

Modelación de la relación entre la cinética de congelación y la cinética de sublimación en extractos de café

Mauricio Pardo*[§], Keshavan Niranjana**

* *Ingeniería de Producción Agroindustrial, Facultad de Ingeniería, Universidad de la Sabana, Bogotá, Colombia*

** *School of Food Biosciences, The University of Reading, England*
§ *e-mail: mauricio.pardo1@unisabana.edu.co*

(Recibido: Marzo 31 de 2006 - Aceptado: Septiembre 27 de 2006)

Resumen

El objetivo de este trabajo fue desarrollar un modelo que relacione la cinética de congelación y sublimación en extractos de café, lo cual se logró asumiendo que el tamaño del cristal formado durante la congelación es igual al tamaño del poro formado en la capa seca del producto sometido a liofilización. Se estudió experimentalmente la cinética de liofilización y se estimaron las propiedades de transferencia de calor y masa de soluciones de café utilizando tres contenidos de sólidos diferentes (0.1, 0.2 y 0.4 kg sólidos / kg solución) y tres temperaturas de congelación (-18, -30 y -70 °C). El modelo de sublimación desarrollado es una extensión del clásico modelo de frente de hielo con retroceso uniforme (URIF) e incluye variaciones de temperatura, conductividad y permeabilidad en función del tiempo. Se plantea una ecuación semi-empírica para describir la variación de la permeabilidad, la cual también incluye la influencia del tamaño del poro. Se concluye que el radio de los cristales formados durante la congelación puede usarse para relacionar la cinética de congelación con la de sublimación y además es útil para predecir patrones de temperatura durante la liofilización de materiales no estructurados, lo cual ayuda a entender con mayor profundidad los cambios de calidad ocurridos en este proceso.

Palabras clave: Liofilización, Congelación, Café, Cinética, Modelación.

Modeling of the relationship between freezing kinetics and sublimation kinetics in coffee brews

Abstract

The aim of this work was to develop a model that relates freezing kinetics of coffee brews to their sublimation kinetics. This has been achieved by assuming that the mean size of the ice crystal formed during freezing is equal to the mean pore size left by the subliming ice. The sublimation kinetics and the heat and mass transport properties of the coffee brews were determined by carrying out experiments using brews with three different solids content (0.1, 0.2 y 0.4 kg solids / kg solution) and three different freezing temperatures (-18, -30 and -70 °C). The sublimation model developed in this work is based on the well known uniformly-retreating-ice front (URIF) model and includes transient variations in physical properties and permeability. For the latter, a semi-theoretical equation has been developed in this work, which also includes the mean pore size. It is concluded that the mean hydraulic radius of ice crystals formed during freezing can be used to link freezing kinetics with sublimation kinetics and temperature patterns within the drying material, which can give considerable insight into the quality changes occurring in the process.

Keywords: Freeze-drying, Freezing, Coffee, Kinetics, Modeling.

1. Introducción

El proceso de liofilización tiene dos características especiales que lo diferencian de otros métodos de deshidratación: conserva en gran proporción las características del producto original y tiene un alto costo. Es por esto que el desarrollo de productos liofilizados se ha enfocado hacia materiales farmacéuticos o hacia alimentos y bebidas que posean características especiales para el consumidor que está dispuesto a asumir un mayor costo. Este es el caso del café, apreciado por su aroma, el cual es fruto de la combinación de una gran variedad de componentes volátiles que se pierden fácilmente al tratar de concentrar y deshidratar el extracto con métodos evaporativos (Clarke y Macrae, 1987). Existen varias teorías que explican la razón por la cual los materiales volátiles del café se conservan en el producto durante y después de la liofilización (Thijssen, 1975; Karel, 1975); sin embargo, estas teorías no explican de manera cuantitativa el efecto de las variables del proceso sobre la retención de volátiles. Este trabajo se enfoca en la relación existente entre la velocidad de congelación y los perfiles de temperatura durante la etapa primaria de liofilización para dar un elemento cuantitativo en el análisis de los efectos del proceso sobre la calidad del café soluble.

Estudios anteriores muestran con claridad que hay una relación entre la cinética de congelación y el tamaño promedio de los cristales formados (Rohatgi y Adams, 1967; Bomben y King, 1982; Woinet et al., 1998 a,b; Chevalier et al., 2000; Pardo et al., 2002; Nakagawa et al., 2006). Así mismo, el efecto del tamaño de los poros sobre el movimiento del vapor de agua y otros gases ha sido descrito ampliamente con anterioridad (Barrer, 1963; Mellor; 1979; Cussler, 1997).

Se observa que la mayoría de los modelos de sublimación encontrados en la literatura utilizan un parámetro conocido como permeabilidad b , para describir la cinética de sublimación (Sandall et al., 1967; Thijssen & Rulkens, 1969; Quast & Karel, 1968; Liapis, 1987; de Alwis et al., 1992; Sagara & Ichiba, 1994), pero desafortunadamente este parámetro global oculta la influencia del tamaño de poro sobre la cinética de sublimación.

De los anteriormente mencionados, el modelo más utilizado es el conocido como URIF (del inglés *uniformly-retreating-ice front*, o sea, frente de hielo con retroceso uniforme, Sandall et al., 1967). Las Ecs. (1) y (2), propuestas por Sandall, relacionan la pérdida de peso de la muestra con el movimiento del vapor a través de los poros y con el movimiento del frente de sublimación. Por su parte, la transferencia de calor desde la superficie hasta el frente de hielo se modela de acuerdo con la ley de Fourier.

$$\frac{dW}{Adt} = \frac{b\Delta p}{x} \quad (1)$$

$$\frac{dW}{Adt} = \rho_s (m_o - m_f) \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

donde b es la permeabilidad de la capa seca, Δp es la diferencia de presiones de vapor entre el frente de hielo y la superficie de la muestra, A es el área de transferencia de masa, x es la distancia desde la superficie hasta el frente de hielo, ρ_s es la densidad de la capa seca, y m_o y m_f son los contenidos de humedad inicial y final de la muestra en base seca.

El éxito del modelo URIF se basa en la posibilidad de llegar a una solución analítica haciendo algunas consideraciones:

- Todo el calor entra a la muestra a través de la capa seca.
- Todo el vapor sale de la muestra a través de la capa seca.
- La temperatura en la superficie y el frente de hielo se mantienen constantes durante la sublimación y así también las presiones de vapor en cada punto de la muestra.
- Todo el calor que entra a la muestra se usa para sublimar el hielo.

Sin embargo, estas condiciones no necesariamente reflejan lo ocurrido en un proceso real pues las temperaturas dentro de la muestra y por consiguiente las propiedades de transporte varían con el tiempo.

En este trabajo el modelo para la cinética de sublimación se ha desarrollado a partir del modelo URIF, el cual se ha ampliado para incluir el tamaño del poro y la variación de los perfiles de temperatura y la humedad en la muestra. A su vez el modelo de cinética de congelación se ha tomado de un trabajo anterior (Pardo et al., 2002).

2. Metodología

2.1 Preparación y congelación de extractos de café

Café soluble marca *Nescafé* fue utilizado para preparar tres diferentes soluciones con concentraciones (0.1, 0.2 y 0.4 kg sólidos / kg solución). Las muestras fueron congeladas unidireccionalmente en cilindros de acrílico de acuerdo con el método descrito por Pardo et al. (2002) usando tres temperaturas de placa diferentes (-18, -30 y -70 °C).

2.2 Medición de las propiedades de transporte de masa y calor

Los cilindros congelados se mantuvieron en el recipiente de acrílico y fueron aislados térmicamente en el extremo inferior para asegurar transferencia de calor unidireccional a través de la capa superior. Las muestras fueron colocadas dentro de un liofilizador *Stokes* (modelo 800-001-5) y la presión dentro de la cámara fue llevada a niveles inferiores a 0.8 mm Hg. El peso de la muestra se utilizó para determinar la pérdida de agua y fue monitoreado usando una balanza mecánica *Mettler* con exactitud de 0.5 g. Se utilizó un sistema de adquisición de datos de cuatro canales conectado a termopares tipo K para hacer seguimiento a las temperaturas de la placa calefactora, la superficie, el centro y el fondo de la muestra. La temperatura de la placa de calentamiento se mantuvo a 55 °C. Cada experimento se llevó a cabo por triplicado. Estos experimentos se llevaron a cabo siguiendo un diseño experimental denominado diseño de superficie de respuesta de unidad partida (*split-unit response surface design*, Gilmour et al., 2000).

La conductividad térmica fue estimada asumiendo condiciones de estado estacionario en la capa seca

(Sagara & Ichiba, 1994), ya que en el montaje del experimento se aseguró que el calor fuera transferido únicamente a través de la capa superior. Es así como la conductividad pudo ser calculada por un balance simple cada 30 minutos con la siguiente ecuación:

$$K_s = \frac{\rho_i \varepsilon x_i [\Delta H + C_p (T_s - T_i)] \Delta x}{(T_s - T_i) \Delta t} \quad (3)$$

donde ρ_i es la densidad del hielo; ε es la porosidad de la capa seca, x_i es el grosor de la capa de hielo sublimada en el intervalo analizado, ΔH es el calor latente de sublimación, T_s es la temperatura de la capa seca, T_i es la temperatura del frente de hielo y C_p es el calor específico de los sólidos del café.

Así mismo la Ec. (1) fue utilizada junto con los datos experimentales para calcular la permeabilidad en función del tiempo.

2.3 Medición de la cinética de liofilización

Los experimentos de cinética fueron realizados por triplicado y de la misma manera que los descritos para la medición de propiedades físicas. Sin embargo, las muestras congeladas no se aislaron térmicamente por debajo para permitir que el calor irradiado por las dos placas entrara por los extremos del cilindro.

2.4 Modelación de la cinética de sublimación

Una versión modificada del modelo de estado cuasi-estacionario URIF propuesto por Sandall et al. (1967) fue utilizado para estimar tiempos de sublimación, velocidades de secado, perfiles de temperatura y presión. Calcavechia (1991) y De Alwis et al. (1992) sugirieron la posibilidad de modelar temperaturas variables durante la sublimación usando un método iterativo en donde $T_{k+1} = f(T_k)$ y $p_{k+1} = f(p_k)$, y la estrategia para resolver las ecuaciones de transferencia de masa y calor usadas en este trabajo siguen lo propuesto por De Alwis et al. (1992). Es por ello que todos los cálculos

fueron hechos asumiendo que la temperatura se mantiene constante durante el intervalo en el que una capa de hielo de grosor Δx se está sublimando y los cambios de temperatura ocurren en el instante que representa el fin de una porción de grosor Δx y el inicio de la otra. Las condiciones de frontera consideran la radiación desde arriba y abajo de la muestra. Además, se considera que el calor se transfiere a través de la muestra por conducción a través de las dos capas, seca y congelada hasta el frente de sublimación. Se definió que el vapor abandona la muestra a través de los poros de la capa seca, los cuales han sido asumidos como cilíndricos y cuya dimensión característica (radio hidráulico) fue estimado usando la Ec. (4) propuesta por Pardo et al. (2002):

$$r_H = n \left[\frac{2\delta^2 \alpha_1}{s_i} \right]^{-1/4} \left[(T_m - T_p) s_i^{-1} \right]^{-1/2} e^{-mX_w} \quad (4)$$

donde r_H es el radio hidráulico promedio de los cristales de hielo; X_{so} es el contenido inicial de sólidos del extracto de café; T_m y T_p se refieren al punto de congelación y a la temperatura en la placa de congelación respectivamente; y por último n y m son constantes empíricas que toman los valores de 1.23×10^{-4} y de 5.36, respectivamente, para el caso de extractos de café.

La influencia del tamaño del poro fue introducida en el modelo utilizando un valor de permeabilidad (b_e) basado en la ecuación de difusividad de Knudsen (Barrer, 1963) así:

$$b_e = \frac{4M_w r_H}{3} \sqrt{\frac{2}{TR_u \pi M_w c_1} \beta} \quad (5)$$

Tabla 1. Velocidad de secado y temperaturas promedio observadas durante la sublimación (entre 1 y 8 horas después de iniciado el proceso de secado).

| Contenido inicial de sólidos | Radio hidráulico promedio $\times 10^6$ | Flujo de vapor $\times 10^6$ | Tiempo de sublimación | Temperatura promedio en el frente de hielo | Temperatura promedio en la superficie |
|------------------------------|---|--------------------------------------|-----------------------|--|---------------------------------------|
| (fracción) | (m) ^{***} | ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$) | (h) | (°C) | (°C) |
| 0.1 | 40.7 (5.7) | 325.4 | 11.2 | -31.3 | -24.8 |
| 0.1 | 31.3 (4.4) | 311.3 | 11.7 | -30.9 | -19.4 |
| 0.1 | 20.9 (1.1) | 292.9 | 12.4 | -27.3 | -16.9 |
| 0.2 | 20.6 (3.0) | 304.2 | 10.0 | -23.2 | -14.4 |
| 0.2 | 16.0 (1.7) | 297.2 | 10.2 | -22.9 | -12.4 |
| 0.2 | 10.3 (1.6) | 275.9 | 11.0 | -20.5 | -12.0 |
| 0.4 | 9.7 (1.6) | 219.1 | 8.3 | -17.0 | -14.0 |
| 0.4 | 7.3 (0.8) | 226.4* | 8.0** | -16.7* | -14.3* |
| 0.4 | 3.6 (0.3) | 212.2* | 8.6** | -15.6* | -17.8* |

* Calculada con los datos existentes hasta 1 hora antes del derretimiento. ** Estimado asumiendo que no hay derretimiento *** Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándares.

donde M_w es el peso molecular del agua, r_H es el radio hidráulico del poro, \bar{T} es la temperatura media de la capa seca, R_u es la constante universal de los gases y β y c_1 son constantes que definen la geometría del sistema.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presenta la cinética de sublimación además de las temperaturas promedio del frente de hielo y la superficie de las muestras estudiadas. Se puede inferir que dentro de las condiciones experimentales utilizadas, la influencia del tamaño del poro sobre la velocidad de sublimación no es alta, ya que al disminuir el tamaño del poro a la mitad la variación en el flujo de vapor que sale de la muestra no supera el 10%. Lo anterior está de acuerdo con lo planteado por Niranján et al. (2000) quienes concluyeron que pequeños cambios en la velocidad de congelación tienen una influencia mínima sobre las velocidades de liofilización.

Por otro lado, se observa en los resultados, que el flujo de vapor decrece a medida que el tamaño de los poros se hace más pequeño. Estos resultados encuentran explicación en el balance dinámico que existe entre la transferencia de masa y calor durante el secado. Cambios en el tamaño del poro afectan la transferencia de masa pero no afectan las propiedades térmicas del material, es por ello que la cantidad de calor que entra a la muestra tiende a ser la misma. Sin embargo, el agua sublimada que intenta salir del material en forma de vapor encuentra mayor resistencia al viajar a través de los poros de menor tamaño, lo que al final resulta en un aumento en la diferencia de presiones entre el frente de hielo y la superficie.

Lo anterior implica que poros más pequeños producen temperaturas de frente de hielo más altas y en general mayores temperaturas en la muestra.

Es así como una fracción de la energía que entra al producto no será utilizada en sublimar agua sino que en cambio se convertirá en calor sensible lo que resulta en un menor flujo de vapor. Sin embargo, no se esperan cambios grandes en la cinética de secado debido a que el calor sensible es pequeño en comparación con el calor latente de sublimación. Por otro lado, el aumento en la temperatura del frente de hielo debido a la reducción de tamaño de los poros, puede causar relajamiento de la microestructura y en casos extremos colapso de ésta (Roos, 1995). Es así como las muestras con mayor contenido de sólidos en esta serie de experimentos (ver Tabla 1) se derritieron antes de terminar el proceso.

La Figura 1 muestra la variación de la permeabilidad en función de la posición del frente de hielo que ha sido estimada utilizando la Ec. (1). Estos resultados muestran como al inicio la permeabilidad es alta debido a que la sublimación sucede en la superficie de la muestra, pero decrece rápidamente debido a la formación de la capa seca. Después, la permeabilidad crece progresivamente y de manera lineal hasta el fin de la sublimación. Estos resultados no están de acuerdo con la Ec. (5) que sugiere una permeabilidad independiente del grosor de la capa seca. Es importante resaltar que los experimentos para definir la Ec. (5) fueron realizados con flujos estables de gases inertes a través de sólidos porosos, lo cual difiere de las condiciones reales durante la sublimación que incluyen el equilibrio dinámico entre transferencia de masa y calor discutido en párrafos anteriores.

Tabla 2. Valores mínimos y máximos de permeabilidad (b_m) observada en muestras con diferentes contenidos iniciales de sólidos.

| Contenido inicial de sólidos (Fracción) | b_m (s^{-1}) |
|--|--|
| 0.1 | $[8.79 \times 10^{-8}; 1.71 \times 10^{-7}]$ |
| 0.2 | $[3.54 \times 10^{-8}; 7.09 \times 10^{-8}]$ |
| 0.4 | $[1.68 \times 10^{-8}; 2.23 \times 10^{-8}]$ |

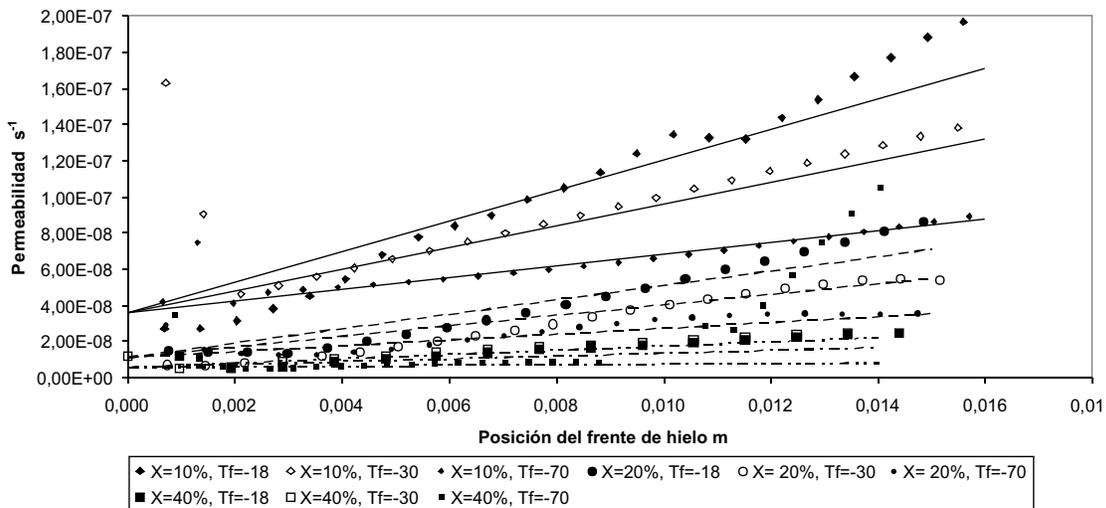


Figura 1. Variación de la permeabilidad en función de la posición del frente de hielo bajo diferentes condiciones experimentales.

Tal como se mencionó anteriormente, la permeabilidad varía de manera lineal, lo cual se puede modelar con la Ec. (6) y utilizando como punto máximo el valor teórico b_e , estimado con la Ec. (5). Por su parte, la Tabla 2, resume el rango de valores de permeabilidad encontrados en este trabajo para extractos de café con diferente contenido de sólidos.

$$b_{ef} = \frac{b_e - b_m}{l} x_i + b_m \quad (6)$$

donde b_m es el factor empírico relacionado con la permeabilidad mínima y b_e es la permeabilidad calculada con la Ec. (5). Para el caso de los extractos de café el valor b_m decrece con el aumento del contenido inicial de sólidos tal como se observa en la Tabla 2.

Al combinar las Ecs. (4), (5) y (6) se obtiene una ecuación que relaciona la cinética de congelación con la permeabilidad efectiva b_{ef} . Esta combinación se considera una relación semiempírica pues depende de b_m que se estima de datos experimentales. La importancia de esta relación radica en que permite cuantificar los efectos de la cinética de congelación sobre la cinética de sublimación.

La Tabla 3 resume los resultados de las simulaciones hechas con el modelo propuesto y que pueden ser comparados con los datos experimentales de la Tabla 1. En esta tabla se pueden observar 2 columnas bajo el título de flujo de vapor. Los valores del lado izquierdo fueron obtenidos estimando la permeabilidad utilizando la Eq. (5) y los del lado derecho fueron calculados usando la combinación de las Ecs. (4), (5) y (6). Es importante resaltar que las velocidades de sublimación, estimadas como flujos de vapor, no fueron afectadas al incluir valores variables de permeabilidad, inclusive la temperatura promedio en el frente de sublimación cambió poco. Sin embargo, los perfiles de temperatura sí se afectaron al incluir en el modelo la permeabilidad variable Ec.(6), tal como se ve en la Figura 2. Lo anterior se relaciona con el control que tiene la transferencia de calor sobre la cinética de sublimación bajo las condiciones de operación utilizadas en este trabajo (presión baja y calentamiento por radiación). Esto implica que la velocidad de sublimación debe cambiar cuando hay cambios en los parámetros relacionados con la transferencia de masa, pero que se pueden lograr predicciones exitosas aunque la permeabilidad varíe dentro de rangos razonables. Sin embargo, un valor de permeabilidad promedio no es suficiente cuando se necesita un modelo que suministre más información que la velocidad de sublimación.

Tabla 3. Predicciones de velocidad de sublimación y temperaturas promedio (calculadas usando datos del modelo en el intervalo de 1 a 8 horas después del inicio del proceso).

| Contenido inicial de sólidos (Fracción) | Radio hidráulico promedio $\times 10^9$ (m) | Temperatura de congelación (°C) | Flujo de vapor $\times 10^6$ ($\text{kg}^{-1} \text{m}^{-2}$) | Tiempo de sublimación (h) | Temperatura promedio en el frente de hielo* (°C) | Temperatura promedio en la superficie (°C) | | |
|---|---|---------------------------------|---|---------------------------|--|--|-------|-------|
| 0.1 | 40.7 | -18 | 294.5 | 294.7 | 12.3 | -31.2 | -35.2 | -18.9 |
| 0.1 | 31.3 | -30 | 294.3 | 294.5 | 12.4 | -29.8 | -33.6 | -17.7 |
| 0.1 | 20.9 | -70 | 294.2 | 294.4 | 12.4 | -27.8 | -30.9 | -15.8 |
| 0.2 | 20.6 | -18 | 286.5 | 287.0 | 10.7 | -23.7 | -28.4 | -13.4 |
| 0.2 | 16.0 | -30 | 281.8 | 287.0 | 10.7 | -22.0 | -26.3 | -11.7 |
| 0.2 | 10.3 | -70 | 273.6 | 282.0 | 11.1 | -19.1 | -22.6 | -8.9 |
| 0.4 | 9.7 | -18 | 235.3 | 241.1 | 7.7 | -16.0 | -18.7 | -11.1 |
| 0.4 | 7.3 | -30 | 229.1 | 234.8 | 7.9 | -13.8 | -16.1 | -9.0 |
| 0.4 | 3.6 | -70 | 222.6 | 226.0 | 8.2 | -11.0 | -12.4 | -8.5 |

* Las columnas resaltadas representan el flujo de vapor y la temperatura promedio en el frente de hielo estimadas utilizando un valor de permeabilidad constante, Ec. (5).

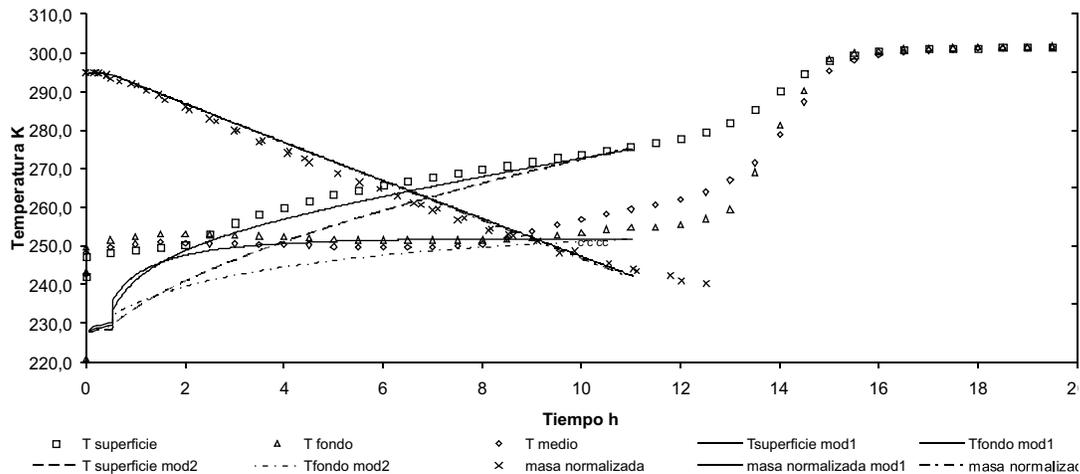


Figura 2. Comparación de resultados experimentales con resultados de simulación para una muestra congelada a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ con 20% de contenido de sólidos; mod1 se refiere al modelo con permeabilidad constante y mod2 se refiere al modelo con permeabilidad variable.

La Figura 2, muestra como los perfiles de temperatura estimados cambian de acuerdo con el método utilizado para estimar la permeabilidad. Es claro que al utilizar una permeabilidad variable [combinación de Ecs. (4), (5) y (6)] se obtienen predicciones de temperatura más acertadas (las líneas continuas se obtuvieron con permeabilidad variable y las líneas cortadas se obtuvieron con permeabilidad constante).

Es así como el modelo propuesto logra relacionar de una manera aceptable la cinética de congelación con la cinética de sublimación y además predice de mejor manera los cambios de temperatura en la muestra; todo lo anterior basándose en el radio hidráulico del poro como único parámetro de vínculo. Las Tablas 1 y 3 muestran cómo los datos experimentales y los datos obtenidos del modelo se relacionan con la velocidad de congelación. La sensibilidad del modelo es buena con respecto a la temperatura del frente de hielo y a los cambios en la cinética de congelación, con lo cual este modelo abre la posibilidad de predecir otros cambios en la muestra tales como colapso estructural, color y posiblemente cantidad de aroma retenido bajo diferentes condiciones de proceso.

4. Conclusiones

- En condiciones donde la transferencia de calor es el factor que controla la cinética de sublimación, la variación del tamaño del poro tiene un efecto pequeño sobre el flujo de vapor. Sin embargo, los perfiles de temperatura dentro de la muestra si son afectados por los cambios en el tamaño del poro.
- La incorporación del tamaño promedio de los poros como un parámetro de modelación, es una herramienta útil para relacionar la cinética de congelación con la de sublimación.
- Las dos formas de calcular la permeabilidad suministraron buenas estimaciones de la velocidad promedio de sublimación simulada en condiciones no estacionarias. Sin embargo, con la incorporación de la permeabilidad variable, se logró una mejor simulación de la variación de la temperatura dentro de la muestra. Lo anterior puede ser la base para estudios cuantitativos de la influencia de diferentes variables de proceso sobre la calidad del producto liofilizado.

5. Referencias bibliográficas

- Barrer, R.M. (1963). Diffusion in porous media. *Applied Materials Research* 2(3), 129-143.
- Bomben, J., & King, C. (1982). Heat and mass transport in freezing of apple tissue. *Journal of Food Technology* 17, 615-632.
- Calcavecchia, B. (1991). *Freeze-drying of foods: experimental and simulation studies*. M.Sc. Dissertation, The University of Reading, England.
- Chevalier, D., Le Bail, A., & Ghouil, M. (2000). Freezing and ice crystals formed in a cylindrical food model: Part I. Freezing at atmospheric pressure. *Journal of Food Engineering* 46 (4), 277-285.
- Clarke, R.J., & Macrae, R. (1987). *Coffee VI chemistry technology*, London: Elsevier Applied Science.
- Cussler, E.L. (1997). *Diffusion mass transfer in fluid systems*. Second Edition. Cambridge, England: Cambridge University Press.
- De Alwis, A.A.P., Calcavecchia, B., Niranjana, K. (1992). *Finite element analysis of radiant freeze-drying*. Proceedings of the Symposium New Technologies for the Food and Drink Industries, S4, 1-22.
- Gilmour, S. G., Pardo, J. M., Trinca, L. A., Niranjana, K. & Mottram, D. S. (2000). *A split-unit response surface design for improving aroma retention in freeze dried coffee*. Proceedings of the 6th European Conference on Food-Industry and Statistics, 18.0-18.9.
- Karel, M. (1975). *Heat and mass transfer in freeze-drying*. In: S.A. Goldblith, L.R. Rey, W.W Rothmayer (editors), *Freeze-drying and advances in food technology*. London: Academic Press.
- Liapis, I. A. (1987) *Freeze drying*. In: A. Mujumdar (editor), *Handbook of industrial drying*. Chapter 9. New York: Marcel Dekker.
- Mellor, J. D. (1978). *Fundamentals of freeze drying*. London: Academic Press.
- Nakagawa, K., Hottot, A., Vessot, S., & Andrieu, J. (2006). Influence of controlled nucleation by ultrasounds on ice morphology of frozen formulations for pharmaceutical proteins freeze-drying. *Chemical Engineering & Processing* 45 (9), 783-791.
- Niranjana, K., Pardo, J. M., & Mottram, D. S. (2000). *The relation between volatile retention and movement of ice front during freeze-drying of coffee*. Proceedings ICEF 2000, México.
- Pardo, J. M., Suess, F., & Niranjana K. (2002). An investigation into the relationship between freezing rate and mean ice crystal size for coffee extracts. *Transactions of the Institute of Chemical Engineering*, 80 (C3), 176-182.
- Quast, D., & Karel, M. (1968). Dry layer permeability and freeze-drying rates in concentrated fluid systems. *Journal of Food Science* 33, 170-175.
- Rohatgi, P., & Adams, C. (1967). Effect of freezing rates on dendritic solidification of ice from aqueous solutions. *Transactions of the Metallurgical Society AIME* 239, 1729-1736.
- Roos, Y. H. (1995). Glass transition-related physicochemical changes in foods: chemical and rheological changes during phase transition in food. *Food Technology*, 49 (10), 97-102.
- Sagara, Y., & Ichiba, J. (1994). Measurement of transport properties for the dried layer of coffee solution undergoing freeze drying. *Drying Technology* 12 (5), 1081-1103.
- Sandall, O. C., King, C. J., & Wilke, C.R. (1967). The relationship between transport properties and rates of freeze-drying of poultry meat. *American Institute of Chemical Engineers Journal* 13 (3), 428-438.

Thijssen, H. A. C., & Rulkens, W. (1969). *Effect of freezing rate on the rate of sublimation and flavour retention in freeze-drying*. In: Recent developments in freeze-drying, International Institute of Refrigeration, Commission X, Lausanne, Switzerland.

Thijssen, H. A. C. (1975). *Effect of process conditions in freeze-drying on retention of volatile components*. In: S. A. Goldblith, L. R. Rey, W.W. Rothmayer (editors), *Freeze drying and advances in food technology*. London: Academic Press.

Woinet, B., Andrieu, J., & Laurent, M. (1998a). Experimental and theoretical study of model food freezing. Part I. Heat transfer modelling. *Journal of Food Engineering* 35 (4), 381-393.

Woinet, B., Andrieu, J., Laurent, M., & Min, S. G. (1998b). Experimental and theoretical study of model food freezing. Part II. Characterization and modelling of the ice crystal size. *Journal of Food Engineering* 35 (4), 395 - 407.