

Crioconcentración progresiva de soluciones de sacarosa mediante agitación magnética

D. Murillo¹, E. Hernández^{1*}, M. Raventós¹, E. S. Prudêncio² y M. H. M. Canella²

¹Departament d'Enginyeria Agroalimentària i Biotecnologia, Universitat Politècnica de Catalunya-BarcelonaTech, España. ²Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (Brasil)

Progressive Freeze Concentration of saccharose solutions through magnetic agitation

Crioconcentració progressiva de solucions de sacarosa mitjançant agitació magnètica

RECEIVED: 10 JULY 2019; REVISED: 26 SEPTEMBER 2019; ACCEPTED: 27 SEPTEMBER 2019

SUMMARY

In this work, the process of progressive freeze concentration by means of magnetic agitation is studied. The results show that all the variables analyzed (initial concentration, coolant temperature and agitation speed) significantly affect the distribution coefficient (k), concentration index (CI) and efficiency (eff). The best results are obtained for an initial concentration of 1 Brix degree, stirring at 1100 rpm and refrigerant temperature -6°C where $k = 0.04$ and $\text{eff} = 96\%$, while for IC they are 1 Brix degree, 1100 rpm and -12°C , reaching a value from 1.63. The factor that most influences k and eff is the concentration, followed by the speed of agitation. In the case of IC, the concentration and temperatures of the cooling fluid are in this order the most influential factors.

Keywords: cryoconcentration, sugars, magnetic stirrer.

RESUMEN

En este trabajo se estudia el proceso de crioconcentración progresiva mediante agitación magnética. Los resultados muestran que todas las variables analizadas (concentración inicial, temperatura del refrigerante y velocidad de agitación) afectan significativamente al coeficiente de distribución (k), índice de concentración (IC) y eficiencia (eff). Los mejores resultados se obtienen para una concentración inicial de 1°Brix, agitación a 1100 rpm y temperatura de refrigerante -6°C donde $k = 0.04$ y $\text{eff} = 96\%$, mientras que para IC son 1°Brix, 1100 rpm y -12°C , alcanzando un valor de 1.63. El factor que

más influye sobre k y eff es la concentración, seguido de la velocidad de agitación. En el caso de IC la concentración y las temperaturas del fluido refrigerante son por este orden los factores más influyentes.

Palabras clave: crioconcentración, azúcares, agitador magnético.

RESUM

En aquest treball s'estudia el procés de crioconcentració progressiva mitjançant agitació magnètica. Els resultats mostren que totes les variables analitzades (concentració inicial, temperatura del refrigerant i velocitat d'agitació) afecten significativament el coeficient de distribució (k), índex de concentració (IC) i eficiència (eff). Els millors resultats s'obtenen per a una concentració inicial d'1°Brix, agitació a 1100 rpm i temperatura de refrigerant -6°C on $k = 0.04$ i $\text{eff} = 96\%$, mentre que per a IC són 1°Brix, 1100 rpm i -12°C , arribant a un valor de 1.63. El factor que més influeix sobre k i eff és la concentració, seguit de la velocitat d'agitació. En el cas d'IC la concentració i les temperatures del fluid refrigerant són per aquest ordre els factors més influents.

Paraules clau: crioconcentració, sucres, agitador magnètic.

*Corresponding autor: eduard.hernandez@upc.edu

INTRODUCCIÓN

La crioconcentración es una operación unitaria para concentrar fluidos alimentarios por medio de la congelación y la posterior separación de una fracción de agua congelada lo más pura posible. Las mayores ventajas de la crioconcentración se deben a las bajas temperaturas del proceso y la no existencia de una interfase líquido-vapor. No hay pérdida de compuestos volátiles; es también muy adecuada para la concentración de fluidos termosensibles. Existen tres técnicas para crioconcentrar fluidos alimentarios: en suspensión (SFC), progresiva (PFC) y en bloque (BFC)

La única técnica utilizada a nivel comercial es el sistema en suspensión (Gea Messo PT, Sulzer). Se trata de una tecnología madura y eficiente en cuanto a la pureza del hielo y nivel de concentración alcanzados. Como principales desventajas se pueden citar: complejidad técnica y elevada inversión inicial. Esto ha limitado sus aplicaciones a productos de alto valor añadido. A diferencia del método de suspensión, la crioconcentración progresiva (PFC) consiste en la formación de un cristal único de hielo, el cual se forma capa por capa en la superficie de intercambio de calor (en lugar de muchos cristales de hielo como en la crioconcentración por suspensión), de modo que la separación entre el cristal de hielo y la solución concentrada sea más fácil y se puede realizar en el mismo equipo, disminuyendo de esta forma el coste de la operación. Se considera que los principales retos que aún debe resolver esta técnica para pasar a una escala comercial son: obtención de hielo de elevada pureza, implementar un sistema continuo y optimizar el consumo energético. Mientras que BFC es una tecnología limitada de momento a escala de laboratorio, se considera que el futuro de la crioconcentración está ligado al desarrollo del sistema PFC en lugar de SFC por la mayor simplicidad y menor costo de la tecnología^{1,2}.

En PFC el mecanismo de concentración es la exclusión de las moléculas de soluto del frente de hielo que avanza³. Delante de este frente se produce una acumulación de solutos cuya concentración es superior a la de la fase líquida, es decir se establece un gradiente de concentración. Estos solutos se mueven lentamente por difusión hacia la fase líquida. En esta zona la agitación juega un papel fundamental para favorecer el movimiento de solutos. Con esta finalidad la agitación magnética se considera que puede tener interés, puesto que el imán giratorio en contacto con el hielo que se va formando podría ser efectivo en favorecer el movimiento de solutos de la interfase, y de esta forma obtener hielo con baja retención de solutos. Además, se trata de una técnica sencilla y conocida.

Existen referencias del empleo de la agitación magnética en la PFC como método de preparación de muestras acuosas para el análisis de trazas y de compuestos aromáticos^{4,5}, pero no se conoce su aplicación en la crioconcentración de fluidos alimentarios. Por lo tanto, en el presente trabajo se plantea como objetivo, el estudio de la crioconcentración progresiva (PFC) de soluciones de sacarosa, con agitación magnética, a nivel de laboratorio. Para ello se analizan la influencia

de los factores concentración inicial (C_0), velocidad de agitación (ω) y temperatura del refrigerante (T), sobre los parámetros en estudio (coeficiente de distribución, índice de concentración y eficiencia).

MATERIALES Y MÉTODOS

Dispositivo experimental

El dispositivo experimental es similar al descrito en trabajos previos⁴, con ligeras modificaciones. En la fig. 1 se observan los principales componentes del sistema, formado por un baño termostático (1) (Julabo F12 EC GB, Germany) que utiliza como refrigerante una mezcla al 50 % p/p de etilenglicol-agua. Mediante la bomba de circulación incorporada al baño, se transporta el refrigerante hasta el vaso encamisado de vidrio (2), dentro del cual se coloca el vial de vidrio con la muestra de solución a concentrar (3). La agitación de la muestra se consigue por el efecto magnético entre la pastilla imantada situada en el fondo del vial (4) y el agitador (5) (LCSI, modelo ANS-003, Francia). A medida que la muestra se enfría por debajo de su punto de congelación se forma una capa de hielo en la base del vial (6) que va creciendo y desplaza el imán hacia arriba.

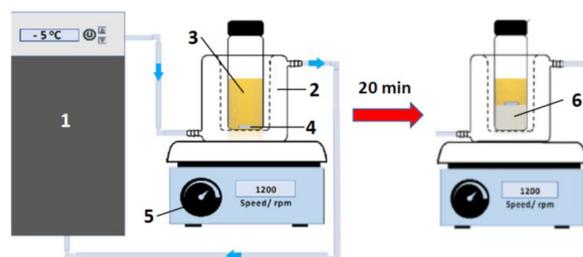


Fig. 1

Metodología

Al no tener experiencia previa sobre el funcionamiento del equipo se tuvieron que realizar una serie de ensayos para la puesta a punto del dispositivo experimental. Se hicieron pruebas con agua destilada y con soluciones diluidas de sacarosa, con diferentes tipos de imanes, diferentes volúmenes y tiempos de ensayo. Como resultado de estos test se fijó el volumen de trabajo en 10 mL de solución y la duración en 20 min.

Antes del inicio de cada test se forma en la base del vial una fina capa de hielo (cristal semilla) según la técnica descrita en trabajos previos⁶. Con el cristal semilla se pretende evitar el subenfriamiento de la solución y reducir así la retención de solutos en el hielo formado. Después de esta etapa se vierte sobre el vial la solución a concentrar. Es importante que la solución esté suficientemente atemperada para evitar la fusión del cristal semilla. A continuación se introduce el imán en el vial y se inicia el experimento durante el tiempo previsto (20 min). En el desarrollo del experimento hay que estar atento al buen funcionamiento del dispositivo, en especial controlar la estabilidad del imán. Al final del experimento se mide el volumen y

la concentración del hielo y de la fase líquida concentrada. La concentración se mide con un refractómetro (ATAGO DBX-55A, Japón).

Parámetros

Coefficiente de distribución (k)

El coeficiente de distribución efectivo entre el hielo y la fase líquida se define mediante la ecuación 1 (Fujioka et al.⁷):

$$k = \frac{C_i}{C_L} \quad (1)$$

Donde C_i y C_L son la concentración en el hielo y en el concentrado (°Brix). El valor k varía entre 0 y 1. Cuando $k = 0$ significa que el hielo no retiene solutos, mientras que $k = 1$ significa que no hay criocentración. Mediante la realización de un balance de masa de solutos se propone la ecuación 2 para obtener k , a partir de los datos experimentales de cada ensayo⁸.

$$k = 1 - \frac{\log\left(\frac{C_0}{C_L}\right)}{\log\left(\frac{V_L}{V_0}\right)} \quad (2)$$

Donde C_0 , C_L , V_0 y V_L son respectivamente las concentraciones inicial y final, y los volúmenes inicial y final en la fase líquida concentrada.

Índice de concentración (IC)

Se define como la relación entre la concentración final (C_L) e inicial (C_0) de la fase líquida. Algunos autores la designan como concentración relativa⁹. Se calcula por medio de la ecuación 3:

$$IC = \frac{C_L}{C_0} \quad (3)$$

Eficiencia de la concentración (eff)

La eficiencia de cada ensayo de concentración, está referida a cuanto aumenta la concentración de la solución, en relación a qué cantidad de azúcar queda retenida en el hielo. Cuanto menos azúcar retenga el hielo formado, en general, más habrá podido concentrarse la solución¹⁰. Se determina mediante la ecuación 4:

$$eff (\%) = \frac{C_L - C_i}{C_L} \cdot 100 \quad (4)$$

Diseño experimental

A partir de nuestra experiencia previa y de la literatura consultada se establecieron como factores de estudio (variables) los siguientes: concentración inicial de la solución (C0), 1-5-10-20 °Brix; temperatura del refrigerante (T), -6 y -12°C; velocidad de agitación (ω), 500 y 1100 rpm. Los ensayos se llevan a cabo por triplicado.

Se realizó un GLM (Análisis Lineal General) con ayuda del software Minitab 18 para Windows (Minitab Inc., State Collage, 195 PA, USA), para conocer qué factores e interacciones tienen efecto significativo sobre cada una de las variables respuesta o parámetros (k , IC y eff). Posteriormente se utiliza Tukey como método de separación de medias. Los análisis se realizan con un valor de $p = 0.05$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Parámetros k , IC y eff

En las figuras 2, 3 y 4 se presentan los resultados obtenidos para k , IC y eff en las diferentes condiciones de los ensayos.

Respecto al parámetro k , se observa que aumenta con la concentración, siendo los valores menores los correspondientes a la concentración de 1 °Brix. El mejor resultado ($k = 0.03$) se obtiene a 1°Brix, temperatura del refrigerante -6°C y velocidad de agitación 1100 rpm.

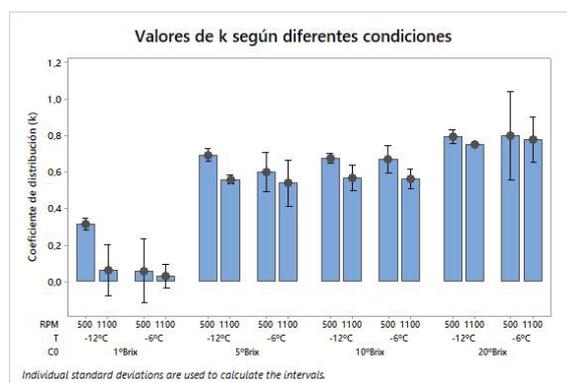


Fig. 2

En cuanto al índice de concentración (IC) interesa un valor alto, que significa que se obtiene una solución concentrada. Como se observa en la fig. 3 disminuye al aumentar la concentración. En este caso destacan los resultados a baja concentración (1 °Brix) y baja temperatura (-12°C). Los mejores resultados se obtienen para una concentración inicial de 1%, agitación a 1100 rpm y temperatura de refrigerante -12°C con IC = 1.63.

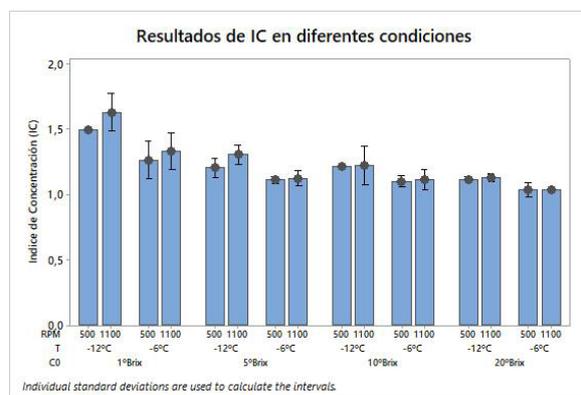


Fig. 3

La eficiencia de la crioconcentración como se observa en la fig. 4 va disminuyendo con la concentración, si bien para las concentraciones intermedias ensayadas (5 y 10 °Brix) se mantiene en valores similares. Los mejores resultados se obtienen para una concentración inicial de 1%, agitación a 1100 rpm y temperatura de refrigerante -6°C que toma un valor del 97.5 %.

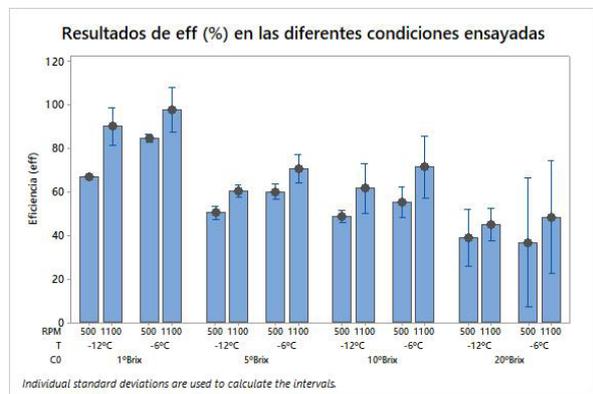


Fig. 4

En general los mejores resultados de k y eff son a bajas concentraciones, alta agitación y alta temperatura. Sólo en el caso de IC es mejor emplear temperaturas más bajas. Esto puede ser debido a que, a menor temperatura, mayor cantidad de agua se elimina en forma de hielo, y por tanto mayor concentración se obtiene. El comportamiento general descrito coincide con el reportado por Moussaoui et al.⁶ y por Ojeda et al.¹¹.

Análisis de la varianza (ANOVA)

A continuación, se presentan las tablas 1, 2 y 3 con los resultados del análisis de la varianza de cada uno de los tres parámetros analizados.

Tabla 1. Análisis de la Varianza de k

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
C0	3	2.94268	0.980894	433.69	0
T	1	0.02715	0.027155	12.01	0.001
rpm	1	0.10732	0.107322	47.45	0
C0*T	3	0.04646	0.015487	6.85	0.001
C0*rpm	3	0.01772	0.005907	2.61	0.067
T*rpm	1	0.019	0.019001	8.4	0.006
Error	35	0.07916	0.002262		
Falta de ajuste	3	0.02294	0.007646	4.35	0.011
Error puro	32	0.05622	0.001757		
Total	47	3.2395			

Tabla 2. Análisis de la Varianza de IC

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
C0	3	0.82745	0.275817	237.14	0
T	1	0.2685	0.268502	230.85	0
rpm	1	0.02385	0.023852	20.51	0
C0*T	3	0.05911	0.019702	16.94	0
C0*rpm	3	0.01659	0.00553	4.75	0.007
T*rpm	1	0.00521	0.005208	4.48	0.042
Error	35	0.04071	0.001163		
Falta de ajuste	3	0.00397	0.001325	1.15	0.342
Error puro	32	0.03673	0.001148		
Total	47	1.24142			

Tabla 3. Análisis de la Varianza de eff

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
C0	3	11010.2	3670.07	144.84	0
T	1	739.8	739.78	29.19	0
rpm	1	2025.5	2025.51	79.94	0
C0*T	3	240.8	80.28	3.17	0.036
C0*rpm	3	164.2	54.75	2.16	0.11
T*rpm	1	0.1	0.07	0	0.958
Error	35	886.9	25.34		
Falta de ajuste	3	101.1	33.7	1.37	0.269
Error puro	32	785.8	24.56		
Total	47	15067.5			

A partir de los resultados obtenidos para k , IC y eff , se puede afirmar que tanto los factores individuales como las interacciones presentan efecto significativo ($p < 0.05$).

El factor que más influye sobre k y eff es la concentración, seguido de la velocidad de agitación. En el caso de IC la concentración y la temperatura del refrigerante son por este orden los factores más influyentes.

Para estudiar las interacciones dobles se llevó a cabo la separación de medias mediante el test de Tukey, sobre las interacciones con efecto significativo en los diferentes

parámetros. En la tabla 4 se muestran los resultados para la interacción concentración inicial-temperatura (C0*T). Esta interacción tiene efecto significativo sobre los tres parámetros. A la concentración de 1°Brix las medias a -6 y -12°C son significativamente diferentes, mientras que a 20°Brix no lo son, excepto para IC que es más sensible a la temperatura. Esto sugiere que, en el rango de concentraciones ensayadas, el efecto de la temperatura para *k* y *eff* queda enmascarado a medida que se aumenta la concentración.

Tabla 4. Test Tukey para la interacción C0*T

C0*T	k	C0*T	IC	C0*T	eff
20/-6	0.79 ^A	1/-12	1.57 ^A	1/-6	91 ^A
20/-12	0.77 ^A	1/-6	1.3 ^B	1/-12	78 ^B
5/-12	0.63 ^B	5/-12	1.26 ^{BC}	5/-6	65 ^C
10/-12	0.62 ^B	10/-12	1.22 ^C	10/-6	63 ^{CD}
10/-6	0.62 ^B	20/-12	1.12 ^D	5/-12	55 ^D
5/-6	0.57 ^B	5/-6	1.12 ^D	10/-12	55 ^D
1/-12	0.19 ^C	10/-6	1.11 ^D	20/-6	42 ^E
1/-6	0.04 ^D	20/-6	1.04 ^E	20/-12	42 ^E

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes

La tabla 5 muestra la separación de medias del test Tukey para las interacciones temperatura-velocidad de agitación (T**rpm*) y concentración inicial-velocidad de agitación (C0**rpm*). La interacción T**rpm* es significativa para los parámetros *k* e IC. En ambos casos encontramos que a la temperatura de -12°C las medias a 500 y 1100 rpm son significativamente diferentes, justo lo contrario que a la temperatura de -6°C.

Tabla 5. Test Tukey para la interacción T**rpm* y C0**rpm*

T* <i>rpm</i>	k	T* <i>rpm</i>	IC	C0* <i>rpm</i>	IC
-12 500	0.62 ^A	-12 1100	1.32 ^A	1 1100	1.48 ^A
-6 500	0.53 ^B	-12 500	1.26 ^B	1 500	1.38 ^B
-12 1100	0.48 ^{BC}	-6 1100	1.15 ^C	5 1100	1.22 ^C
-6 1100	0.48 ^C	-6 500	1.13 ^C	10 1100	1.17 ^C
				5 500	1.16 ^C
				10 500	1.16 ^C
				20 1100	1.08 ^D
				20 500	1.08 ^D

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes

Respecto la interacción concentración inicial-velocidad de agitación (C0**rpm*) sólo tiene efecto significativo sobre IC. Ocurre algo similar que con la interacción C0*T. A la concentración de 1°Brix las medias a 500 y 1100 rpm son significativamente diferentes, mientras que a 20°Brix no lo son. Un comportamiento similar se ha descrito por Gu et al.¹²

El efecto de la concentración está relacionado con la viscosidad de las soluciones. A medida que aumenta la concentración, la viscosidad aumenta¹³. Este efecto se acentúa con las bajas temperaturas¹³. La viscosidad de soluciones de sacarosa a 20°Brix y 0°C es aproximadamente 2.5 veces superior que las soluciones de 1°Brix¹⁴. Cuanto mayor es la viscosidad, el movimiento de solutos es más lento y mayor es la posibilidad de que sean retenidos en el hielo que se va formando, aumentando el valor de *k* y disminuyendo *eff* e IC. Con la agitación se pretende aumentar el movimiento de los solutos y por ende reducir la posibilidad que sean atrapados por el hielo. La agitación se muestra efectiva a bajas concentraciones (1°Brix), mejorando los resultados a 1100 rpm en relación a 500 rpm. A concentraciones de 20°Brix pasar de 500 a 1100 rpm no produce mejoras significativas en los parámetros. Esto puede estar relacionado con la modesta potencia de agitación del dispositivo, en relación con la agitación mecánica.

El efecto de la temperatura está principalmente relacionado con la velocidad de crecimiento de hielo. Cuanto más baja es la temperatura del refrigerante se espera que mayor sea la velocidad del hielo. A mayor producción de hielo, mayor concentración alcanzada y mejor IC. En el caso de los parámetros *k* y *eff*, el comportamiento puede ser el contrario; a menor temperatura de refrigerante, mayor velocidad del hielo y por tanto mayor posibilidad que los solutos queden atrapados en la fase sólida, empeorando los resultados de *k* y *eff*.

Agitación magnética vs agitación mecánica

Después del análisis de los principales factores que afectan el proceso, se llevaron a cabo una serie de ensayos, con las variables velocidad de agitación y temperatura del refrigerante en sus valores óptimos (1100 rpm y -6°C). En cuanto a la duración de los ensayos se estableció un tiempo entre 90 y 120 min. tiempo máximo que permite un funcionamiento estable del imán giratorio. Aun así, en los ensayos a 20°Brix sólo se pudo mantener la estabilidad del agitador magnético durante 20 min.

En la figura 5 se presentan los resultados obtenidos en estos ensayos. Se aprecia que la cinética de la concentración de la fase líquida sigue un comportamiento lineal, similar al descrito en Raventós et al.¹⁰. Las concentraciones finales alcanzadas son modestas comparadas con las obtenidas mediante agitación mecánica en Gunathilake et al.¹⁵, debido probablemente a la menor temperatura de refrigerante empleada (-20 y -15°C), la mayor duración de los ensayos (5 h) y a la mayor agitación ofrecida por el sistema mecánico. A igualdad del resto de condiciones, cuanto mayor es la duración de los ensayos, se produce más cantidad de hielo y la velocidad media del hielo se ralentiza por el

efecto aislante del hielo sobre la transmisión de calor. Al disminuir esta velocidad media, es más fácil que los solutos puedan escapar del hielo en crecimiento, reduciéndose su concentración en la fase sólida¹⁶. Esto significa que es importante que la duración de los ensayos sea la mayor posible, compatible con la estabilidad del elemento de agitación.

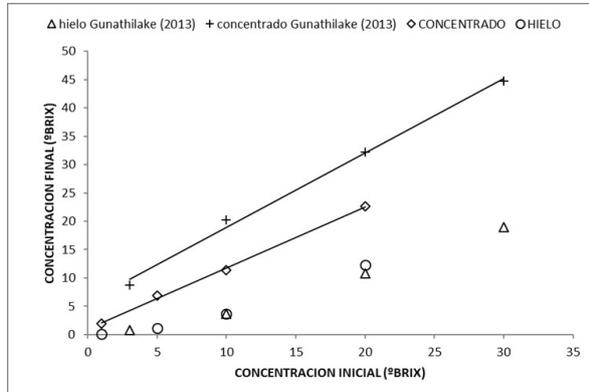


Fig. 5

Una aproximación a la agitación del sistema, consiste en estimar el número de Reynolds mediante la ecuación 5:

$$Re = \frac{\rho \cdot N \cdot L^2}{\mu} \quad (5)$$

donde ρ es la densidad (kg/m^3), N la velocidad de agitación (s^{-1}), L la longitud característica (diámetro de la superficie barrida) en m, y μ la viscosidad dinámica (Pa·s). A continuación, se procede a la comparación entre la agitación magnética y la mecánica. Para estos cálculos se toman los siguientes valores^{10,14,15} correspondientes a soluciones de sacarosa a 20 °Brix y velocidades de agitación de 500 y 1100 rpm: $\rho = 1086 \text{ kg/m}^3$; $\mu = 0.038 \text{ Pa}\cdot\text{s}$; $L = 12 \text{ mm}$ para agitación magnética; $L = 40 \text{ mm}$ para agitación mecánica¹⁵. El número Re varía entre 340 y 750 con los datos del presente trabajo (agitación magnética), mientras que varía entre 3800 y 8400 con agitación mecánica¹⁵. Esta diferencia en la agitación también ayudaría a explicar la diferencia entre los resultados obtenidos con los tipos de sistemas.

Por otra parte, es destacable que la concentración de solutos en el hielo sigue una tendencia similar en ambos casos, lo que sugiere que la agitación magnética puede resultar efectiva en la movilidad de los solutos de la interfase hielo-solución.

CONCLUSIONES

Ha sido posible realizar la crioconcentración progresiva (PFC) mediante agitación magnética. Tanto los factores simples (concentración inicial, velocidad de agitación y temperatura del refrigerante), como las interacciones dobles tienen influencia significativa sobre el proceso de concentración. El factor que más impacta sobre los parámetros estudiados (coeficiente

de distribución, índice de concentración y eficiencia) es la concentración inicial de la solución, lo que indica que la técnica es adecuada a bajas concentraciones de solutos. A igualdad de concentración inicial, se obtienen concentraciones finales entre 1.4-1.7 inferiores a las obtenidas mediante agitación mecánica. Los resultados obtenidos sugieren que una posible línea de mejora podría ser aumentar la potencia de agitación empleando imanes de mayores dimensiones.

REFERENCIAS

- Miyawaki, O. Water and freezing in food. *Food Sci. Technol. Res.* **2018**, 24(1), 1-21. doi:10.3136/fstr.24.1
- Petzold, G., Aguilera, J. M. Ice morphology: Fundamentals and technological applications in foods. *Food Biophysics*, **2009**, 4(4), 378-396. doi:10.1007/s11483-009-9136-5
- Miyawaki, O., Liu, L., Nakamura, K. Effective partition constant of solute between ice and liquid phases in progressive freeze-concentration. *J. Food Sci.* **1998**, 63(5), 756-758. doi:10.1111/j.1365-2621.1998.tb17893.x
- Maslamani, N., Manandhar, E., Geremia, D. K., Logue, B. A. ICE concentration linked with extractive stirrer (ICECLES). *Anal. Chim. Acta*, **2016**, 941, 41-48. doi:10.1016/j.aca.2016.09.003
- Alluhayb, A. H., Logue, B. A. The analysis of aroma/flavor compounds in green tea using ice concentration linked with extractive stirrer. *J. Chromatogr. A*, **2017**, 1518, 8-14. doi:10.1016/j.chroma.2017.08.049
- Moussaoui, C., Blanco, M., Muñoz, I. D. B., Raventós, M., & Hernández, E. An approach to the optimization of the progressive freeze concentration of sucrose solutions in an agitated vessel. *Sep. Sci. Technol.* (Philadelphia, PA, U. S.), 2018, in press, doi:10.1080/01496395.2018.1508231
- Fujioka, R., Wang, L. P., Dodbiba, G., Fujita, T. Application of progressive freeze-concentration for desalination. *Desalination*, **2013**, 319, 33-37. doi:10.1016/j.desal.2013.04.005
- Liu, L., Miyawaki, O., Hayakawa, K. Progressive freeze-concentration of tomato juice. *Food Sci. Technol. Res.* **1999**, 5(1), 108-112. doi:10.3136/fstr.5.108
- Nakagawa, K., Nagahama, H., Maebashi, S., Maeda, K. Usefulness of solute elution from frozen matrix for freeze-concentration technique. *Chem. Eng. Res. Des.* **2010**, 88(5-6), 718-724. doi:10.1016/j.cherd.2009.11.007
- Raventós, M., Hernández, E., Auleda, J., Ibarz, A. Concentration of aqueous sugar solutions in a multi-plate cryoconcentrator. *J. Food Eng.* **2007**, 79(2), 577-585. doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.02.017
- Ojeda, A., Moreno, F. L., Ruiz, R. Y., Blanco, M., Raventós, M., Hernández, E. Effect of process parameters on the progressive freeze concentration of sucrose solutions. *Chem. Eng. Commun.* **2017**, 204(8), 951-956. doi:10.1080/00986445.2017.1328413

12. Gu, X., Watanabe, M., Suzuki, T., Miyawaki, O. Limiting partition coefficient in a tubular ice system for progressive freeze-concentration. *Food Sci. Technol. Res.* **2008**,14(3), 249-252. doi:10.3136/fstr.14.249
13. Ruiz, Y., Sánchez, J., Hernández, E., Auleda, J. M., Raventós, M. Viscosity of commercial juices of peach, apple and pear at temperatures close to freezing. [Viscosidad de zumos comerciales de melocotón, manzana y pera a temperaturas cercanas a la congelación] *Afinidad*, **2010**, 67(546), 114-118.
14. Telis, V. R. N., Telis-Romero, J., Mazzotti, H. B., Gabas, A. L. Viscosity of aqueous carbohydrate solutions at different temperatures and concentrations. *Int. J. Food Prop.* **2007**, 10(1), 185-195. doi:10.1080/10942910600673636
15. Gunathilake, M., Shimmura, K., Miyawaki, O. Analysis of solute distribution in ice formed in progressive freeze-concentration. *Food Sci. Technol. Res.* **2013**, 19(3), 369-374. doi:10.3136/fstr.19.369
16. Flesland, O. Freeze concentration by layer crystallization. *Drying Technol.* **1995**, 13(8-9), 1713-1739. doi:10.1080/07373939508917048