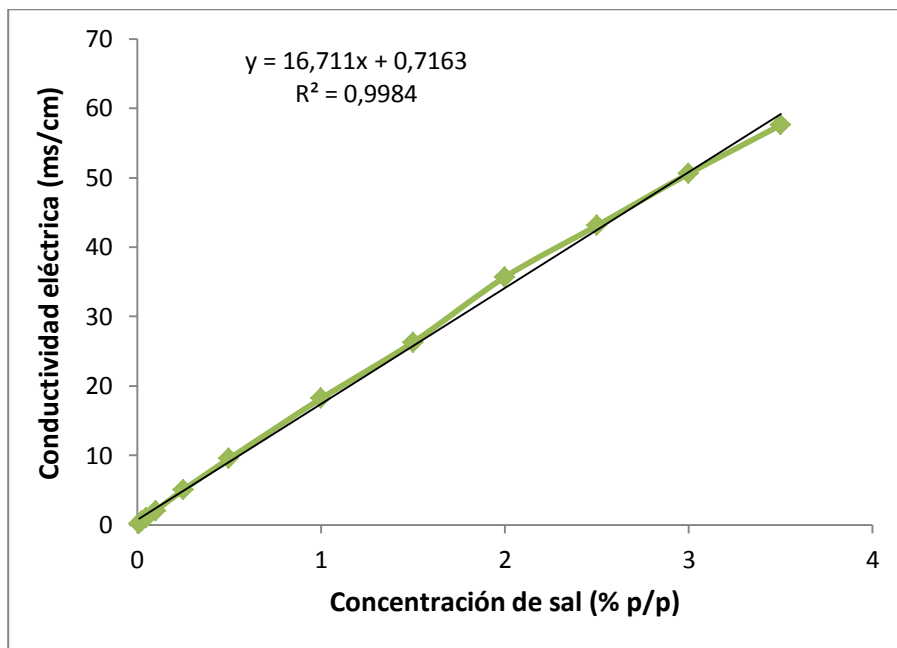


Figura 4: Curva de relación entre la conductividad eléctrica y la concentración de sal.

La ecuación matemática para determinar la concentración de sal mediante la conductividad en la siguiente ecuación

$$[sal] = \frac{CE - 0,7163}{16,711}$$

Dónde [sal] es la concentración de sal en la disolución (% p/p); CE es la conductividad eléctrica (ms/cm).

La disolución de sal de 3,5 % p/p con una conductividad eléctrica de 57,6 ms/cm se colocó en tubos de plástico de 50 ml, posteriormente se congeló según el método establecido por Petzold et al. (2013) a -20°C , pero con la modificación que se congeló durante 48 horas.

Los tubos de plástico se cubrieron con un aislante térmico hecho de espuma elastomérica (9 mm de espesor y conductividad térmica $K = 0,036 \text{ W (m}\cdot\text{K)}$) para que la transferencia de calor durante la congelación se produzca de forma unidireccional como podemos observar en la Figura 5.

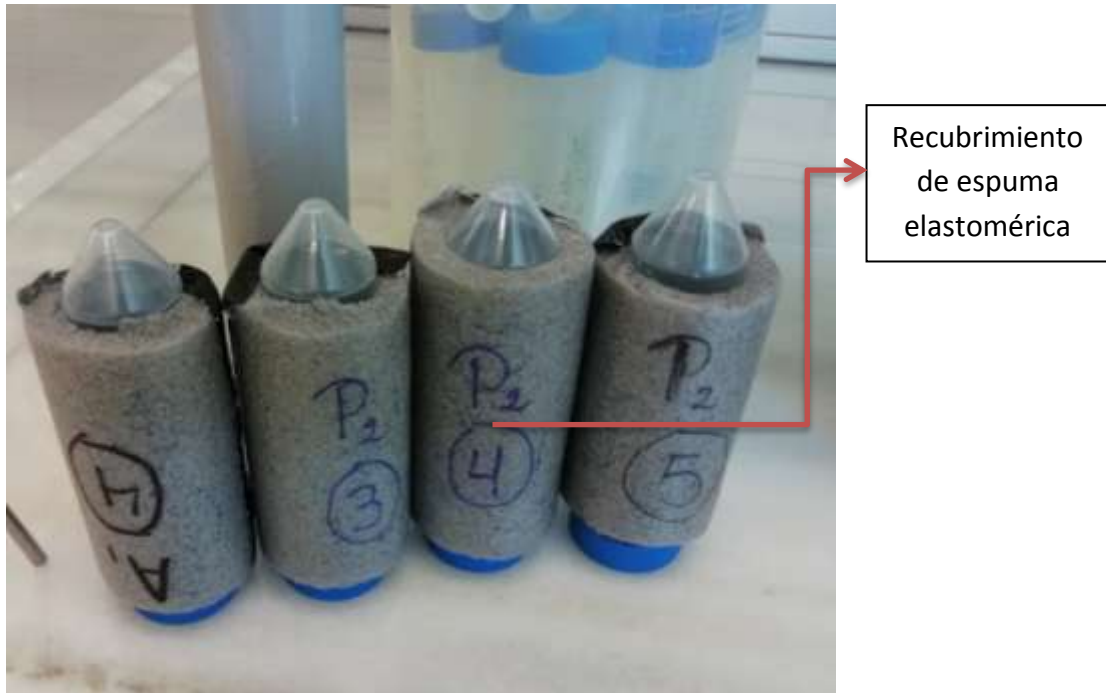


Figura 5: Tubos falcon de 50 ml con recubrimiento de espuma elastomérica.

Posteriormente las muestras con el recubrimiento se colocaron en el congelador a -20°C durante 48 horas como se mencionó anteriormente. Las muestras se retiraron del congelador con el recubrimiento y posteriormente se llevó a cabo la etapa de extracción a dos presiones (10 kPa y 40 kPa) y durante dos tiempos (30 min y 45 min) mediante una bomba de vacío, como se puede observar en la Figura 6. El ensayo se realizó a temperatura ambiente y la extracción permaneció constante en el tiempo y presión determinada. Las condiciones del ensayo fueron determinadas mediante ensayos previos (ver anexo 2) para determinar las mejores condiciones del proceso. El vacío se controló mediante un manómetro de presión externo conectado a la bomba como se observa en la Figura 6. Para estos ensayos interesa analizar sobre todo el contenido de solutos en el hielo, no tanto el del concentrado.

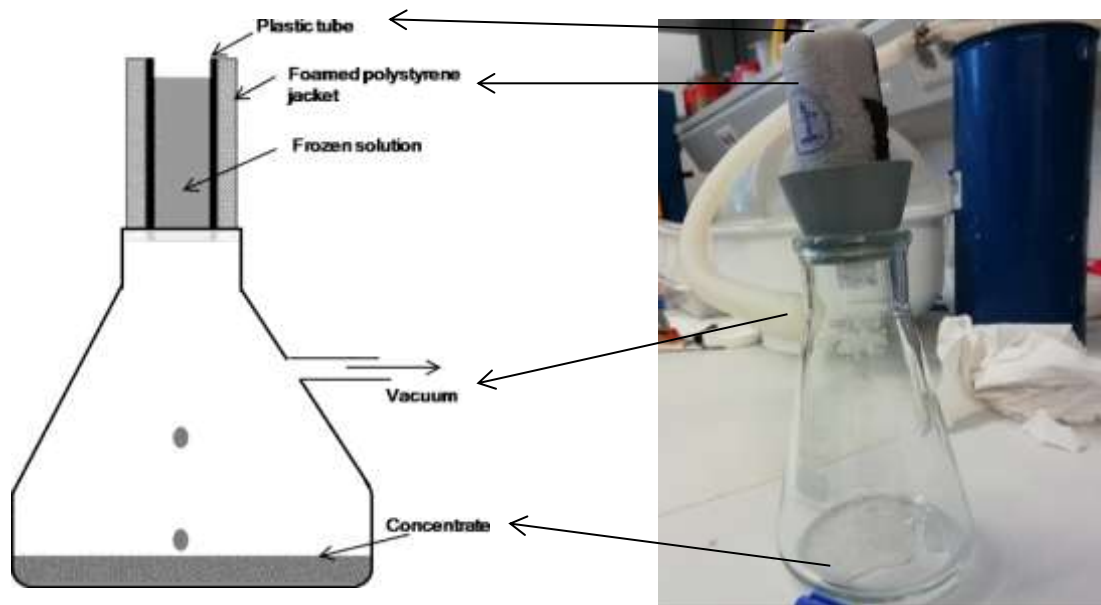


Figura 6: Esquema del proceso de crioconcentración asistida por vacío utilizada por Petzold et al. (2013) [1] en el lado izquierdo y recreación de mismo sistema utilizado para la desalinización de agua en el lado derecho.

Después de la etapa de extracción, por una parte se obtuvo el concentrado (Figura 7) y por otra parte se obtuvo el hielo con una concentración menor de solutos, seguidamente se midió la conductividad del hielo a temperatura ambiente.



Figura 7: Solución concentrada que se obtiene después de la extracción.

Este proceso se realizó en varias etapas hasta obtener hielo de conductividad eléctrica inferior a la establecida para el agua potable. Una vez obtenido el hielo con una concentración menor de solutos de todas las réplicas en cada etapa se procedió a descongelar el hielo y mezclar todas las soluciones para posteriormente volver a colocar 50 ml de esta solución menos concentrada en los tubos de plástico para la utilización en la siguiente etapa. Se realizaron 3 ensayos variando el tiempo y la presión, en cada uno de ellos se comenzó con 9 réplicas. Las condiciones de los 3 ensayos fueron las siguientes (Figura 8):

- Ensayo 1: se realizó a una presión de 10 kPa durante 30.
- Ensayo 2: se realizó a una presión de 40 kPa durante 45 min.
- Ensayo 3: se realizó a una presión de 10 kPa durante 45 min.

Para observar la mejora con respecto a la descongelación gravitacional es decir sin aplicar vacío pero con las mismas condiciones experimentales, se realizó 2 ensayos patrón durante 30 y 45 min con sus respectivas replicas en cada etapa.

Conductividad inicial \rightarrow 57,6 ms/cm

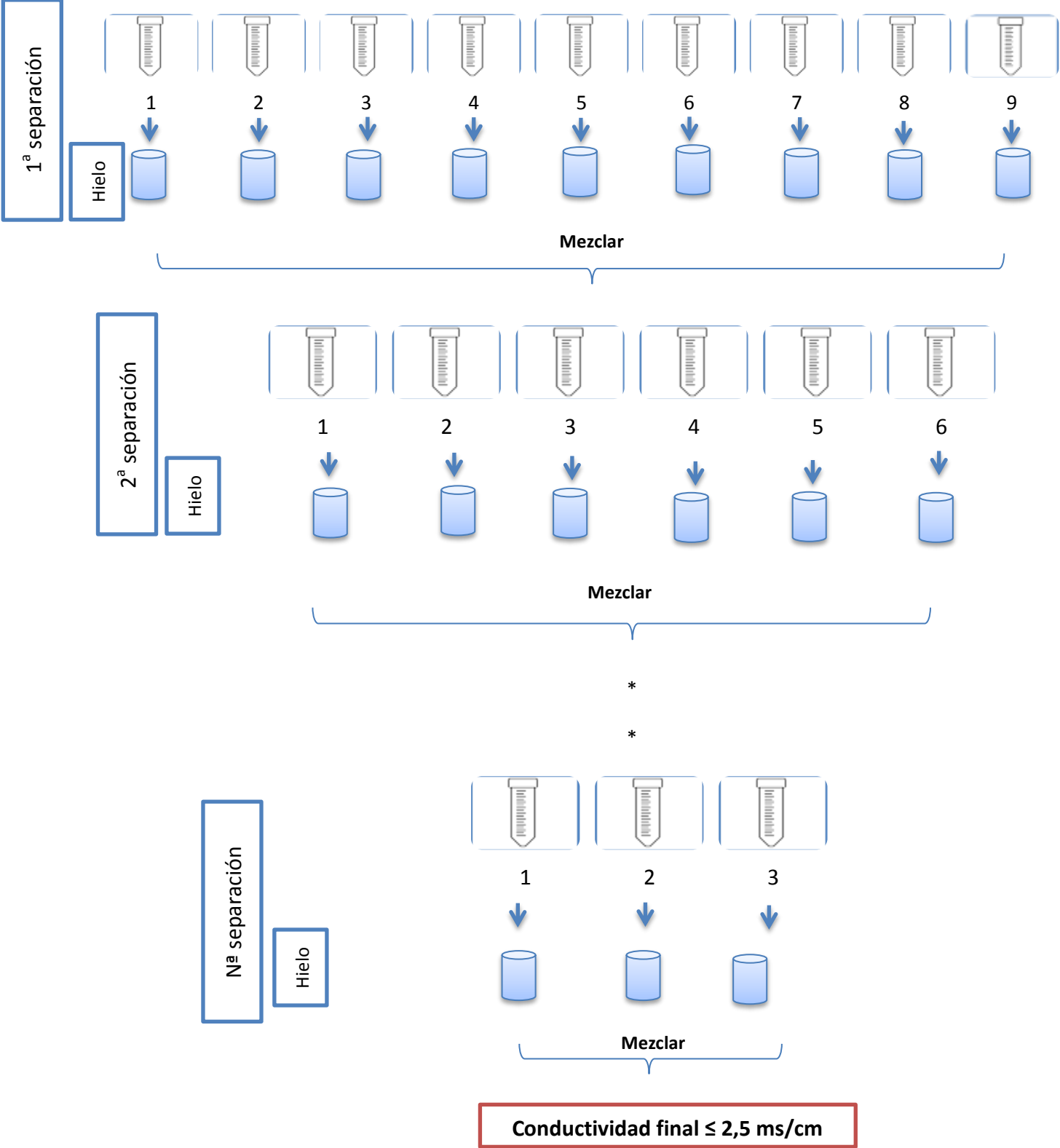


Figura 8: Esquema general de los ensayos de desalinización para obtener agua potable.

3.2. Concentración de zumo de granada y protección de compuestos bioactivos

3.2.1. Material utilizado

En este estudio se utilizó granada de la variedad mollar y se almacenó en condiciones de refrigeración hasta su posterior procesamiento. Los granos de granada fueron triturados y filtrados para extraer el zumo, de esta manera se elimina los sólidos del zumo ya que estos podrían interferir en el proceso de concentración.

Otros materiales utilizados fueron (Figura 9):

- Tubo de ensayo.
- Kitasato de 250 ml + junta cónica de goma.
- Bomba de vacío y manómetro de presión.
- Refractómetro ATAGGO DBX – 55^a (rango de medida: 0.0 a 55.0 % °Bx; exactitud de medida: $\pm 0.1\%$ °Bx).
- Balanza de precisión KB-1200 2.

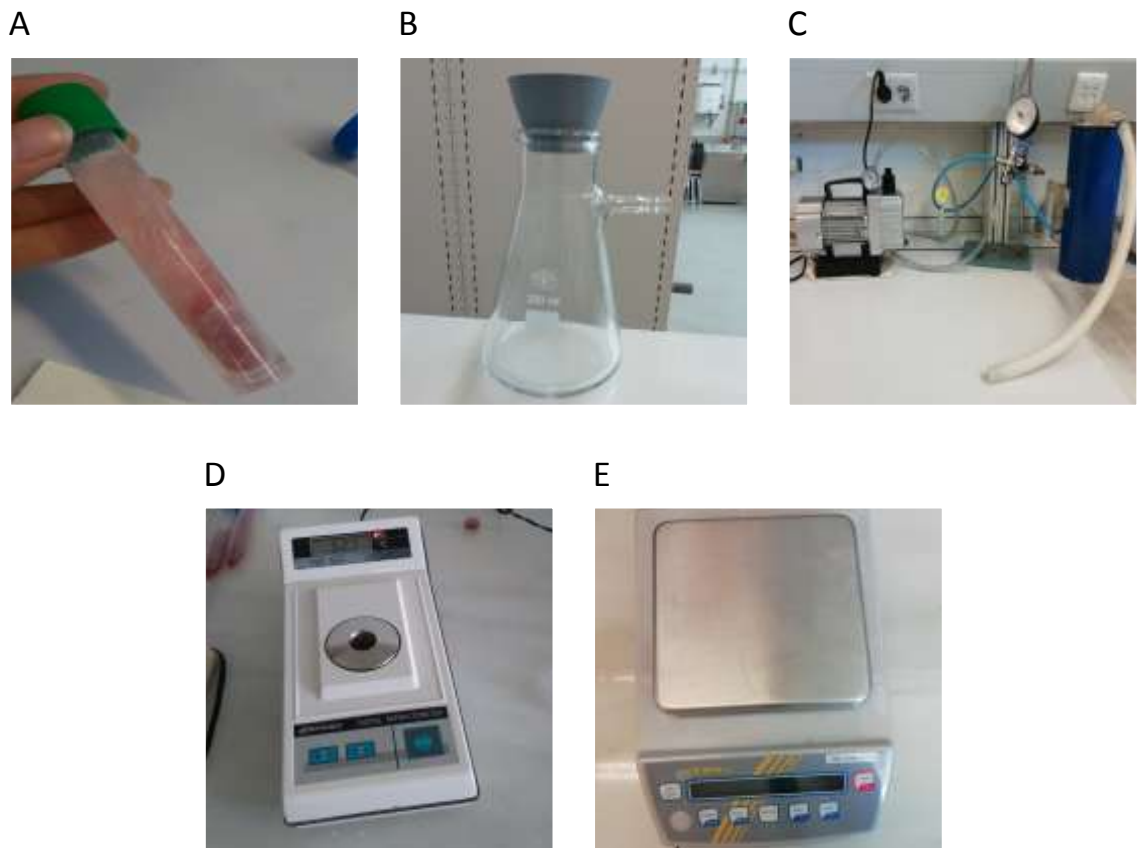


Figura 9: Material utilizado para la concentración de zumo de granada. (A) Tubo de ensayo; (B) kitasato más junta de goma; (C) Bomba de vacío y manómetro de presión; (D) refractómetro; (E) Balanza de precisión.

3.2.2. Metodología experimental

En primer lugar se colocó 12 gramos de zumo de granada en tubos de plástico y se congelaron a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un congelador durante 48 horas. Cada uno de los tubos se recubrieron con un aislamiento térmico de espuma elastomérica, de modo que la transferencia de calor se produce de forma unidireccional durante la congelación.

Una vez pasadas las 48 horas de congelación se retiraron las muestras del congelador y seguidamente se realizó la extracción mediante vacío de acuerdo con el procedimiento descrito por Petzold et al. (2013), para lograr la separación de la solución más concentrada del hielo. La extracción se llevó a cabo conectando una bomba de vacío al kitasato. El procedimiento de extracción mediante vacío se realizó en diferentes condiciones de presión (10 kPa, 40 kPa y 70 kPa) y tiempo (5min, 10 min y 15 min), por lo tanto en total se realizaron 9 ensayos de los cuales se realizó por triplicado cada ensayo. El vacío aplicado se controló visualmente mediante un manómetro de presión conectado a la bomba (Figura 10).

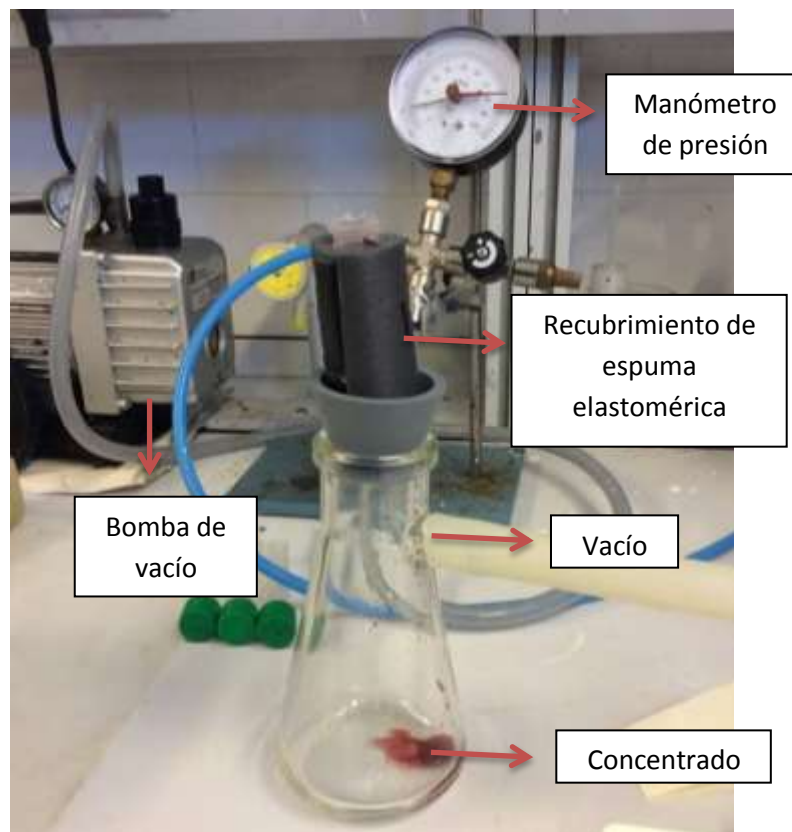


Figura 10: Montaje del proceso de crioconcentración asistida por vacío para la concentración del zumo de granada.

En cada proceso de aspiración se registró el peso de la solución concentrada obtenida y mediante un refractómetro se obtuvo los $^{\circ}\text{Bx}$ obtenidos después del proceso.

Se realizaron 3 muestras patrón que se expusieron a las mismas condiciones experimentales pero sin aplicar vacío es decir se realizó una separación gravitacional. El tiempo de proceso de las 3 réplicas fue de 15 min cada una.

Posteriormente se realizó un análisis estadístico de los datos a través del análisis de varianza (ANOVA) con niveles de confianza del 95% ($p \leq 0,5$) utilizando el software de análisis estadístico SPSS para analizar que variable (tiempo o presión) influye de manera significativa en el proceso de crioconcentración asistida por vacío.

3.2.3. Cálculo del porcentaje de sólidos solubles recuperados

Para determinar el porcentaje de sólidos solubles recuperados en cada ensayo mediante el método de crioconcentración asistida por vacío se tuvo en cuenta el peso de la disolución y °Bx de la muestra inicial y del concentrado.

La fórmula utilizada para el cálculo de porcentaje de sólidos solubles recuperados es la siguiente:

$$\text{Sólidos recuperados (\%)} = \left(\frac{\text{Peso concentrado} \cdot \text{°Bx concentrada}}{\text{Peso inicial} \cdot \text{°Bx inicial}} \right) * 100$$

3.2.4. Determinación analítica de componentes bioactivos

Para analizar el contenido de componentes bioactivos en el zumo de granada antes y después del proceso de crioconcentración se analizó el contenido de ácido ascórbico (vitamina C) y polifenoles tanto en el zumo inicial como en el zumo concentrado. Así podemos estudiar cómo afecta el proceso de concentración a los componentes bioactivos. Para analizar el contenido de polifenoles se utilizó el método descrito por Nacsck et al. (2006) [17], mientras que el contenido de ácido ascórbico se determinó mediante el método de electroforesis capilar con el equipo Hewlett Packard HP 3DCE.

4. Resultados y discusión

4.1. Proceso de obtención de agua potable

Se obtuvieron una fracción concentrada (líquido) y una fracción diluida (hielo) después de cada procedimiento de crioconcentración asistida por vacío. Se realizaron 3 ensayos según la Tabla 1 con diversas etapas hasta lograr obtener agua potable aplicando el criterio de conductividad eléctrica establecido en el Real Decreto 140/2003 [18] el 7 de febrero de la calidad de las aguas destinadas al consumo humano el cual indica no superar el valor de 2,5 ms/cm.

Como se comentó anteriormente se realizaron 3 ensayos y 2 patrones variando el tiempo y la presión como se observa en la Tabla 1. Se realizaron 2 patrones

variando el tiempo pero sin ejercer presión de vacío, para determinar cómo afecta la separación asistida por vacío en comparación con una separación gravitacional.

Tabla 1: Diferentes ensayos variando la presión y tiempo de extracción

	Patrón 1	Patrón 2	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Tiempo (min)	30	45	30	45	45
Presión (KPa)	--	--	10	40	10

En la Figura 11 nos muestra la conductividad eléctrica del hielo promedio de las diferentes réplicas en la primera etapa de extracción. En la figura mencionada podemos observar como en comparación con los valores obtenidos en el patrón hay una disminución de la conductividad eléctrica del 26 – 28 % en el ensayo 1 y 2 respectivamente, mientras que el ensayo 3 presenta una disminución cerca del 68%. De esta manera podemos ver como la separación asistida por vacío podemos eliminar un porcentaje de solutos mayor que la separación gravitacional. Por otra parte, debido a que el ensayo 1 y 2 presentan resultados parecidos de conductividad en la primera etapa se decidió continuar con el ensayo 1 y no con el 2.

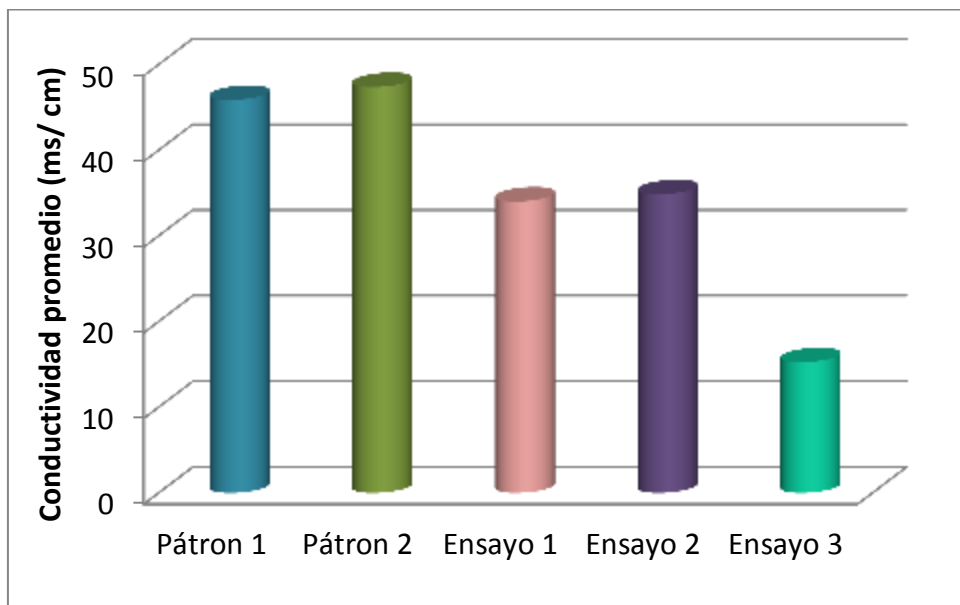


Figura 11: Conductividad eléctrica promedio de las muestras de hielo en la primera etapa de extracción de los patrones y de los diferentes ensayos.

En todos los ensayos partimos de una disolución con una conductividad eléctrica de 57,6 ms/c. A medida que realizamos el proceso de crioconcentración asistida por vacío la conductividad eléctrica del hielo va disminuyendo hasta conseguir agua potable (2,5 ms/cm según el Real Decreto 140/ 2003). Este proceso se realizó en diversas etapas.

En la Figura 12 Y 13 podemos observar el esquema que permitiría la obtención de agua potable en los dos ensayos estudiados; en estos se observa una disminución progresiva de la conductividad eléctrica y el porcentaje de sólidos contenidos en el hielo en cada una de las etapas, también se observa que el ensayo 3 en la primera extracción el porcentaje de sólidos en el hielo ha disminuido en un 75% la concentración inicial, mientras que el ensayo 1 ha disminuido un 59% la concentración inicial.

A medida que se van realizando las diferentes etapas en cada uno de los ensayos se observa como el porcentaje de eliminación disminuye cuando la concentración de sólidos en el hielo es baja. El ensayo 3 se obtuvo agua potable en 3 etapas mientras que el ensayo 1 obtuvo agua potable en 5 etapas, lo que nos indica que a una misma presión si aumentamos el tiempo de extracción obtendremos una solución concentrada con mayor contenido de sólidos.

El ensayo 1 y 3 la extracción se realizó con una presión de vacío a 10 kPa pero en el ensayo 1 cada extracción duro 30 min mientras que en el ensayo 3 la extracción se realizó durante 45 min. El ensayo 2 como se observa en la Figura 11 obtuvo unos resultados parecidos al ensayo 1 en la primera etapa de extracción con cual se dedujo que las siguientes etapas de extracción serían las mismas. En el caso del ensayo 2 la presión de vacío utilizada era menor (40 KPa) en un tiempo de extracción de 45 min al igual que en el ensayo 3, esto nos indica que aunque el tiempo de extracción sea el mismo la presión de vacío utilizada también afecta al porcentaje de sólidos solubles recuperados durante el proceso.

Por otro lado también se observa como la solución diluida final presenta una conductividad eléctrica mayor el ensayo 1 (2,36 ms/cm), mientras que en el ensayo 3 se obtuvo una solución final con una conductividad eléctrica de 1,14 ms/cm. Se logró obtener con el ensayo 3 agua potable con un menor contenido de sólidos que el estipulado por el Real decreto 140/2003 (2,5 ms/cm).

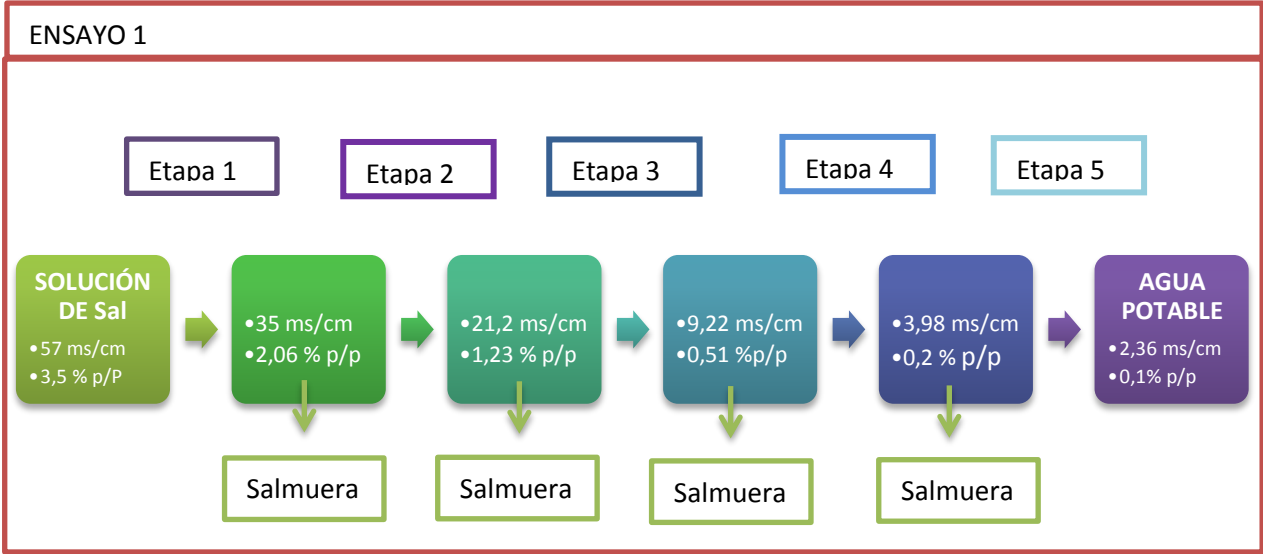


Figura 12: Porcentaje de sólidos y conductividad eléctrica del hielo en cada una de las etapas hasta llegar obtener agua potable en el ensayo 1.

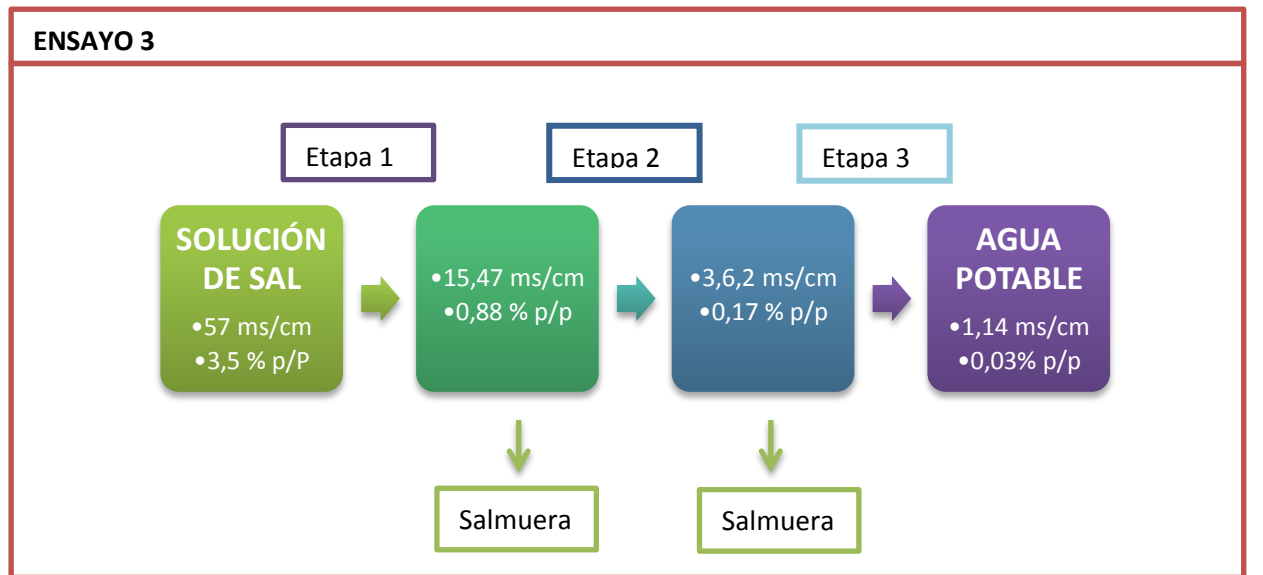


Figura 13: Porcentaje de sólidos y conductividad eléctrica del hielo en cada una de las etapas hasta llegar obtener agua potable en el ensayo 3.

El tiempo de extracción total en el ensayo 3 es menor que en el ensayo 1, ya que aunque en este último ensayo el tiempo es menor en cada extracción, se necesitó más etapas. En la Figura 14 nos muestra el tiempo empleado en cada ensayo para obtener una solución final con una concentración menor de 2,5 ms/cm.

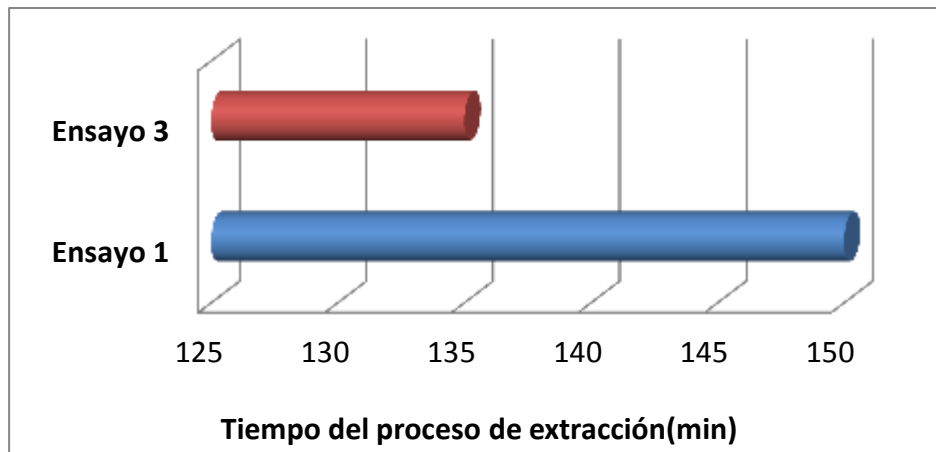


Figura 14: Tiempo general del proceso de extracción de solutos en el ensayo 1 y 3.

Con respecto a la variabilidad de los resultados de las réplicas (9 réplicas) en la primera etapa de extracción existe una mayor variabilidad en los datos obtenidos en los ensayos 2 y 3, mientras que en el ensayo 1 presenta una variabilidad menor pero con un valor fuera del rango como se observa en la Figura 15, esto puede deberse a otros factores que influyen en el proceso de separación de la solución concentrada del hielo, ya que en este trabajo solo se estudiaron dos factores que son la presión y el tiempo de vacío durante la extracción

Otros factores que han podido influir en la separación podrían ser la formación del hielo ya que cuando los cristales de hielo comienzan a crecer en una solución, los solutos son rechazados del hielo y se acumulan en la interfaz solido/liquido; Petzold et al. (2013) [1] sugieren que la morfología del cristal es un factor importante debido a que la fase concentrada está contenida en las vetas entre los cristales de hielo y esta morfología puede ejercer mayor o menor resistencia a la eliminación de la solución concentrada bajo la aplicación de una fuerza externa como el vacío o por gravedad.

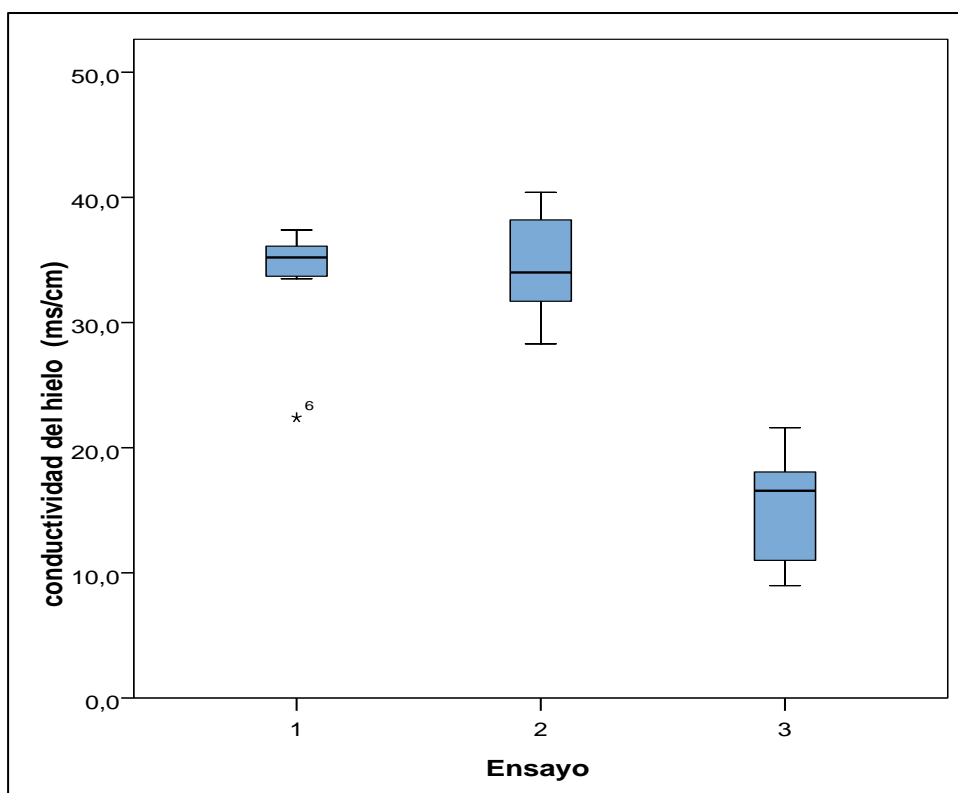


Figura 15: Diagrama de cajas de los resultados de la conductividad eléctrica obtenida en las diferentes réplicas de los 3 ensayos en la primera etapa extracción.

4.2. Concentración y protección de compuestos en el zumo de granada

En el caso de la concentración de zumo de granada se obtuvo una fracción concentrada y una fracción más diluida (hielo). Para este estudio nos centraremos en la solución más concentrada y no tanto en la fracción más diluida, ya que uno de los objetivos es ver cuáles son las condiciones de presión de vacío (10 kPa, 40 kPa y 70 kPa) y tiempo de extracción (5 min, 10 min y 15 min) a los cuales se va obtener un porcentaje mayor de sólidos recuperados.

En la Figura 16 muestra la obtención de sólidos solubles recuperados en cada una de la variaciones de presión de vacío y tiempo de extracción. Se observa en la figura 16 como a una presión de 40 kPa durante 15 min de extracción se obtienen un porcentaje mayor de sólidos recuperados.

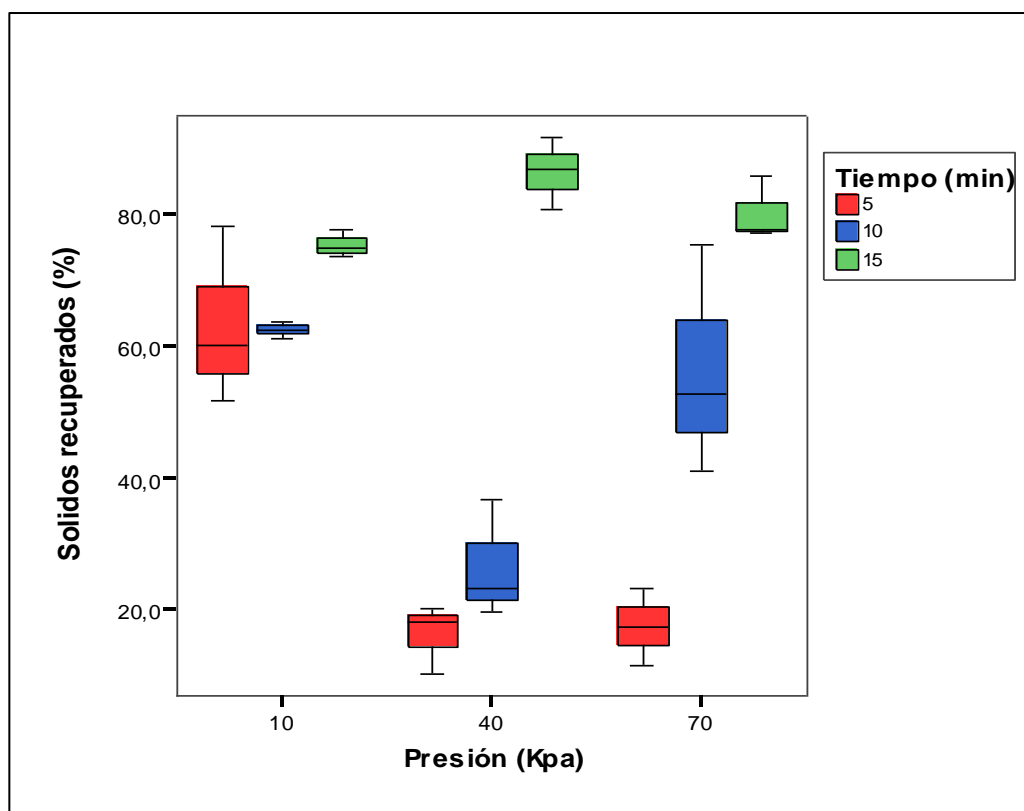


Figura 16: Diagrama de cajas del porcentaje de sólidos solubles recuperados variando la presión de vacío y el tiempo de extracción.

Si hablamos en términos de concentración ($^{\circ}\text{Bx}$) también se observa (Figura 17) como a una presión de 40 y 10 kPa los resultados presentan una mayor concentración de sólidos. Para este estudio se comenzó con una concentración de sólidos inicial de 15,5 – 15,8 $^{\circ}\text{Bx}$ en el zumo de granada, una vez realizado el proceso de criocentración asistida por vacío se obtuvo un zumo de granada 3,4 veces más concentrado que el zumo de granada inicial en los primeros 5 y 10 min.

Podemos observar como a medida de que pasa el tiempo independientemente de la presión de vacío utilizada, la concentración de sólidos en el zumo de granada va disminuyendo, esto es debido a que dentro de las vetas de la matriz del hielo esta la fase más concentrada y es lo que primero se separa durante la extracción. Posteriormente a medida que se va separando la solución más concentrada también se va fundiendo el hielo que forma esta matriz y por lo tanto la concentración en sólidos es menor pero la recuperación de estos es mayor.

Lo que se mencionó anteriormente se puede observar en la Figura 18 en donde en la parte superior presenta un hielo más puro que la parte inferior, a causa de

que la extracción se realiza de forma vertical. A medida de que pasa el tiempo se va eliminando los sólidos, pero por otra parte también se va diluyendo el hielo; esto se observa muy bien en el vial 31 de la Figura 18 en donde se ve un hielo prácticamente puro en la parte superior, pero también se observa como una parte de este hielo se ha descongelado y ha sido eliminado durante el proceso de extracción.

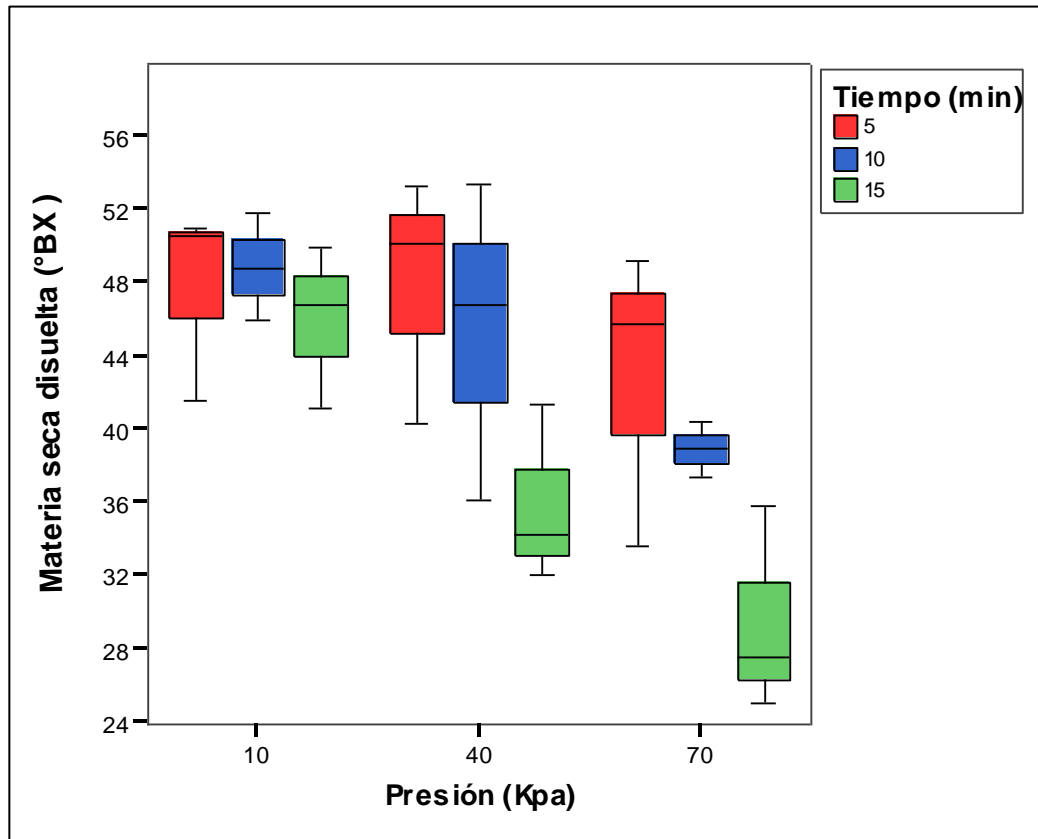


Figura 17: Diagrama de cajas de la materia seca disuelta (°Bx) variando la presión de vacío y el tiempo de extracción

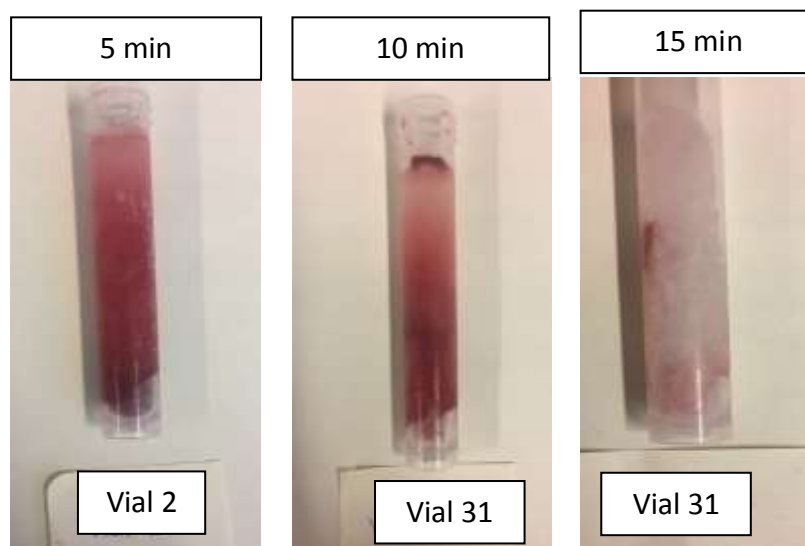


Figura 18: Contenido de sólidos después del proceso de separación a una presión de vacío de 40 kPa en tres tiempos diferentes.

Al igual que en el estudio de desalinización de agua, se realizó 3 muestras patrón sin aplicar vacío, para observar la mejora del método de separación asistida por vacío para forzar la separación de solutos de una muestra de zumo de granada congelado, en comparación con una separación gravitacional. Durante los 15 min de extracción se obtuvo un 0% de recuperación de sólidos es decir no se obtuvo ninguna fracción concentrada.

4.2.1. Análisis estadístico de la influencia de los factores estudiados en el proceso de crioconcentración.

Para evaluar la influencia la presión de vacío y le tiempo de extracción se realizó un test ANOVA univariante. En la Tabla 2 podemos observar que existen diferencias significativas en el porcentaje de sólidos solubles recuperados tanto en presión, tiempo y en la interacción de estos, por lo tanto estos dos factores estudiados afectan de manera significativa en la crioconcentración de zumo de granada asistida por vacío.

Por otra parte en lo que se refiere a la concentración de sólidos en la solución concentrada se observa diferencias significativas es decir influyen significativamente las variables tiempo y presión pero para le interacción tiempo - presión no existen diferencias significativas. Este hecho también se puede observar en la Figura 16 y 17 en donde se puede intuir estas diferencias entre los diferentes ensayos en donde se varía el tiempo y la presión.

Otro aspecto que también se puede intuir es que el tiempo de extracción afecta de manera más significativa en la recuperación de sólidos, esto lo podemos ver en la Figura 19 en donde comparamos la influencia de la presión de vacío (kPa) y el tiempo de extracción (min), pero para poder comprobar este supuesto se necesitan más replicas para poder realizar un análisis estadístico que lo sustente.

El tiempo final sugerido por cuestiones de rotura del hielo es de 15 min y se alcanza un porcentaje de sólidos recuperados cerca del 80%.

Tabla 2: Análisis ANOVA del porcentaje de sólidos solubles recuperados (%) y la concentración de sólidos (°Bx), (* $p < 0,05$; ** $p < 0,01$).

Modelo ANOVA	Factor	Significación
Sólidos recuperados (%)	Presión (kPa)	0,000**
	Tiempo (min)	0,000**
	Presión (kPa)* tiempo (min)	0,000**
Concentración de sólidos (°Bx)	Presión (kPa)	0,005**
	Tiempo (min)	0,009**
	Presión (kPa)* tiempo (min)	0,477

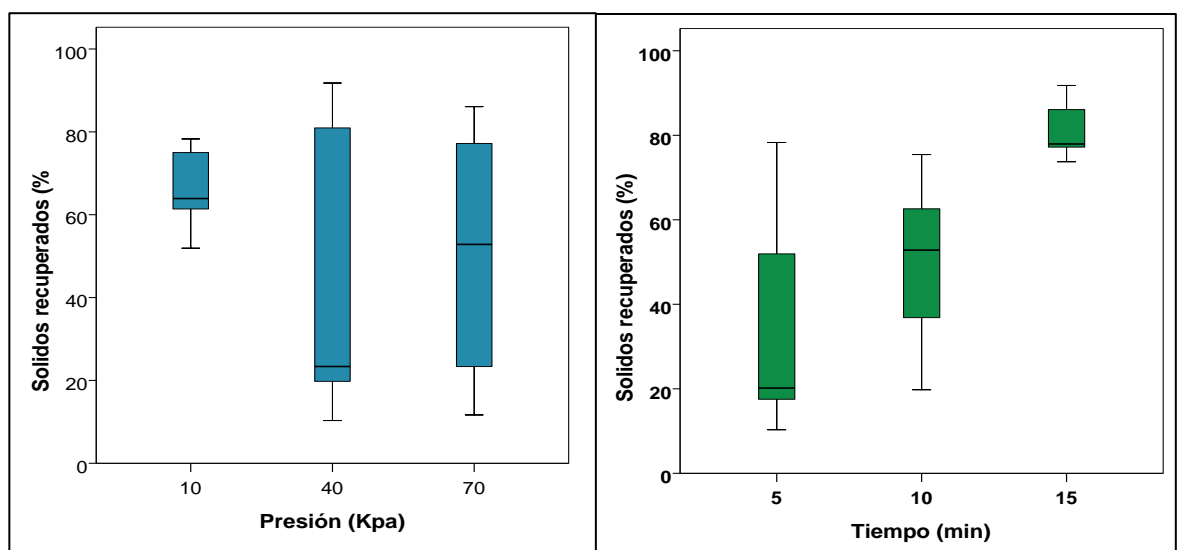


Figura 19: Diagrama de cajas del porcentaje de sólidos solubles recuperados en función de la presión (kPa) y tiempo (min).

4.2.2. Análisis del contenido de componentes bioactivos: polifenoles y ácido ascórbico (vitamina C).

El contenido total de polifenoles y ácido ascórbico en el jugo fresco y la fracción concentrada se presenta en la Tabla 3. El jugo de granada inicial presenta un contenido total de polifenoles aproximadamente de 965 mg/l ácido gálico. El contenido total de polifenoles en el zumo de granada concentrado presenta un aumento aproximado de 4 veces con respecto al valor inicial del zumo). Por contraste el contenido total de ácido ascórbico es 11,8 mg/l en el zumo inicial y se obtuvo un aumento aproximado de 3,1 veces en el concentrado. El análisis del zumo concentrado se realizó sobre una muestra obtenidas por mezcla de diversos concentrados que presentaron entre 41 – 51 °Bx y se obtuvo una muestra con un concentrado promedio de 46 °Bx.

Petzold et al. (2016) [9] estudió el comportamiento de sólidos solubles en la fase concentrada de una solución de vino tratada por crioconcentración asistida por vacío con una presión de vacío a 40 kPa e informaron un aumento de 8 veces a 20 el valor inicial °Bx en los primeros 10 min, mientras que en la concentración de granada se obtuvo un aumento 3,4 veces que el valor inicial en °Bx de zumo de granada en los primeros 5 y 10 min.

Estos resultados de retención confirman el efecto protector de compuestos bioactivos valiosos en el zumo de granada utilizando el método de crioconcentración asistida por vacío así como lo menciono Petzold et al. (2016) [9].

Tabla 3: Contenido de ácido ascórbico y polifenoles tanto en el zumo inicial como en el concentrado.

	Ácido ascórbico (mg/l)	Polifenoles (mg/l ácido gálico)
Zumo inicial	11,8	965
Concentrado	36,4	3860

Para calcular el porcentaje de solidos recuperados de estos compuestos (vitamina C y polifenoles) se tuvo en cuenta solo las muestras de los ensayos entre 40 – 51 °Bx y que presentaran un peso de concentrado mayor de 1 g. El

valor promedio que se obtiene es una muestra de 46,42 °Bx, con un peso de concentrado de 2,55 g, que representa una recuperación promedio de 62,27 % de sólidos solubles.

Por otra parte se calculó los mg de ácido ascórbico y polifenoles del zumo inicial teniendo en cuenta los siguientes datos: la densidad de zumo de granada inicial y concentrado ($\rho_{15,5 \text{ } ^\circ\text{Bx}}=1,069 \text{ g/ml}$ y $\rho_{46,75 \text{ } ^\circ\text{Bx}}=1,226 \text{ g/ml}$) [19], peso del zumo inicial y zumo concentrado (Peso inicial=12 g y Peso concentrado =2,55 g) y el contenido de polifenoles y vitamina C en el zumo inicial y en el concentrado (Tabla 3).

Inicialmente el zumo de granada (entre 15.5 y 15,8 °Bx) presentaba 0,13 mg de Vitamina C y 10,83 mg de Polifenoles. Teniendo en cuenta los datos anteriores, se obtuvo la muestra de zumo de granada concentrado presenta 0,07 mg de Vitamina C y 8,03 mg de Polifenoles. Con lo cual en el concentrado se recuperaron 56,06% de Vitamina C, mientras que para los polifenoles se recuperaron 74,12%.

Comparando el porcentaje recuperado de vitamina C (56,06%) y polifenoles (74,12%) con el porcentaje de sólidos recuperados (62,3%), los polifenoles presentan un incremento del 19,03% y la vitamina C una reducción aproximada del 10 % con respecto a los sólidos totales recuperados. Esto puede indicar que los polifenoles se acumulan más en el concentrado que en el hielo, mientras que para la vitamina C parece que se acumula más en el hielo que en el concentrado.

La punicalagina es el polifenol que se presenta en mayor cantidad en el zumo de granada y tiene un peso molecular de 1084,7 g/mol, mientras que el del ácido ascórbico (vitamina C) 176,12 g/mol, con lo cual los polifenoles presentan moléculas de mayor tamaño que la vitamina C. Una hipótesis que podría explicar el hecho de que un soluto en específico se retenga en mayor o menor medida puede deberse que cuanto más pequeña sean las moléculas de soluto contenidas en la solución, más fácil quedara el soluto dentro de la estructura del hielo, mientras que las de mayor tamaño pasaran a acumularse en el concentrado. Este hecho ya ha sido sugerido en los trabajos de Chen et al. (2000) [20] y Sánchez et al. (2011) [21].

5. Conclusiones

- I. Se ha podido verificar como la utilización de la tecnología de crioconcentración asistida por vacío es una tecnología que presenta ventajas tanto en la industria alimentaria y la de bioprocesos con respecto a otras tecnologías utilizadas.
- II. Los parámetros que mejores resultados dieron para el método de crioconcentración asistida por vacío para la desalinización de agua es decir para la obtención de agua potable ($< 2,5 \text{ ms/cm}$) es la utilización de una presión de vacío de 10 kPa y un tiempo de extracción de 45 min. Con estos parámetros el proceso de obtener agua potable se realizó en 3 etapas.
- III. Se observó que existe una mejora en el procesamiento con la utilización de técnicas asistida para la separación de solución más concentrada en comparación con la técnica por gravedad.
- IV. Para la concentración de zumo de granada se obtuvieron mejores resultados con parámetros: presión de vacío a 40 kPa y tiempo de extracción de 15 min, en la que se obtiene un porcentaje mayor de sólidos recuperados.
- V. La variable que más influyó en el proceso de concentración de zumo de granada es el tiempo de extracción.
- VI. Se ha comprobado que la técnica de crioconcentración asistida por vacío es una técnica efectiva para proteger los componentes bioactivos del zumo de granada que son tan valorados.

Agradecimientos

A Eduard Hernandez por el apoyo en el proceso de realización de este trabajo y por darme la oportunidad de trabajar en un tema con mucha perspectiva de futuro tanto en la industria alimentaria como en la de bioprocesos. También quiero agradecer a mi familia y a mi compañero de vida por brindarme todo su apoyo en todo momento.

6. Bibliografía

- [1] Petzold, G., Niranjana, K., & Aguilera, J. M. (2013). Vacuum-assisted freeze concentration of sucrose solutions. *Journal of Food Engineering*, 115(3), 357–361.
- [2] Williams, P. M., Ahmad, M., Connolly, B. S., & Oatley-Radcliffe, D. L. (2015). Technology for freeze concentration in the desalination industry. *Desalination*, 356, 314–327.
- [3] Aider, M., & de Halleux, D. (2008). Passive and microwave-assisted thawing in maple sap cryoconcentration technology. *Journal of Food Engineering*, 85(1), 65–72.
- [4] Raventós, M., Hernández, E., Auleda, J., & Ibarz, A. (2007). Concentration of aqueous sugar solutions in a multi-plate cryoconcentrator. *Journal of Food Engineering*, 79(2), 577–585.
- [5] Pazmiño Piedra, N. (2016). Aplicación de la crioconcentración progresiva para la desalinización, 0–77.
- [6] Petzold, G., Orellana, P., Moreno, J., & Cuevas, C. (2017). Process parameters of vacuum-assisted freeze concentration. *Chemical Engineering Transactions*, 57, 1789–1794.
- [7] Hsieh, H. C. (2008). Proceso de desalinización. Patente de los Estados Unidos, 7, 467-526.
- [8] Moreno, F. L., Robles, C. M., Sarmiento, Z., Ruiz, Y., & Pardo, J. M. (2013). Effect of separation and thawing mode on block freeze-concentration of coffee brews. *Food and Bioproducts Processing*, 91(4), 396–402.
- [9] Petzold, G., Orellana, P., Moreno, J., Cerda, E., & Parra, P. (2016). Vacuum-assisted block freeze concentration applied to wine. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 36, 330–335.
- [10] Condorchem envitech. Desalación de agua mediante sistemas de evaporación al vacío [en línea]: Empresa de ingeniería medioambiental, 2012. [Consulta: 2 agosto 2017]. Disponible en: <https://blog.condorchem.com/desalacion-de-agua/>

- [11] Mahdavi, M., Mahvi, A. H., Nasser, S., & Yunesian, M. (2011). Application of Freezing to the Desalination of Saline Water. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 36(7), 1171–1177.
- [12] Conidi, C., Cassano, A., Caiazza, F., & Drioli, E. (2017). Separation and purification of phenolic compounds from pomegranate juice by ultrafiltration and nanofiltration membranes. *Journal of Food Engineering*, 195, 1–13.
- [13] Cassano, A., Conidi, C., & Drioli, E. (2011). Clarification and concentration of pomegranate juice (*Punica granatum* L.) using membrane processes. *Journal of Food Engineering*, 107(3–4), 366–373.
- [14] Farahmand, M., Golmakani, M. T., Mesbahi, G., & Farahnaky, A. (2017). Investigating the Effects of Large-Scale Processing on Phytochemicals and Antioxidant Activity of Pomegranate Juice. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(2), 1–11.
- [15] Orellana-Palma, P., Petzold, G., Pierre, L., & Pensaben, J. M. (2017). Protection of polyphenols in blueberry juice by vacuum-assisted block freeze concentration. *Food and Chemical Toxicology*, 109, 1093–1102.
- [16] Orellana-Palma, P., Petzold, G., Torres, N., & Aguilera, M. (2018). Elaboration of orange juice concentrate by vacuum-assisted block freeze concentration. *Journal of Food Processing and Preservation*, 42(2), 1–6.
- [17] Nacz, M., & Shahidi, F. (2006). Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 41(5), 1523–1542.
- [18] Ministerio de la Presidencia. (2003). Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. *Boletín Oficial Del Estado*, 7228–7245. Retrieved from <http://www.boe.es/boe/dias/2003/02/21/pdfs/A07228-07245.pdf>
- [19] Magerramov, M. A. (2006). Density of the concentrates of peach and pomegranate juices at elevated state parameters. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 79(4), 811–816. <http://doi.org/10.1007/s10891-006-0169-z>

- [20] 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. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78(2), 312–319. <http://doi.org/10.1002/cjce.5450780205>
- [21] Sánchez, J., Hernández, E., Auleda, J. M., & Raventós, M. (2011). Freeze concentration of whey in a falling-film based pilot plant: Process and characterization. *Journal of Food Engineering*, 103(2), 147–155. <http://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.10.009>

Anexos

Anexo 1: Datos obtenidos en los 3 ensayos realizados para la obtención de agua potable mediante el proceso de crioconcentración asistida por vacío.

Muestra	Tiempo (min)	Presión (kpa)	Nº Vial	Extracción	P. V (g)	P. V + D (g)	P. D (g)	CE. inicial (ms/cm)	[sal] inicial en el hielo (%)	P. M+G (g)	P. C+M+G (g)	P. C (g)	P. H +V (g)	P. H (g)	CE. Hielo (ms/cm)	[sal] hielo
1	30	10	1	1	13,38	63,38	50	57,6	3,40	333,78	337,88	4,1	58,86	45,48	36,9	2,17
2	30	10	2	1	13,46	64,14	50,68	57,6	3,40	303,86	305,35	1,49	60,81	47,35	35,2	2,06
3	30	10	3	1	13,4	63,34	49,94	57,6	3,40	333,81	339,08	5,27	57,28	43,88	33,5	1,96
4	30	10	4	1	13,26	63,65	50,39	57,6	3,40	303,87	305,96	2,09	60,45	47,19	37,4	2,20
5	30	10	5	1	13,4	63,24	49,84	57,6	3,40	333,82	335,51	1,69	59,8	46,4	35,2	2,06
6	30	10	6	1	13,42	63,52	50,1	57,6	3,40	303,86	307,86	4	58,02	44,6	22,4	1,30
7	30	10	7	1	13,46	63,95	50,49	57,6	3,40	333,78	338,26	4,48	59,36	45,9	36,1	2,12
8	30	10	8	1	13,47	63,7	50,23	57,6	3,40	303,86	307,07	3,21	60,24	46,77	35,7	2,09
9	30	10	9	1	13,39	63,34	49,95	57,6	3,40	333,78	337,29	3,51	59,58	46,19	33,7	1,97
10	30	10	1	2	13,43	64,05	50,62	35	2,05	303,87	304,66	0,79	61,7	48,27	20,9	1,21
11	30	10	2	2	13,36	64,08	50,72	35	2,05	333,82	334,62	0,8	61,8	48,44	20,3	1,17
12	30	10	3	2	13,38	64,06	50,68	35	2,05	303,87	304,96	1,09	61,99	48,61	23,6	1,37
13	30	10	4	2	13,35	64,16	50,81	35	2,05	333,78	334,85	1,07	61,51	48,16	18,8	1,08
14	30	10	5	2	13,41	64,44	51,03	35	2,05	303,87	304,41	0,54	62,35	48,94	22,9	1,33
15	30	10	6	2	13,32	64,1	50,78	35	2,05	333,8	334,66	0,86	62,35	49,03	22,9	1,33
16	30	10	1	3	13,37	63,79	50,42	21,2	1,23	333,8	335,85	2,05	60,67	47,3	8,2	0,45
17	30	10	2	3	13,38	62,61	49,23	21,2	1,23	303,85	304,81	0,96	60,23	46,85	9,55	0,53
18	30	10	3	3	13,43	63	49,57	21,2	1,23	333,79	335,49	1,7	59,96	46,53	7,76	0,42
19	30	10	4	3	13,2	62,56	49,36	21,2	1,23	303,87	304,64	0,77	60,81	47,61	9,22	0,51
20	30	10	5	3	13,44	62,83	49,39	21,2	1,23	333,81	337,62	3,81	58,63	45,19	11,3	0,63
21	30	10	1	4	13,36	62,58	49,22	9,22	0,51	333,82	338,3	4,48	57,56	44,2	3,13	0,14
22	30	10	2	4	13,44	63,49	50,05	9,22	0,51	303,87	306,81	2,94	59,72	46,28	4,2	0,21
23	30	10	3	4	13,21	62,4	49,19	9,22	0,51	333,84	335,79	1,95	59,89	46,68	4,83	0,25
24	30	10	4	4	13,38	62,86	49,48	9,22	0,51	303,89	307,58	3,69	57,6	44,22	3,55	0,17
25	30	10	1	5	13,06	63	49,94	3,98	0,20	303,85	304,5	0,65	62,17	49,11	2,7	0,12
26	30	10	2	5	13,34	63,33	49,99	3,98	0,20	333,77	334,43	0,66	62,6	49,26	2,45	0,10
27	30	10	3	5	13,06	62,57	49,51	3,98	0,20	303,89	304,87	0,98	61,34	48,28	1,94	0,07

Muestra	Tiempo (min)	Presión (kpa)	Nº Vial	Extracción	P. V (g)	P. V + D (g)	P. D (g)	CE. inicial (ms/cm)	[sal] inicial en el hielo (%)	P. M+G (g)	P.C+M+G (g)	P. C (g)	P. H +V (g)	P. H (g)	CE. hielo (ms/cm)	[sal] hielo
28	45	40	1	1	13,39	63,76	50,37	57,6	3,40	303,88	307,4	3,52	59,9	46,51	39,5	2,32
29	45	40	2	1	13,48	63,44	49,96	57,6	3,40	333,79	338,32	4,53	58,19	44,71	40,4	2,37
30	45	40	3	1	13,37	64,69	51,32	57,6	3,40	303,86	308,75	4,89	59,06	45,69	31,7	1,85
31	45	40	4	1	13,44	64,69	51,25	57,6	3,40	333,77	337,77	4	59,84	46,4	34	1,99
32	45	40	5	1	13,45	64,88	51,43	57,6	3,40	303,85	309,07	5,22	59,05	45,6	38,2	2,24
33	45	40	6	1	13,4	64,89	51,49	57,6	3,40	333,79	345,56	11,77	51,96	38,56	28,3	1,65
34	45	40	7	1	13,39	64,83	51,44	57,6	3,40	303,87	309,39	5,52	58,44	45,05	30,8	1,80
35	45	40	8	1	13,69	64,89	51,2	57,6	3,40	333,81	336,86	3,05	59,84	46,15	33,3	1,95
36	45	40	9	1	13,43	64,72	51,29	57,6	3,40	303,85	308,72	4,87	59,26	45,83	37,5	2,20
37	45	10	1	1	13,69	64,75	51,06	57,6	3,40	303,89	317,87	13,98	50,42	36,73	17,53	1,01
38	45	10	2	1	13,41	64,75	51,34	57,6	3,40	333,84	341,83	7,99	54,05	40,64	21,6	1,25
39	45	10	3	1	13,4	63,44	50,04	57,6	3,40	303,89	316	12,11	49,4	36	11	0,62
40	45	10	4	1	13,42	63,15	49,73	57,6	3,40	333,84	344,74	10,9	51,14	37,72	16,56	0,95
41	45	10	5	1	12	62,12	50,12	57,6	3,40	303,85	319,08	15,23	45,17	33,17	14,6	0,83
42	45	10	6	1	12,22	62,8	50,58	57,6	3,40	333,8	343,07	9,27	53,04	40,82	18,06	1,04
43	45	10	7	1	12,07	62,57	50,5	57,6	3,40	303,89	315,98	12,09	50,57	38,5	8,98	0,49
44	45	10	8	1	11,97	62,17	50,2	57,6	3,40	333,8	343,73	9,93	50,05	38,08	9,93	0,55
45	45	10	9	1	11,98	61,99	50,01	57,6	3,40	303,89	309	5,11	53,94	41,96	19,03	1,10
46	45	10	1	2	13,41	63,17	49,76	15,47	0,88	303,92	311,34	7,42	54,94	41,53	4,12	0,20
47	45	10	2	2	13,44	63,17	49,73	15,47	0,88	333,83	340,86	7,03	55,52	42,08	2,5	0,11
48	45	10	3	2	13,42	63,17	49,75	15,47	0,88	303,91	311,35	7,44	54,56	41,14	3,71	0,18
49	45	10	4	2	13,01	62,61	49,6	15,47	0,88	333,82	340,06	6,24	55,3	42,29	4,18	0,21
50	45	10	5	2	13,29	63,14	49,85	15,47	0,88	303,9	311,74	7,84	54,68	41,39	3,2	0,15
51	45	10	6	2	12,81	62,21	49,4	15,47	0,88	333,81	340,58	6,77	54,59	41,78	3,82	0,19
52	45	10	1	3	13,42	63,05	49,63	3,6	0,17	333,83	339,3	5,47	57,25	43,83	1,245	0,03
53	45	10	2	3	13,12	63,16	50,04	3,6	0,17	303,9	310,77	6,87	55,93	42,81	0,805	0,01
54	45	10	3	3	13,36	63,05	49,69	3,6	0,17	333,83	340,05	6,22	56,11	42,75	1,153	0,03
54	45	10	4	3	13,37	63,54	50,17	3,6	0,17	303,91	309,61	5,7	57,43	44,06	1,367	0,04

Anexo 2: Ensayos previos para determinar el presión, tiempo de extracción y tipo de vial en los ensayos de desalinización de agua.

Muestra	Vial	Agujero	Tiempo (min)	Presión (kpa)	Nº Vial	P.V (g)	P.V +D(g)	P. D (g)	CE inicial (ms/cm)	P. M+G (g)	P. C+M+G (g)	P.C (g)	P. H+V (g)	P. H (g)	CE. Hielo (ms/cm)	[sal] Hielo (%)
1	VF	pequeño	15	40	1	6,9	18,91	12,01	57,6	303,85	305,94	2,09	16,46	9,56	14,2	0,81
2	VF	pequeño	15	40	2	6,86	18,87	12,01	57,6	333,76	334,37	0,61	18,19	11,33	44,8	2,64
3	VF	pequeño	15	40	3	6,77	18,78	12,01	57,6	303,85	304,28	0,43	18,04	11,27	44,1	2,60
4	VG	pequeño	15	40	1	13,38	63,55	50,17	57,6	333,77	336,01	2,24	59,06	45,68	30,2	1,76
5	VG	pequeño	15	40	2	13,52	63,78	50,26	57,6	303,84	304,93	1,09	61,48	47,96	42,4	2,49
6	VG	pequeño	15	40	3	13,32	62,74	49,42	57,6	333,76	335,52	1,76	59,3	45,98	37,5	2,20
7	VG	Grande	15	40	7	13,33	63,45	50,12	57,6	303,84	304,91	1,07	61,18	47,85	42,8	2,52
8	VG	Grande	15	40	8	13,44	63,35	49,91	57,6	333,77	335,34	1,57	61,03	47,59	34	1,99
9	VG	Grande	15	40	9	13,33	63,45	50,12	57,6	303,84	305,68	1,84	61,33	48	43,5	2,56
10	VG	pequeño	30	40	10	13,38	63,69	50,31	57,6	333,76	337,83	4,07	57,07	43,69	33,3	1,95
11	VG	pequeño	30	40	11	13,38	63,67	50,29	57,6	303,84	306,08	2,24	60,42	47,04	38,2	2,24
12	VG	pequeño	30	40	12	13,53	63,87	50,34	57,6	333,77	334,68	0,91	61,13	47,6	42,1	2,48
13	VG	Grande	30	40	13	13,54	63,61	50,07	57,6	303,85	308,42	4,57	57,51	43,97	23,6	1,37
14	VG	Grande	30	40	14	13,49	63,71	50,22	57,6	333,77	335,06	1,29	60,64	47,15	37,7	2,21
15	VG	Grande	30	40	15	13,47	63,68	50,21	57,6	303,85	308,37	4,52	58,62	45,15	27,3	1,59
16	VF	pequeño	8	40	4	6,78	18,79	12,01	57,6	333,78	335,92	2,14	16,45	9,67	22	1,27
17	VF	pequeño	24	40	5	6,85	18,85	12	57,6	303,86	307,2	3,34	15,08	8,23	12,5	0,71
18	VF	pequeño	29	40	6	6,7	18,71	12,01	57,6	333,79	340,16	6,37	11,7	5	3,26	0,15
19	VG	Grande	30	10	16	13,38	63,71	50,33	57,6	303,85	308,85	5	58,41	45,03	28,1	1,64
20	VG	Grande	30	10	17	13,45	63,51	50,06	57,6	333,78	338,02	4,24	59,21	45,76	36,4	2,14
21	VG	Grande	30	10	18	13,29	63,66	50,37	57,6	303,86	309,54	5,68	57,63	44,34	26,4	1,54

Anexo 3: Datos obtenidos en la concentración de zumo de granada mediante la utilización de la crioconcentración asistida por vacío.

Muestra	Replicas	Presión (Kpa)	Tiempo (min)	N° Tubo	Pz inicial	°Bx inicial	Pz*°Bx (inicial)	P. M+G (g)	P. C+M+G (g)	Pz concentrado (g)	°Bx concentrado	Pz *°Bx (concentrado)	% de sólidos recuperados
1	1	10	5	35	12,02	15,5	1,86	333,71	336,57	2,86	51,00	1,46	78,3
2	3	10	5	21	12	15,5	1,86	333,78	336,47	2,69	41,60	1,12	60,2
3	4	10	5	49	12	15,8	1,90	333,77	335,72	1,95	50,50	0,98	51,9
4	1	10	10	12	12	15,5	1,86	333,78	336,12	2,34	48,80	1,14	61,4
5	2	10	10	32	12,01	15,5	1,86	333,71	335,96	2,25	51,80	1,17	62,6
6	4	10	10	51	12	15,8	1,90	333,75	336,39	2,64	45,90	1,21	63,9
7	1	10	15	20	12,01	15,5	1,86	333,79	337,13	3,34	41,10	1,37	73,7
8	3	10	15	16	12,02	15,5	1,86	333,80	336,60	2,80	49,90	1,40	75,0
9	4	10	15	45	12,01	15,8	1,90	303,82	306,98	3,16	46,80	1,48	77,9
10	1	40	5	2	12	15,5	1,86	333,82	334,50	0,68	50,10	0,34	18,3
11	2	40	5	25	12,01	15,5	1,86	333,81	334,17	0,36	53,30	0,19	10,3
12	3	40	5	42	12,01	15,8	1,90	333,76	334,71	0,95	40,30	0,38	20,2
13	1	40	10	26	12,02	15,5	1,86	333,79	334,48	0,69	53,40	0,37	19,8
14	2	40	10	31	12,01	15,5	1,86	333,78	335,68	1,90	36,10	0,69	36,8
15	3	40	10	22	12,02	15,5	1,86	333,73	334,66	0,93	46,80	0,44	23,4
16	1	40	15	5	12,01	15,5	1,86	333,73	339,07	5,34	32,00	1,71	91,8
17	2	40	15	37	12,02	15,5	1,86	333,82	337,73	3,91	41,40	1,62	86,9
18	3	40	15	28	12,02	15,5	1,86	333,80	338,21	4,41	34,20	1,51	81,0
19	3	70	5	15	12	15,5	1,86	333,80	334,75	0,95	45,70	0,43	23,3
20	4	70	5	43	12,01	15,8	1,90	333,78	334,77	0,99	33,60	0,33	17,5
21	5	70	5	54	12,01	15,8	1,90	333,76	334,21	0,45	49,20	0,22	11,7
22	1	70	10	6	12,01	15,5	1,86	333,78	336,41	2,63	37,40	0,98	52,8
23	4	70	10	41	12	15,8	1,90	303,83	307,37	3,54	40,40	1,43	75,4
24	5	70	10	46	12	15,8	1,90	333,77	335,77	2,00	38,90	0,78	41,0
25	2	70	15	19	12,02	15,5	1,86	333,79	338,27	4,48	35,80	1,60	86,1
26	3	70	15	53	12,01	15,8	1,90	303,82	309,19	5,37	27,50	1,48	77,8
27	4	70	15	50	12,01	15,8	1,90	303,84	309,70	5,86	25,00	1,47	77,2

Abreviaturas

P	Peso
P. V	Peso del vial
P. V + D	Peso del vial más la disolución
P. D	Peso de la disolución inicial
CE. inicial	Conductividad eléctrica inicial
[sal] inicial en el hielo	Concentración de sal inicial en el hielo
P. M+G	Peso del matraz más goma cónica
P.C+M+G	Peso del concentrado, matraz y goma cónica
P. C	Peso del concentrado
P. H +V	Peso del hielo más vial
P. H	Peso del hielo
CE. Hielo	Conductividad eléctrica del hielo
Pz	Peso zumo de granada