

Crioconcentració de **fluids** alimentaris: una tecnologia **emergent**?

RESUM: *En el present article es presenta la tecnologia de concentració per fred. Es defineix i es compara amb altres tecnologies de concentració. Es presenten les etapes del procés i de l'evolució d'aquesta tecnologia.*

PARAULES CLAU: *Crioconcentració, suc, fluid alimentari, cristal·lització.*

ABSTRACT: *This article presents the technology of freeze concentration in liquid foods. Other technologies of concentration are defined and compared. The stages of the process and evolution of this technology is presented.*

KEYWORDS: *Freeze concentration, fruit juice, crystallization.*

EN QUÈ CONSISTEIX AQUESTA TÈCNICA?

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

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

L'*evaporació* consisteix a extreure l'aigua d'una suspensió, d'una solució o d'una emulsió mitjançant l'ebullició. És la tècnica de concentració que s'utilitza i que s'ha optimitzat més. Així, doncs, hi ha un tipus d'evaporador per a cada necessitat

industrial i hi ha diferents maneres d'economitzar el procés mitjançant l'aprofitament del vapor: evaporadors de múltiples efectes, la recompressió mecànica del vapor i la bomba tèrmica, entre d'altres. Com a aspecte negatiu, cal assenyalar que l'evaporació comporta una degradació tèrmica dels fluids alimentaris.

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

**J. M. AULEDA, E. HERNÁNDEZ
I M. RAVENTÓS**

Universitat Politècnica de Catalunya

elevades, i, si el temps de permanència i la temperatura de treball no són els adequats, es desenvolupen microorganismes en el fluid.

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

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

L'aplicació de la crioconcentració a la concentració de suc de fruita es va estudiar aleshores, ja que la qualitat dels suc evaporats era baixa, sobretot tenint en compte la baixa retenció d'aromes. L'ús de la crioconcentració per tractar aigües residuals és un altre exemple en el qual la crioconcentració resulta més efectiva que altres processos, com l'evaporació o la destil·lació (Heist, 1979).

TAULA 1. Grau de concentració aconseguit per diferents equips de concentració (Weelden, 1994)

Equip	Grau de concentració (en %)
Evaporador de pel·lícula agitada	75-85
Evaporador de plaques	65-75
Evaporador de pel·lícula descendent	65-75
Crioconcentració	45-55
Osmosi inversa	15-25

TAULA 2. Resum dels avantatges dels diferents processos de crioconcentració (Weelden, 1994)

	Qualitat del producte final	Grau de concentració	Costos de producció
Evaporació	--	+++	++
Osmosi inversa	+	+	++
Crioconcentració	+++	++	--

ESQUEMA GENERAL DEL PROCÉS DE CRIOCONCENTRACIÓ DE FLUIDS ALIMENTARIS

Els components bàsics d'un sistema de crioconcentració típic (fig. 1) inclouen un sistema per a la nucleació dels cristalls de gel i el seu creixement posterior fins que assoleixin una grandària suficient per separar-los. Es requereix fred per proporcionar l'energia necessària per a la cristallització del gel. Hi ha diferents configuracions d'aquests processos bàsics.

El grau de concentració aconseguit en un crioconcentrador depèn de la quantitat i de la qualitat del gel que s'hagi format durant el procés.

El punt de congelació és una de les propietats físiques més importants dels fluids alimentaris en el disseny de processos de congelació (Schwartzberg, 1976). És la funció de la concentració i del tipus de soluts dissolts (fig. 2).

EL PRETRACTAMENT DEL FLUID

Per tal de millorar l'eficiència del procés, cal tractar el fluid que es vol

concentrar. El pretractament comporta la separació física respecte del fluid d'alguns components, com ara la polpa o les pectines, o bé la inhibició del desenvolupament de processos que puguin alterar l'estructura química del concentrat.

La separació de la polpa per centrifugació abans de la concentració

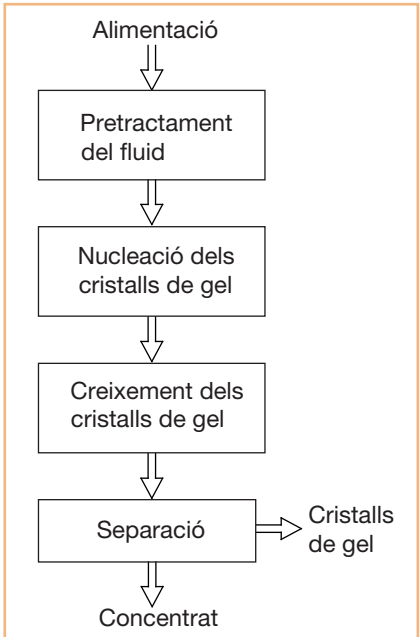


FIGURA 1. Esquema d'un procés bàsic de crioconcentració (Auleda, 2008).

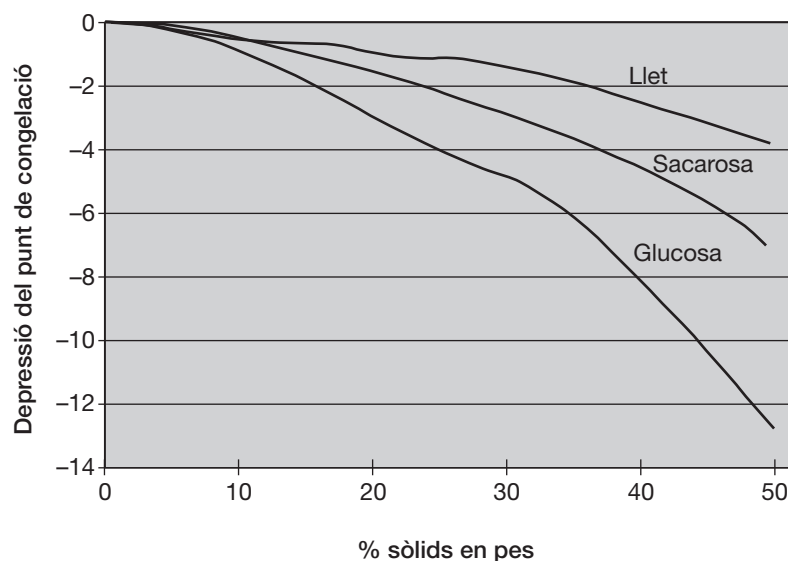


FIGURA 2. Variació del punt de congelació amb la concentració (Casp i Abril, 1999).

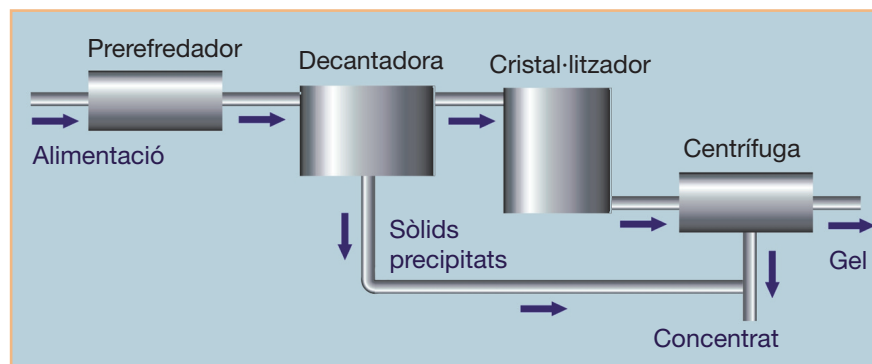


FIGURA 3. Instal·lació de crioconcentració amb precipitació de part dels sòlids en suspensió anterior al procés de crioconcentració (Chiampo i Conti, 2002).

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

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

L'eficiència del procés es pot millorar amb un pretractament que

impliqui la ultrafiltració per separar les macromolècules tornant a afegir el retingut al producte final concentrat (Schwartzberg, 1988).

LA CRISTAL·LITZACIÓ

El procés de cristal·lització consisteix en la nucleació i en el creixement posterior dels nuclis formats. El control del fenomen de la nucleació, independentment de la cinètica de creixement dels cristalls, és crític per a la producció d'una grandària de cristall adient amb vista a una separació posterior òptima.

La formació d'una fase sòlida es pot produir de diferents maneres, tal com es reflecteix a la taula 3:

LA NUCLEACIÓ PRIMÀRIA

Nucleació homogènia

Quan, en el procés de cristal·lització, el subrefredament es dona d'una manera sobtada mitjançant una baixada ràpida de la temperatura, la nucleació acostuma a ser homogènia com a resultat d'una agrupació molecular. Aquest mecanisme, però, no acostuma a donar-se en molts fluids alimentaris a causa dels elevats nivells energètics necessaris perquè aquest tipus de nucleació es pugui donar. A més, els fluids alimentaris contenen una gran quantitat de partícules microscòpiques que poden provocar que la nucleació es doni a temperatures més baixes de les habituals.

Nucleació heterogènia

Per *nucleació heterogènia* s'entén la formació d'un cristall a partir d'una superfície externa al fluid que es vol congelar. Aquesta superfície externa pot ser partícules en suspensió en el fluid, pel·lícules superficials o bé una paret. La nucleació heterogènia està determinada per les capacitats de nucleació de la superfície externa, una capacitat que depèn de diferents paràmetres. Aquests paràmetres inclouen l'afinitat per formar una xarxa de cristal·lització entre la superfície que fa de nucli de cristal·lització i el fluid que es vol congelar.

La nucleació dels cristalls gràcies al contacte del fluid amb la superfície subrefredada del cristal·litzador és també un tipus de nucleació heterogènia. Només es forma un sol cristall de gel en tot el sistema. El cristall es forma com una capa de gel sobre una superfície subrefredada que entra en contacte amb el fluid. Així, doncs, la separació del cristall de gel de la solució mare és molt més senzilla que en altres tipus de cristal·litzadors, com ara els de suspensió.

La nucleació secundària

La nucleació secundària requereix l'existència d'una superfície de cristalls de gel. Aquesta superfície pot provocar la formació de nous nuclis

per contacte amb el fluid en les condicions adequades.

En els cristal·litzadors de suspensió, els cristalls de gel es formen per mecanismes de nucleació heterogènia i de nucleació de contacte —secundària. No obstant això, diferents estudis demostren que la nucleació secundària predomina.

El nivell de nucleació en un cristal·litzador de suspensió es troba afectat per diferents paràmetres: la temperatura de subrefredament, la presència de cristalls, el nivell d'agitació, els tipus de soluts i la seva concentració. El nivell de nucleació augmenta amb el nombre de cristalls en suspensió afegits.

En els cristal·litzadors de suspensió és important el fet de fer créixer els cristalls fins que aquests tinguin una grandària adient per ser separats de la solució mare.

La maduració dels cristalls

Una vegada el cristall s'ha format, s'han de donar unes condicions òptimes perquè aquest pugui créixer. Els passos importants en el creixement dels cristalls són els següents:

- 1) Difondre les molècules d'aigua cap a la superfície dels cristalls i evitar-hi la difusió de molècules del solut cap a la superfície.
- 2) Incorporar les molècules d'aigua a la xarxa cristal·lina.
- 3) Transferir la calor latent de formació del cristall des de la superfície del cristall fins a la solució.

Una suspensió de cristalls no és termodinàmicament estable; la solubilitat dels cristalls depèn del seu radi de curvatura. Com més gran és el radi de curvatura, més alta és la temperatura d'equilibri del cristall i, per tant, menys soluble serà. Per a un sistema que operi a una certa temperatura T, hi haurà un radi de curvatura d'equilibri; tots els cristalls amb un radi de curvatura inferior es fondran. Aquest fet és conegut com a *efecte Gibbs-Thomson*.

El creixement dels cristalls és superior quan el subrefredament de la solució és més gran; existeix una relació lineal entre el grau de creixement i la temperatura de subrefre-

TAULA 3. Classificació dels diferents tipus de nucleació (Heldman i Lund, 2006)	
Nucleació primària	Nucleació homogènia.
	Nucleació heterogènia → Formació del cristall gràcies a una superfície externa.
Nucleació secundària	Formació de nuclis a causa de la col·lisió del fluid amb nuclis ja existents.
	Formació de nuclis a partir del contacte del fluid amb una superfície de gel existent.

dament. De la mateixa manera, s'ha observat que si el grau d'agitació augmenta, el grau de creixement dels cristalls també augmenta gràcies a una millor transferència de calor i de massa del sistema. A mesura que la concentració de soluts en la solució augmenta, el grau de creixement dels cristalls disminueix.

SEPARACIÓ

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

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

Columnes de rentat

En el cas de les columnes de rentat, el sistema més emprat actualment, la separació s'aconsegueix mitjançant un desplaçament del fluid concentrat entre els cristalls de gel. La separació mitjançant les columnes de rentat no produeix cap efecte de dilució del fluid. A més, les pèrdues d'aromes són inexistents, ja que les columnes de rentat estan completament tancades i operen sense espai per a cap dels gasos. Per aquests motius, les columnes de rentat són el mètode de separació que es fa ser-

vir en aparells de crioconcentració en l'àmbit industrial. Així mateix, les columnes de rentat són el mètode de separació més estudiat i optimitat en el procés de crioconcentració, amb el qual s'aconsegueix una separació amb molt poc arrossegament de producte, el qual acostuma a ser inferior a 100 ppm de sòlids retinuts al gel.

En les columnes, el rentat es pot fer per etapes o bé en continu. Generalment, però, en l'àmbit industrial el procés de rentat acostuma a ser en continu. En el rentat en continu, les fases de fluid concentrat i de gel es mouen contracorrent. La barreja de cristalls i de fluid concentrat entra per un extrem de la columna de rentat. El líquid de rentat surt a través d'un filtre pel mateix costat de la columna de rentat pel qual entra; en canvi, els cristalls de gel es mouen cap a l'altra banda de la columna, on es deixen desfer. A la columna, els cristalls de gel obtinguts al cristal·litzador es poden rentar per tal de recuperar els soluts que hagin pogut quedar retinguts al gel.

Hi ha diferents tipus de columnes de rentat, d'entre les quals destaquen les següents:

COLUMNES AMB TRANSPORTADOR DE CARGOL

En aquest tipus de columnes, els cristalls de gel queden retinguts entre dos cilindres concèntrics. En aquest espai gira una espiral que va transportant els cristalls de gel a través de la columna. L'espiral, alhora que transporta els cristalls, els agita per tal de recuperar la proporció més gran possible de soluts en el concentrat.

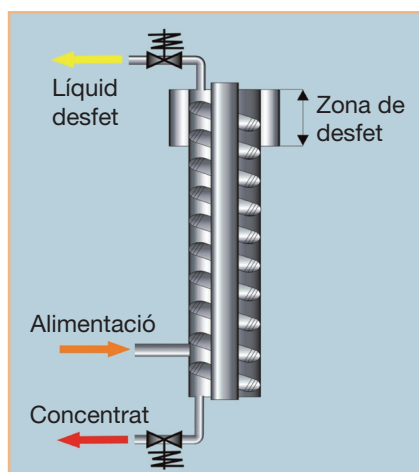


FIGURA 4. Esquema d'una columna de rentat amb transportador de car-gol (Raventós, 2006).

COLUMNES AMB PISTÓ

En aquest tipus de columnes, els cristalls de gel són transportats cap a l'extrem superior de la columna mitjançant un pistó. El pistó compacta els cristalls de gel i el fluid concentrat surt de la columna a través d'un filtre.

COLUMNES DE RENTAT AMB FORÇA ASCENSIONAL

Les columnes de rentat amb força ascensional es basen en la diferència de densitat entre el fluid concentrat i els cristalls de gel. La columna està dividida en seccions separades per plats perforats a través dels quals passen els cristalls i el

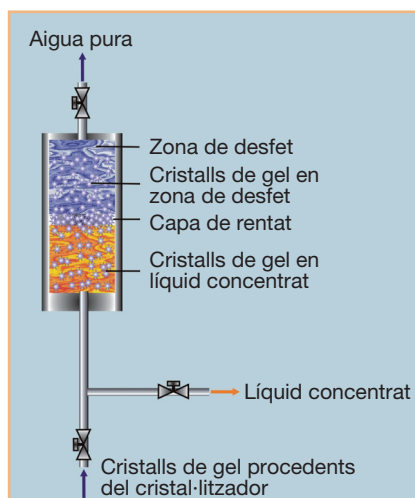


FIGURA 5. Esquema d'una columna de rentat amb pistó (Raventós, 2006).

fluid. Aquest tipus de columnes de rentat es fa servir principalment per a la separació de la salmorra en la dessalinització de l'aigua del mar per cristal·lització.

COMBINACIÓ DE PREMESSES I DE COLUMNES DE RENTAT

En aquest cas, el fluid concentrat que surt del cristal·litzador se separa parcialment en una premsa. Posteriorment, el gel parcialment comprimit es passa a una columna de rentat, on s'acaba de separar del fluid concentrat.

Aquesta combinació és el sistema més econòmic per separar els cristalls de gel del fluid concentrat. És el sistema de separació que es fa servir normalment en crioconcentradors en l'àmbit industrial.

SISTEMES DE SEPARACIÓ ALTERNATIU

En els equips en què la cristal·lització es dona sobre una de les parets del cristal·litzador i forma un front de gel, la separació no es fa amb els separadors convencionals presentats anteriorment. En aquests casos, si la cristal·lització s'ha portat a terme en condicions òptimes i el front de gel és pur, només cal separar el gel de la superfície de refredament. Per separar-lo, s'acostuma a rascar la superfície de refredament. Una alternativa és invertir el cicle de refredament de la superfície tot escalfant-la i fent que el bloc de gel es desprengui de la superfície.

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

SITUACIÓ TECNOLÒGICA I EVOLUCIÓ DE LA CRIOCONCENTRACIÓ

Contràriament a altres tècniques de concentració, la crioconcentració no és una tecnologia madura però sí emergent. Importants limitacions,

tant en l'àmbit econòmic com en el tecnològic, fan de la crioconcentració un procés encara avui dia poc rendible. No obstant això, es van produint importants avenços que fan de la crioconcentració una tècnica més competitiva.

Es considera que l'estudi del procés de la crioconcentració s'ha vist afavorit darrerament per diferents factors.

La demanda de productes de més bona qualitat nutritiva existent en el mercat afavoreix el desenvolupament d'aquesta tecnologia. Els consumidors, cada cop amb una millor informació i educació alimentària, exigeixen productes amb uns nivells nutricionals òptims. Per tant, els productes alimentaris concentrats mitjançant tecnologies com l'evaporació no satisfan de la mateixa manera aquests consumidors.

D'altra banda, el fet que tecnologies com l'evaporació o les tècniques de membranes no siguin tan adients per tractar determinats fluids permet importants desenvolupaments en el procés de crioconcentració. Aquest és el cas del tractament d'aigües residuals amb compostos orgànics volàtils caracteritzats com a perillosos, en què l'aplicació de la crioconcentració ja és una realitat.

Finalment, el fet que la crioconcentració ofereixi la possibilitat de desenvolupar nous productes augmenta l'interès del seu estudi.

És cert que a la indústria li interessa produir grans quantitats de producte acabat a un baix cost, la qual cosa, amb tècniques com la crioconcentració, encara no s'aconsegueix. No obstant això, actualment la tendència és promocionar productes d'alt valor afegit per tal de satisfer la demanda dels consumidors d'aliments d'una millor qualitat nutritiva. Si el procés de crioconcentració s'optimités, resultaria una tecnologia molt adient per concentrar industrialment fluids alimentaris, ja que el producte concentrat d'aquesta manera és d'una elevada qualitat nutritiva.

Finalment, cada cop són més nombrosos els estudis publicats

sobre la tècnica de la crioconcentració, la qual cosa demostra que es tracta d'una tecnologia emergent. Si fem una recopilació d'articles publicats en els darrers anys, es pot observar l'augment dels estudis sobre la crioconcentració a mesura que s'han anat descobrint els avantatges que aquesta comporta i les seves aplicacions. Per exemple, a les bases de dades Compendex i CAB Abstracts, s'han trobat nombrosos articles publicats en els darrers anys (fig. 7).

El que es considera el primer article, de l'any 1969, fa referència a l'experiment de crioconcentrat d'extractes de cafè i a l'eficiència de l'experiment comprovant la concentració del contaminat en el concentrat.

L'any 1984 és el primer en què es publiquen nombrosos articles que troben noves aplicacions i alternatives a la concentració per evaporació en la indústria dels cítrics, i en què s'estudia la grandària dels cristalls formats i la seva contaminació. En els anys següents, aquests estudis s'amplien als licors. És a partir de l'any 1997 que es comença a aprofundir en l'àmbit dels productes farmacèutics.

REFERÈNCIES

- AULEDA, J. M. (2008). *Procés de càlcul per concentrar fluids amb crioconcentrador de capa*. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya.
- BRADDOCK, R. J.; MARCY, J. E. (1987). «Quality of freeze concentrated orange juice». *Journal of Food Science*, 52 (1): 159-162.
- CASP, A.; ABRIL, J. (1999). *Procesos de conservación de los alimentos*. Madrid: Mundi-Prensa.
- CHIAMPO, E.; CONTI, R. (2002). «Crioconcentrazione di succhi di frutta in un impianto pilota». *Industria delle Bevande*, 31: 182, 550-554.
- FLESLAND, O. (1995). «Freeze concentration by layer crystallization». *Drying Technol.*, 13: 1713-1739.
- HARTEL, R. W.; CHUNG, M. S. (1993). «Contact nucleation of ice in fluid dairy products». *Journal of Food Engineering*, 18: 281-296.
- HARTEL, R. W.; ESPINEL, L. A. (1993). «Freeze concentration of skim milk». *Journal of Food Engineering*, 20: 101-120.

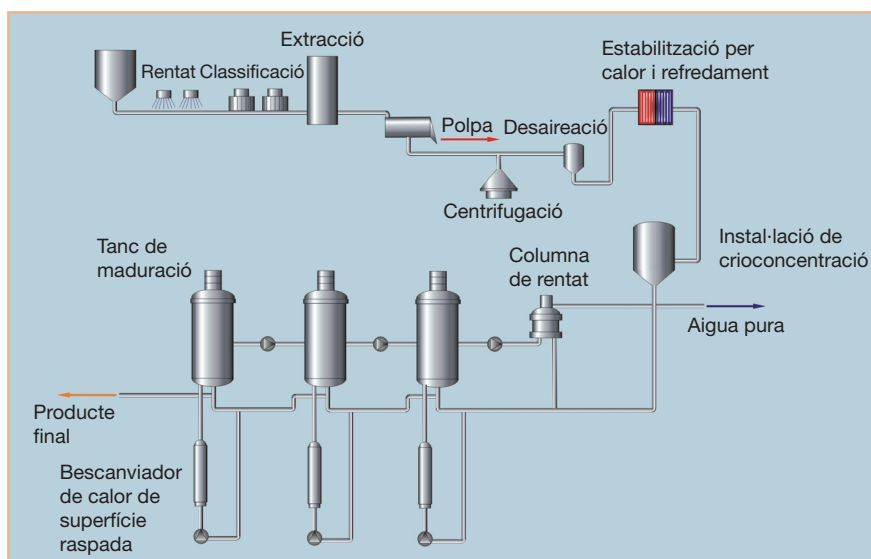


FIGURA 6. Esquema d'una línia de crioconcentració de suc de cítrics (Raventós, 2006).

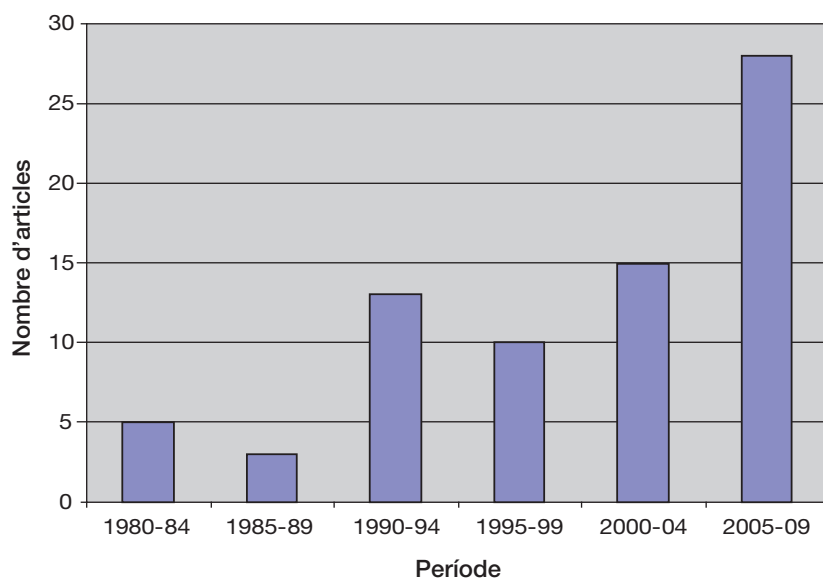


FIGURA 7. Articles publicats a les bases de dades Elsevier sobre crioconcentració en períodes de cinc anys —fins a l'abril de 2009.

- HEIST, J. A. (1979). «Freeze concentration». *Chemistry Engineering*, 86 (10): 72-82.
- HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. [ed.] (2006). *Handbook of food engineering*. Boca Raton: CRC Press.
- HERNÁNDEZ, E.; RAVENTÓS, M.; AULEDA, J. M.; IBARZ, A. (2009). «Concentration of apple and pear juices in a multi-plate freeze concentrator». *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 10 (3): 297-390.
- HUIGE, N. J. J.; THIJSSSEN, H. A. C. (1972). «Production of large crystals by continuous ripening in a stirred tank». *J. Crystal Growth*, 13 (14): 483-487.
- KOBAYASHI, A.; SHIRAI, Y.; NAKANISHI, K.; MATSUNO, R. (1996). «A method for making large agglomerated ice crystals for freeze concentration». *Journal of Food Engineering*, 27: 1-15.
- LIU, L.; MIYAWAKI, O.; HAYAKAWA, K. (1999). «Progressive freeze-concentration of tomato juice». *Food Science and Technology Research*, 5: 108-112.
- LIU, L.; MIYAWAKI, O.; NAKAMURA, K. (1997). «Progressive freeze-concentration of model liquid food». *Food Science Technology International Tokyo*, 3: 348-352.
- LIU, L.; TOMOYUKI, E.; HAYAKAWA, K.; MIYAWAKI, O. (1998). «Prevention of initial supercooling in progressive freeze-concentration». *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 62 (12): 2467-2469.

- MALTINI, E.; MASTROCOLA, D. (1998). «Preparazione di succo integrale crioconcentrato di kiwifruit». *Industrie delle Bevande*, 28 (159): 6-9.
- MALTINI, E.; MASTROCOLA, D.; PITTIA, P.; DALLA ROSA, M.; TONIZZO, A. (1998). «Preparazione e conservazione di succo crioconcentrato di actinidia». *Rivista di Frutticoltura*, 10: 53-56.
- MIL, P. J. J. M. van; BOUMAN, S. (1990). «Freeze concentration of dairy products». *Neth. Milk Dairy J.*, 44: 21-31.
- MIYAWAKI, O.; LIU, L.; NAKAMURA, K. (1998). «Effective partition constant of solute between ice and liquid phases in progressive freeze-concentration». *Journal of Food Science*, 63 (5): 756-758.
- MIYAWAKI, O.; LIU, L.; SHIRAI, Y.; SAKASHITA, S.; KAGITANI, K. (2005). «Tubular ice system for scale-up of progressive freeze-concentration». *Journal of Food Engineering*, 69: 107-113.
- NISTELROOIJ, M. van (2005). «Bridging the cost barrier to freeze concentration». *Food&Beverage Asia*, s. n. (abril-maig).
- RAVENTÓS, M. (2006). *Tecnologies emergents per a la indústria alimentària*. Barcelona: Edicions UPC.
- RAVENTÓS, M.; HERNÁNDEZ, A.; AULEDA, J.; IBARZ, A. (2007). «Concentration of aqueous sugar solutions in a multiplate cryoconcentrator». *Journal of Food Engineering*, 79 (2): 577-585.
- SCHWARTZBERG, H. G. (1976). «Effective heat capacities for the freezing and thawing of food». *J. Food Sci.*, 41: 152.
- (1988). «Potentials improvements in food freeze concentration». Ponència presentada a la AIChE Natl. Meet. Denver.
- SHIRAI Y.; NAKANISHI, K.; MATSUNO, R.; KAMI-KUBO, T. (1985). «Effects of polymers on secondary nucleation of ice crystals». *J. Food Sci.*, 50: 401.
- SMITH, C. E.; SCHWARTZBERG, H. G. (1985). «Ice crystal size changes during ripening in freeze concentration». *Biotech. Prog.*, 1 (2): 111.
- THIJSEN, H. A. C. (1986). «The economics and potentials of freeze concentration for fruit juices». A: *International Federation of Fruit Juice Producers. XIX Scientific Technical Commission. Symposium Den Haag*. Eindhoven: Eindhoven University of Technology, 97-103.
- VITAGLIANO, M. (1992). *Industrie agroalimentari*. Bolonya: Edagricole.
- WEELDEN, G. van (1994). «Freeze concentration: the alternative for single strength juices». *Fruit Processing*, 4 (5): 140-143.

