

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANDRESSA CARLA CINTRA DA SILVA



**AVALIAÇÃO DO CONGELAMENTO A VÁCUO COMO
ALTERNATIVA PARA A ETAPA INICIAL DA LIOFILIZAÇÃO DE
EXTRATO DE CAFÉ**

CURITIBA

2019

ANDRESSA CARLA CINTRA DA SILVA

AVALIAÇÃO DO CONGELAMENTO A VÁCUO COMO
ALTERNATIVA PARA A ETAPA INICIAL DA LIOFILIZAÇÃO DE
EXTRATO DE CAFÉ

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de doutor em Engenharia de
Alimentos, no Curso de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, da
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Franciny Campos Schmidt

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S586a

Silva, Andressa Carla Cintra da

Avaliação do Congelamento a vácuo como alternativa para a etapa inicial da liofilização de extrato de café [recurso eletrônico] / Andressa Carla Cintra da Silva. – Curitiba, 2019.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Alimentos, 2019.

Orientadora: Franciny Campos Schmidt.

1. Secagem por congelamento. 2. Café solúvel. 3. Secagem. I. Universidade Federal do Paraná. II. Schmidt, Franciny Campos. III. Título.

CDD: 663.93

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
ALIMENTOS - 40001016019P6

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ANDRESSA CARLA CINTRA DA SILVA** intitulada: **AVALIAÇÃO DO CONGELAMENTO A VÁCUO COMO ALTERNATIVA PARA A ETAPA INICIAL DA LIOFILIZAÇÃO DE EXTRATO DE CAFÉ**, sob orientação da Profa. Dra. **FRANCINY CAMPOS SCHMIDT**, que após após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa. A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Agosto de 2019.

FRANCINY CAMPOS SCHMIDT
Presidente da Banca Examinadora

DANIEL ANGELO LONGHI
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGNES DE PAULA SCHEER
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

JOÃO BERGES LAURINDO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA)

MARCOS ROGÉRIO MAFRA
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

A Deus! Obrigada Pai pelo seu amor que me ampara e por iluminar sempre o meu caminho.

À minha orientadora Profa. Dra. Franciny Campos Schmidt, agradeço pelos seus ensinamentos, pela sua confiança e por me instigar a buscar continuamente o aprimoramento. Obrigada por sua paciência e disposição em me orientar diante de todas as minhas limitações.

Aos membros da banca, por aceitarem avaliar este trabalho e por suas críticas e sugestões valorosas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos pelo apoio em todos esses anos.

A todos os docentes do Programa pelo compartilhamento de conhecimento que contribuiu para o meu crescimento profissional.

Ao Prof. Dr. Eduardo Batista por sua ajuda na montagem do dispositivo experimental, por suas contribuições na elaboração do artigo e por ser sempre prestativo.

À Profa. Dra. Agnes Scheer por ter disponibilizado seu laboratório. Agradeço a todos os colegas do Laboratório de Emulsões (EMULTEC) por serem sempre solícitos.

À Central Analítica da UFPR, em especial a Andrea, pela disponibilidade e auxílio sempre que foi necessário.

A todos os colegas que passaram pelo Laboratório de Engenharia de Processos (LABEP) pela companhia e pelos bons momentos, em especial os amigos Jéssica e Lucas.

A todos os alunos de iniciação científica pela ajuda nos experimentos e no enfrentamento das conturbações deste período. Agradeço especialmente à Adrielli e ao Paulo pela amizade.

À Capes pela concessão da bolsa de estudos e pelo suporte financeiro.

À minha família, em especial meu pai por seu apoio, incentivo, cuidado e amor incondicionais em todos os momentos. À mamãe por ser fonte perene de amor e carinho. Aos meus avós, Milda e Alfredo (*in memoriam*), por serem sempre minha referência. Dedico este trabalho a vocês!!!

“Bebei na fonte viva do amor e preparai-vos, cativos da vida, a lançar-vos um dia, livres e alegres, no seio dAquele que vos criou fracos para vos tornar perfectíveis e que quer modelis vós mesmos a vossa maleável argila, a fim de serdes os artífices da vossa imortalidade.”

Espírito de Verdade

RESUMO

O café solúvel é um produto de alto valor agregado, obtido a partir da secagem do extrato de café concentrado por atomização ou liofilização. O último gera produtos de qualidade significativamente superior, mas possui um custo até oito vezes maior devido aos longos períodos de secagem sob baixas temperaturas e vácuo. Assim, tecnologias capazes de aumentar as taxas de secagem por liofilização são de grande interesse para a indústria. Uma maneira efetiva de se aumentar as taxas de liofilização é através do controle da etapa de congelamento, uma vez que a estrutura da matriz congelada influencia diretamente no transporte de massa durante as etapas subsequentes da liofilização (sublimação e dessorção). Dentre as novas tecnologias de congelamento, o método de congelamento a vácuo (CV) tem sido apontado como uma interessante alternativa para redução do tempo do processo em comparação com métodos convencionais. Uma importante característica desse método é a possibilidade da sua integração com a liofilização em um mesmo equipamento. Neste contexto, a primeira etapa deste trabalho constituiu-se na avaliação do CV como alternativa para a etapa inicial da liofilização de extrato de café. Para as condições estudadas, o tempo para a redução da temperatura das amostras de 20 a -15 °C foi até oito vezes menor utilizando o CV em comparação com os métodos convencionais de congelamento por ar frio (AF) e contato indireto com superfície fria (CC), além de proporcionar elevada perda de massa (26 a 46 %) e a formação de uma matriz congelada extremamente porosa. Na segunda etapa do trabalho, analisou-se o efeito do congelamento a vácuo na cinética de secagem por liofilização e na retenção de compostos voláteis. Verificou-se uma redução de até 50 % no tempo para atingir o fim da etapa de sublimação do gelo utilizando o CV como etapa inicial, em comparação com a liofilização convencional (utilizando o método de congelamento CC como etapa inicial). Adicionalmente, as amostras submetidas ao CV apresentaram uma retenção de compostos voláteis ligeiramente superior ao obtido para CC. Na terceira etapa, o café solúvel produzido por meio da integração do congelamento a vácuo à liofilização foi caracterizado e comparado com o produto obtido utilizando o método CC e o café solúvel comercial produzido por atomização e liofilização. O produto obtido pelo processo proposto apresentou características de reidratação similares ao café solúvel liofilizado comercial e adsorveu menos água, apresentando uma maior estabilidade. Finalizando este trabalho, foi investigado o efeito da concentração e da temperatura nas propriedades termofísicas de extrato de café na faixa de temperatura de 20 a -40 °C. O calor específico, a entalpia e a condutividade térmica foram afetados pela concentração e pela temperatura, especialmente na zona de mudança de fase. Adicionalmente, validou-se diferentes modelos empíricos para essas propriedades, podendo, dessa forma, serem usados na modelagem matemática e simulação do processo de congelamento a vácuo. Portanto, o processo integrado de congelamento a vácuo e secagem por liofilização de extrato de café apresenta-se como uma alternativa viável para a indústria, proporcionando uma redução drástica no tempo de processo e um produto com qualidade similar ao obtido pelo processo de liofilização convencional.

Palavras-chave: Processamento a vácuo. Mudança de fase. Secagem. Sublimação. Dessorção. Café solúvel.

ABSTRACT

Soluble coffee is a high value-added product obtained by spray-drying or freeze-drying coffee extract. Freeze-drying generates products significantly higher in quality, but costs eight times more due to the long drying periods at low temperatures and under vacuum condition. Therefore, suitable technologies capable of providing high freeze-drying rates are of great interest for the food industry, and the most effective way to accomplish that is done by controlling the freezing step, since the structure of the frozen material will control the mass transport during the subsequent steps of freeze-drying (sublimation and desorption) and affect the quality parameters of the final product. Among the new freezing technologies, vacuum freezing (VF) have been pointed out as efficient alternative for food processing, since this technology provides drastic reductions in process time in comparison with conventional freezing methods. Another key characteristic is that the VF allows integrating the two involved operations (freezing and drying) on a single equipment. In this context, the first part of this work was dedicated to evaluation of VF as an alternative method for the freezing step of soluble coffee production by freeze drying. For the considered conditions, the time to reduce the temperature of the samples from 20 to -15 °C was up to eight times shorter using VF compared to air freezing (AF) and indirect contact freezing (CF), and led to higher mass losses (26 to 46%) and the formation of an extremely porous structure. In a second part of this work, the effect of vacuum freezing on the freeze drying kinetics and on the retention of volatile compounds were investigated. The results showed that using VF for the initial step of freeze-drying allows reduce up to 75% the time to reach the end of the sublimation step in comparison to the conventional freeze drying (using the CF for the initial step). In addition, the samples submitted to VF showed a slightly higher retention of volatile compounds than those obtained for CF. In a fourth step, soluble coffee produced by integrated process of vacuum freezing and freeze-drying were characterized and compared with the product produced using CF for the initial step and samples of soluble coffee commercial produced by spray-drying and freeze-drying. The product obtained by the proposed process presented rehydration characteristics similar to those obtained for commercial freeze-dried coffee and the content of water adsorbed was smaller, presenting higher stability. At the last part of this work, physical and thermophysical properties of coffee extract with different concentrations in the temperature range between 20 and -40 °C was investigated. All evaluated properties (density, specific heat, enthalpy and thermal conductivity) were affected by concentration and temperature, especially during the ice crystallization. In addition, different predictive models for these properties in the evaluated temperature range were validated and can, therefore, be used in mathematical modeling and simulation calculations of the vacuum freezing process. Therefore, the integrated process of vacuum freezing and freeze-drying of coffee extract is an interesting alternative for industry, providing a drastic reduction in process time and a final product with similar quality to that obtained by the conventional freeze-drying process.

Keywords: Vacuum processing. Phase change. Drying. Sublimation. Desorption. Soluble coffee.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – FLUXOGRAMA DO PROCESSAMENTO DE CAFÉ SOLÚVEL	34
FIGURA 1.2 - MORFOLOGIA DOS CRISTAIS DE GELO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE NUCLEAÇÃO	40
FIGURA 1.3 - PROCESSO DE CONGELAMENTO A VÁCUO	41
FIGURA 1.4 – COMPORTAMENTO DA ÁGUA DURANTE O CONGELAMENTO A VÁCUO NO DIAGRAMA DE FASES DA ÁGUA	42
FIGURA 1.5 – SISTEMA TÍPICO DE CONGELAMENTO A VÁCUO	43
FIGURA 2.1 – ESQUEMA DO DISPOSITIVO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA O CONGELAMENTO A VÁCUO DE EXTRATO DE CAFÉ	53
FIGURA 2.2 – ESQUEMA DO DISPOSITIVO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA O CONGELAMENTO CONVENCIONAL DE EXTRATO DE CAFÉ.	54
FIGURA 2.3 – CURVAS TÍPICAS DE CONGELAMENTO DE UMA SOLUÇÃO UTILIZADAS PARA DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE RESFRIAMENTO E CONGELAMENTO	57
FIGURA 2.4 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UMA CURVA DE CONGELAMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE CONGELAMENTO	59
FIGURA 2.5 – DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE CONGELAMENTO A PARTIR DE UM TERMOGRAMA TÍPICO	60
FIGURA 2.6 – FRAÇÃO DE SÓLIDOS DO EXTRATO DE CAFÉ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (°Brix)	61
FIGURA 2.7 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO NOS PERFIS DE TEMPERATURA DE EXTRATO DE CAFÉ DURANTE O PROCESSO DE CONGELAMENTO A VÁCUO	63
FIGURA 2.8 – EFEITO DA ESPESSURA DA CAMADA DE EXTRATO DE CAFÉ NOS PERFIS DE TEMPERATURA DURANTE O PROCESSO DE CONGELAMENTO A VÁCUO	65
FIGURA 2.9 – EFEITO DA TAXA DE REDUÇÃO DE PRESSÃO NOS PERFIS DE TEMPERATURA DE EXTRATO DE CAFÉ DURANTE O PROCESSO DE CONGELAMENTO A VÁCUO	67

FIGURA 2.10 – EFEITO DA TEMPERATURA INICIAL NOS PERFIS DE TEMPERATURA DE EXTRATO DE CAFÉ DURANTE O PROCESSO DE CONGELAMENTO A VÁCUO.....	68
FIGURA 2.11 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PERFIS DE TEMPERATURA DO EXTRATO DE CAFÉ COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES SUBMETIDO AOS MÉTODOS DE CONGELAMENTO POR CONTATO, POR AR FRIO E A VÁCUO	70
FIGURA 2.12 - MICROGRAFIAS DAS AMOTRAS DE EXTRATO DE CAFÉ SUBMETIDAS A DIFERENTES MÉTODOS DE CONGELAMENTO (AMPLIAÇÃO DE 200 VEZES)	76
FIGURA 2.13 – PICOS ENDOTÉRMICOS DE FUSÃO DE EXTRATO DE CAFÉ EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES	77
FIGURA 2.14 – TEMPERATURA DE CONGELAMENTO DE EXTRATO DE CAFÉ EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES OBTIDAS POR DIFERENTES METODOLOGIAS	79
FIGURA 3.1 – ESQUEMA DO DISPOSITIVO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA O CONGELAMENTO A VÁCUO E A LIOFILIZAÇÃO DE EXTRATO DE CAFÉ.....	84
FIGURA 3.2 – CINÉTICA DE SECAGEM POR LIOFILIZAÇÃO DE EXTRATO DE CAFÉ CONGELADO UTILIZANDO O MÉTODO A VÁCUO E POR CONTATO EM SUPERFÍCIE FRIA.....	89
FIGURA 3.3 - FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE EXTRATO DE CAFÉ COM 40 °Brix SUBMETIDAS À LIOFILIZAÇÃO.....	93
FIGURA 3.4 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO E DO MÉTODO DE CONGELAMENTO NAS CURVAS DE SECAGEM POR LIOFILIZAÇÃO DE EXTRATO DE CAFÉ.....	94
FIGURA 3.5 - EFEITO DE DIFERENTES MÉTODOS DE CONGELAMENTO E CONDIÇÕES DE PROCESSO NAS TAXAS DE SECAGEM POR LIOFILIZAÇÃODE EXTRATO DE CAFÉ.....	96
FIGURA 3.6 – CROMATOGRAMAS OBTIDOS POR CG-MS PARA CAFÉ SOLÚVEL LIOFILIZADO.....	103

FIGURA 4.1 – APARATO UTILIZADO PARA DETERMINAR O TEMPO DE DISPERSÃO	111
FIGURA 4.2 – FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE CAFÉ SOLÚVEL OBTIDAS POR DIFERENTES PROCESSOS DE CONGELAMENTO/SECAGEM.....	116
FIGURA 4.3 – MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE CAFÉ SOLÚVEL EM PÓ OBTIDAS POR CC-Lp E CV-Lp.....	117
FIGURA 4.4 - MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE CAFÉ SOLÚVEL GRANULADO OBTIDAS POR: CC-Lg E CV-Lg	118
FIGURA 4.5 - MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE CAFÉ SOLÚVEL OBTIDAS POR: LC E AC.....	119
FIGURA 4.6 – ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE DE CAFÉ SOLÚVEL OBTIDO POR DIFERENTES PROCESSOS DE SECAGEM.....	123
FIGURA 5.1 – DETERMINAÇÃO DO CALOR ESPECÍFICO UTILIZANDO O MÉTODO DAS TRÊS CORRIDAS.....	132
FIGURA 5.2 – DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO DE GELO A PARTIR DAS CURVAS DE ENTALPIA-TEMPERATURA.....	136
FIGURA 5.3 – ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA PELO MÉTODO DA SONDA LINEAR DE AQUECIMENTO	139
FIGURA 5.4 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE DENSIDADE DE EXTRATO DE CAFÉ COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E POR MEIO DE MODELOS EMPÍRICOS	143
FIGURA 5.5 – CALOR ESPECÍFICO DE EXTRATO DE CAFÉ COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDO POR DSC	145
FIGURA 5.6 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE CALOR ESPECÍFICO DE EXTRATO DE CAFÉ COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E POR MEIO DE MODELOS EMPÍRICOS	147

FIGURA 5.7 - ENTALPIA DE EXTRATO DE CAFÉ COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDA POR DSC	148
FIGURA 5.8 - COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE ENTALPIA DE EXTRATO DE CAFÉ COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E POR MEIO DE MODELOS EMPÍRICOS	150
FIGURA 5.9 – COMPORTAMENTO DOS COMPONENTES DO EXTRATO DE CAFÉ COM 50 °Brix NAS ETAPAS DE RESFRIAMENTO E CONGELAMENTO	152
FIGURA 5.10 - COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE FRAÇÃO DE GELO DE EXTRATO DE CAFÉ COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E POR MEIO DE MODELOS EMPÍRICOS	153
FIGURA 5.11 – VARIAÇÃO DE TEMPERATURA DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA DURANTE A CALIBRAÇÃO DA SONDA LINEAR DE AQUECIMENTO.....	155
FIGURA 5.12 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE EXTRATO DE CAFÉ COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E POR MEIO DE MODELOS EMPÍRICOS	157

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – PRINCIPAIS INDICADORES DO SEGMENTO DE CAFÉ SOLÚVEL NO BRASIL.....	30
TABELA 1.2 – PRODUTOS EXPORTADOS POR CLASSIFICAÇÃO DE SOLÚVEL.....	33
TABELA 1.3 – PARÂMETROS OBSERVADOS DURANTE O CONGELAMENTO A VÁCUO.....	43
TABELA 2.1 - VARIÁVEIS DE PROCESSO AVALIADAS NO MÉTODO DE CONGELAMENTO A VÁCUO.....	55
TABELA 2.2 – UMIDADE, FRAÇÃO MÁSSICA DE SÓLIDOS E ATIVIDADE DE ÁGUA DO EXTRATO DE CAFÉ EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS	61
TABELA 2.3 – TEMPERATURA DE NUCLEAÇÃO, TEMPERATURA DE CONGELAMENTO E GRAU DE SUPER-RESFRIAMENTO DO EXTRATO DE CAFÉ SUBMETIDOS AOS MÉTODOS DE CONGELAMENTO CONVENCIONAIS E A VÁCUO.....	71
TABELA 2.4 – PARÂMETROS AVALIADOS PARA OS MÉTODOS DE CONGELAMENTO CONVENCIONAIS E A VÁCUO DE EXTRATO DE CAFÉ EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES	74
TABELA 2.5 – TEMPERATURA DE CONGELAMENTO DE EXTRATO DE CAFÉ EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES	77
TABELA 3.1 – PARÂMETROS DE PROCESSO PARA A LIOFILIZAÇÃO DE EXTRATO DE CAFÉ CONGELADO POR DIFERENTES MÉTODOS E CONDIÇÕES DE PROCESSO	99
TABELA 3.2 – EQUAÇÕES DOS MODELOS EMPÍRICOS AJUSTADOS AOS DADOS DE SECAGEM POR LIOFILIZAÇÃO DE EXTRATO DE CAFÉ E ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	100
TABELA 3.3 - NÚMERO TOTAL DE COMPOSTOS VOLÁTEIS (C), ÁREA TOTAL DOS PICOS ($\sum A_j$), ÁREA DOS PICOS SELECIONADOS DE COMPOSTOS AROMÁTICOS ($\sum A_i$) E ÁREA DO PICO CORRESPONDENTE À CAFEÍNA (A_c) OBTIDOS NA ANÁLISE CG-MS DE CAFÉ SOLÚVEL LIOFILIZADO	102

TABELA 3.4 – COMPOSTOS IDENTIFICADOS NO CROMATOGRAMA DE EXTRATO DE CAFÉ POR COMPARAÇÃO COM O ESPECTRO DE MASSAS DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA NIST.....	104
TABELA 4.1 – UMIDADE, ATIVIDADE DE ÁGUA E HIGROSCOPICIDADE DO CAFÉ SOLÚVEL OBTIDO POR DIFERENTES PROCESSOS DE SECAGEM	113
TABELA 4.2 – DENSIDADE APARENTE, ABSOLUTA E POROSIDADE DO CAFÉ SOLÚVEL OBTIDO POR DIFERENTES PROCESSOS DE SECAGEM	114
TABELA 4.3 – PARÂMETROS DE COR DO CAFÉ SOLÚVEL OBTIDO POR DIFERENTES PROCESSOS DE SECAGEM.....	115
TABELA 4.4 – SOLUBILIDADE E TEMPO DE DISPERSÃO DO CAFÉ SOLÚVEL OBTIDO POR DIFERENTES PROCESSOS DE SECAGEM	120
TABELA 4.5 – UMIDADES DE EQUILÍBRIO DAS AMOSTRAS DE CAFÉ SOLÚVEL OBTIDO POR DIFERENTES MÉTODOS DE CONGELAMENTO/SECAGEM.....	121
TABELA 4.6 – PARÂMETROS ESTIMADOS DO MODELO GAB PARA CAFÉ SOLÚVEL OBTIDO POR DIFERENTES PROCESSOS DE SECAGEM	122
TABELA 5.1 – CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO DE CAFÉ.....	141
TABELA 5.2 – FRAÇÕES MÁSSICAS DE GELO, ÁGUA, SÓLIDOS, E ÁGUA NÃO CONGELÁVEL DE EXTRATO DE CAFÉ EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES	152

LISTA DE ABREVIATURAS

CV	Processo de congelamento a vácuo
CC	Processo de congelamento por contato indireto
SFD	Processo de secagem por <i>spray-freeze-drying</i>
RW	Processo de secagem por <i>refractance window</i>
AF	Processo de congelamento por ar frio
CV6	Processo de congelamento a vácuo utilizando uma camada de amostra com 6 mm de espessura, temperatura inicial de 20 °C e taxa de queda de pressão de 0,57 kPa s ⁻¹
CV4	Processo de congelamento a vácuo utilizando uma camada de amostra com 4 mm de espessura. temperatura inicial de 20 °C e taxa de queda de pressão de 0,57 kPa s ⁻¹
CV6_rp	Processo de congelamento a vácuo utilizando uma camada de amostra com 6 mm de espessura, temperatura inicial de 20 °C e taxa de queda de pressão de 0,37 kPa s ⁻¹
CV6_0	Processo de congelamento a vácuo utilizando uma camada de amostra com 6 mm de espessura, temperatura inicial de 0 °C e taxa de queda de pressão de 0,57 kPa s ⁻¹
AF6	Processo de congelamento por ar frio (-50 °C) utilizando uma camada de amostra com 6 mm de espessura e temperatura inicial de 20 °C
CC6	Processo de congelamento por contato indireto em superfície fria (-50 °C) utilizando uma camada de amostra com 6 mm de espessura e temperatura inicial de 20 °C
CC4	Processo de congelamento por contato indireto em superfície fria (-50 °C) utilizando uma camada de amostra com de 4 mm de espessura e temperatura inicial de 20 °C
T _c	Temperatura de congelamento
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
T _n	Temperatura de nucleação
GSR	Grau de super-resfriamento
DPC	Depressão do ponto de congelamento
CC-L	Processo de liofilização utilizando congelamento por

	contato indireto na etapa inicial
CV-L	Processo de liofilização utilizando congelamento a vácuo na etapa inicial
CG-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
HS-SPME	Microextração em fase sólida por <i>headspace</i>
VFD	Processo de secagem em camada de espuma assistida por vácuo
FC	Fator de concentração
AC	Café solúvel atomizado comercial
LC	Café solúvel liofilizado comercial
CV-Lp	Café solúvel em pó obtido por meio de liofilização utilizando congelamento a vácuo na etapa inicial ($dp \leq 0,150$ mm)
CV-Lg	Café solúvel granulado obtido por meio de liofilização utilizando congelamento a vácuo na etapa inicial ($dp > 0,250$ mm)
CC-Lp	Café solúvel em pó obtido por meio de liofilização utilizando congelamento por contato indireto na etapa inicial ($dp \leq 0,150$ mm)
CC-Lg	Café solúvel granulado obtido por meio de liofilização utilizando congelamento por contato indireto na etapa inicial ($dp > 0,250$ mm)

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	22
OBJETIVOS DO TRABALHO	25
DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO	27
ESTRUTURA DO TRABALHO	28
CAPÍTULO 1 - REVISÃO DA LITERATURA	29
1.1 CAFÉ SOLÚVEL	29
1.1.1 Etapas do Processamento de Café Solúvel	30
1.1.2 Consumo Energético de uma Planta de Café Solúvel	34
1.2 SECAGEM DO EXTRATO DE CAFÉ	35
1.2.1 Influência do Congelamento no Processo de Secagem por Liofilização .	38
1.3 CONGELAMENTO A VÁCUO	40
1.3.1 Modelagem Matemática do Processo de Congelamento a Vácuo	43
1.3.2 Vantagens e Desvantagens do Processo de Congelamento a Vácuo	44
1.3.3 Aplicações do Congelamento a Vácuo	45
1.3.4 Integração do Congelamento a Vácuo ao Processo de Liofilização	46
CAPÍTULO 2 – INFLUÊNCIA DE DIFERENTES VARIÁVEIS DE PROCESSO NO CONGELAMENTO A VÁCUO DE EXTRATO DE CAFÉ	49
2.1 INTRODUÇÃO	49
2.2 MATERIAL E MÉTODOS	51
2.2.1 Matéria-prima e Preparo das Amostras	51
2.2.1.1 <i>Determinação da umidade e atividade de água</i>	52
2.2.2 Dispositivo Experimental	52
2.2.2.1 <i>Congelamento a vácuo</i>	52
2.2.2.2 <i>Congelamento convencional</i>	54
2.2.3 Metodologia Experimental	54
2.2.4 Parâmetros de Processo	56

2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
2.2.6 Temperatura de Congelamento.....	58
2.2.7 Análise Estatística	60
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
2.3.1 Caracterização do Extrato de Café	60
2.3.2 Cinética de Congelamento de Extrato de Café	61
2.3.2.1 Efeito da concentração na cinética de congelamento a vácuo.....	61
2.3.2.2 Efeito da espessura da camada de extrato na cinética de congelamento a vácuo.....	63
2.3.2.3 Efeito da taxa de redução de pressão na cinética de congelamento a vácuo.....	65
2.3.2.4 Efeito da temperatura inicial na cinética de congelamento a vácuo.....	67
2.3.2.5 Efeito do método de congelamento na cinética de congelamento	68
2.3.3 Temperatura de Congelamento, Temperatura de Nucleação e Grau de Super-resfriamento.....	70
2.3.4 Parâmetros do Congelamento.....	72
2.3.5 Efeito do Método de Congelamento na Microestrutura	75
2.3.6 Influência da Concentração e da Metodologia na Determinação da Temperatura de Congelamento do Extrato de Café.....	76
2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
CAPÍTULO 3 – EFEITO DO CONGELAMENTO A VÁCUO NO TRANSPORTE DE MASSA DURANTE ALIOFILIZAÇÃO DE EXTRATO DE CAFÉ.....	81
3.1 INTRODUÇÃO	81
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	83
3.2.1 Preparo das Amostras.....	83
3.2.2 Dispositivo Experimental	83
3.2.2.1 Congelamento a vácuo e liofilização	83
3.2.2.2 Congelamento convencional por contato em superfície fria	84

3.2.3 Procedimento Experimental para Liofilização.....	84
3.2.3.1 Liofilização utilizando o congelamento a vácuo.....	85
3.2.3.2 Liofilização utilizado o congelamento por contato indireto.....	85
3.2.3 Parâmetros de Processo	85
3.2.4 Taxa de Secagem	86
3.2.5 Modelos Empíricos.....	86
3.2.6 Cromatografia Gasosa Associada à Espectrometria de Massas (GC-MS) do Café Solúvel Liofilizado	87
3.3 RESULTADOS EDISCUSSÃO.....	88
3.3.1 Efeito do Congelamento a Vácuo na Cinética de Secagem por Liofilização	88
3.3.2 Parâmetros Avaliados Para a Liofilização Precedida de Diferentes Métodos/Condições de Congelamento	97
3.3.3 Avaliação dos Modelos Empíricos.....	100
3.3.4 Análise de Retenção de Compostos Voláteis.....	101
3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	104
CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO DO CAFÉ SOLÚVEL OBTIDO PELO PROCESSO INTEGRADO DE CONGELAMENTO A VÁCUO E LIOFILIZAÇÃO	106
4.1 INTRODUÇÃO	106
4.2 MATERIAL E MÉTODOS	108
4.2.1 Matéria-prima e Preparo das Amostras.....	108
4.2.2 Procedimento Experimental	108
4.2.3 Umidade e Atividade de Água.....	108
4.2.4 Higroscopicidade.....	109
4.2.5 Densidade Aparente, Absoluta e Porosidade.....	109
4.2.6 Cor.....	110
4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	110

4.2.8 Solubilidade.....	110
4.2.9 Tempo de Dispersão.....	111
4.2.10 Isotermas de Sorção.....	111
4.2.11 Análise Estatística.....	112
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	112
4.3.1 Propriedades Físicas e Físico-Químicas do Café Solúvel.....	112
4.3.2 Morfologia do Café Solúvel.....	116
4.3.3 Características de Reidratação.....	119
4.3.4 Isotermas de Sorção.....	121
4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	125

CAPÍTULO 5 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO E DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E TERMOFÍSICAS DO EXTRATO DE CAFÉ ... 126

5.1 INTRODUÇÃO.....	126
5.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	129
5.2.1 Matéria-prima e Preparo das Amostras.....	129
5.2.2 Caracterização do Extrato de Café.....	129
5.2.3 Densidade.....	129
5.2.3.1 <i>Determinação experimental</i>	129
5.2.3.2 <i>Modelo empírico para determinação da densidade</i>	130
5.2.4 Calor específico.....	130
5.2.4.1 <i>Determinação experimental</i>	130
5.2.4.2 <i>Modelos empíricos para determinação do calor específico</i>	132
5.2.5 Entalpia.....	134
5.2.5.1 <i>Determinação experimental</i>	134
5.2.5.2 <i>Modelos empíricos para determinação da entalpia</i>	134
5.2.6 Fração de Gelo.....	135
5.2.6.1 <i>Determinação experimental</i>	135

5.2.6.2 Modelos empíricos para determinação da fração de gelo	136
5.2.7 Condutividade Térmica.....	137
5.2.7.1 Determinação experimental.....	137
5.2.7.2 Modelos empíricos para determinação da condutividade térmica	139
5.2.8 Ajuste de Equações Empíricas.....	140
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	141
5.3.1 Caracterização do Extrato de Café	141
5.3.2 Densidade: Dados Experimentais e Modelos Empíricos	142
5.3.3 Calor Específico: Dados Experimentais e Modelos Empíricos	144
5.3.4 Entalpia: Dados Experimentais e Modelos Empíricos	148
5.3.5 Fração de Gelo: Dados Experimentais e Modelos Empíricos	151
5.3.6 Condutividade Térmica: Dados Experimentais e Modelos Empíricos ...	154
5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	158
CONCLUSÃO	159
TRABALHOS FUTUROS.....	161
PRODUÇÕES VINCULADAS.....	162
REFERÊNCIAS.....	163

INTRODUÇÃO

O Brasil é líder global na produção e exportação de café. O produto ocupa a posição de segunda maior *commoditie* mundial, atrás apenas do petróleo (ABICS, 2019). Na cadeia cafeicultora, a indústria de café solúvel é o destino de cerca de 50 % do grão verde produzido no mundo e a principal geradora de receita, uma vez que o produto final possui alto valor agregado (BENINCÁ et al., 2016; ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012). Apesar das projeções de crescimento e sua importância no mercado global, pouco se tem investido na concepção de rotas inovadoras, com o objetivo de tornar a indústria de café solúvel mais competitiva em termos de custos operacionais e de qualidade do produto final. Propostas de novas abordagens para a etapa de secagem são a maneira mais efetiva para otimizar o processamento de café solúvel, visto que essa é a etapa mais importante do ponto de vista energético (operação de maior consumo da planta) e tecnológico (o método utilizado define o nível de qualidade e o custo do produto) na produção desse produto. As indústrias de café solúvel convencionalmente empregam a secagem por atomização (*spray-drying*) ou a liofilização. A atomização é mais econômica, mas as altas temperaturas usadas degradam compostos de impacto para o sabor e aroma do café. Por outro lado, a secagem por liofilização custa até oito vezes mais e é caracterizada por taxas lentas e longos períodos de secagem. No entanto, gera produtos de qualidade significativamente superior, em função do processo ocorrer a baixas temperaturas e sob condição de vácuo (CLARKE; MACRAE, 1987; RATTI, 2001; ISHWARYA; ANANDHARAMAKRISHNAN, 2015).

A liofilização é dividida em três etapas: congelamento do produto, sublimação do gelo formado e dessorção da água ligada. A sublimação consome quase metade da energia destinada para esse processo e uma forma de otimizar essa operação é controlando a estrutura formada na etapa de congelamento, uma vez que o espaço ocupado pelos cristais de gelo se torna a principal passagem para o transporte de vapor durante a sublimação (HUANG et al., 2009; RATTI, 2001). Em um ciclo típico, a etapa de congelamento é realizada por contato com superfícies frias ou submetendo o produto a uma corrente de ar frio. Entretanto, para esses métodos a formação de uma

estrutura congelada com cristais de gelo grandes, contínuos e altamente conectados, capaz de proporcionar o aumento das taxas de secagem, somente pode ser alcançada utilizando congelamento lento ou manipulando a temperatura de nucleação (CEBALLOS; GIRALDO; ORREGO, 2012; ELIA; BARRESI, 1998; HOTTOT; VESSOT; ANDRIEU, 2007; KASPER; FRIESS, 2011; KOCHS et al., 1991; KHUSNATDINOV; PETRENKO, 1996; KONSTANTINIDIS et al., 2011; KRAMER; SENNHENN; LEE, 2002). Neste cenário, o estudo e aplicação de tecnologias alternativas de congelamento, capazes de aumentar as taxas de transferência de calor e massa durante a liofilização são de grande interesse para a indústria de alimentos, especialmente para a processadora de café solúvel. Dentre as novas tecnologias, o congelamento a vácuo desponta como uma alternativa capaz de reduzir consideravelmente o tempo de processo e ainda formar uma matriz congelada de estrutura extremamente porosa devido à geração de vapor no interior do produto (GHIO; BARRESI; ROVERO, 2000).

O congelamento a vácuo baseia-se na remoção do calor do produto por meio da evaporação da sua água livre e da sublimação do gelo formado quando esse é submetido a baixas pressões em uma câmara de vácuo (CHENG; LIN, 2007; COGNÉ et al., 2013; SATOH; FUSHINOBU; HASHIMOTO, 2002). Uma característica inerente do congelamento a vácuo é a elevada perda de massa durante o processo (em virtude da evaporação/sublimação da água/gelo), fator que pode ser vantajoso quando se deseja remover água de uma solução diluída, como o extrato de café. Além disso, quando utilizado no congelamento de produtos que serão liofilizados, esse método permite a utilização de apenas um equipamento para duas operações (congelamento e secagem) (GHIO; BARRESI; ROVERO, 2000). Assim, a avaliação de um processo integrado de congelamento a vácuo e secagem por liofilização de extrato de café é o objetivo central deste trabalho.

Um aspecto fundamental a ser considerado na validação de rotas alternativas para o processamento de produtos desidratados, como o café solúvel, é a caracterização do produto final quanto às propriedades de qualidade (cor, densidade e reidratação) e de estabilidade (CANO-CHAUCA et al., 2005; CAPARINO et al., 2012; CASTOLDI et al., 2015; GOULA et al., 2008;

HOGKAMP; SCHUBERT, 2003). Além disso, no caso do café solúvel, a utilização de processos que ocorrem a baixas temperaturas (como a liofilização) é preferível, devido à importância do perfil aromático no consumo dessa bebida (BENINCÁ et al., 2016; ISHWARYA; ANANDHARAMAKRISHNAN, 2015; PETERSEN; LORENTZEN; FLINK, 1973; SAGARA et al., 2005; THIJSEN, 1971). Diante disso, este estudo se concentra em melhorar o desempenho do processo de liofilização de extrato de café proporcionando redução no tempo de processo, porém com o cuidado em manter a qualidade do produto final similar ao obtido pelo processo de liofilização convencional.

Uma forma de analisar o desempenho de processos é utilizando a modelagem matemática como ferramenta para descrever os fenômenos envolvidos, bem como otimizar parâmetros de processo. O processo de congelamento a vácuo envolve transferência simultânea de calor e massa com mudança de fase e, como consequência, as propriedades termofísicas do alimento não podem ser consideradas constantes (COGNÉ et al., 2013). Assim, disponibilizar esses dados em uma ampla faixa de temperatura (incluindo a faixa de temperatura de congelamento) e em função do conteúdo de umidade é imprescindível para a modelagem matemática, simulação e dimensionamento de equipamentos para o processo de congelamento a vácuo.

Desse modo, este trabalho se subdivide em cinco partes principais: a primeira (Capítulo 1) apresenta o *Estado da Arte* que sustenta este trabalho, abordando os principais tópicos referentes ao café solúvel e ao congelamento a vácuo de alimentos. No Capítulo 2 é avaliado o efeito de diferentes variáveis de processo (concentração, espessura de camada de amostra, taxa de queda de pressão e temperatura inicial da amostra) na cinética de congelamento a vácuo de extrato de café, e inclui a análise das taxas de congelamento, perda de massa e morfologia do produto em comparação com métodos convencionais de congelamento. No Capítulo 3 é apresentado um estudo detalhado do efeito do congelamento a vácuo na cinética de secagem por liofilização de extrato de café e na retenção de compostos voláteis. O Capítulo 4 apresenta a caracterização do café solúvel obtido pelo processo de congelamento a vácuo integrado à liofilização, além da sua comparação com o produto obtido a partir

do processo convencional (usando o congelamento por contato em superfície fria) e com os produtos disponíveis no mercado (café solúvel atomizado e liofilizado). Na última parte do trabalho (Capítulo 5) são apresentados os resultados das propriedades termofísicas (calor específico, entalpia e condutividade térmica) do extrato de café com diferentes concentrações na faixa de temperatura de 20 a -40 °C, bem como a validação de diversos modelos empíricos para essas propriedades.

OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo central deste trabalho foi avaliar o método de congelamento a vácuo como alternativa para a etapa inicial do processo de liofilização de extrato de café.

Os objetivos específicos foram:

- Montar um dispositivo experimental para o estudo do congelamento a vácuo e da liofilização;
- Avaliar a influência da concentração inicial, da espessura inicial da camada e da temperatura inicial de extrato de café, bem como da taxa de redução de pressão, na cinética de congelamento a vácuo;
- Comparar o congelamento a vácuo com os métodos convencionais de congelamento por ar frio e por contato indireto com superfície fria, em relação à cinética de congelamento, taxa de congelamento, perda de massa e morfologia da matriz congelada;
- Analisar a influência do congelamento a vácuo de extrato de café na cinética de secagem por liofilização comparativamente com a cinética obtida empregando o congelamento convencional por contato indireto em superfície fria;
- Avaliar o efeito da concentração inicial, da espessura inicial da camada e da temperatura inicial do extrato de café congelado utilizando o método a vácuo nas taxas de secagem por liofilização;

- Comparar o impacto do congelamento a vácuo e do congelamento convencional por contato indireto com superfície fria na retenção de compostos voláteis responsáveis pelo aroma e no teor de cafeína do café liofilizado;
- Caracterizar e comparar o café solúvel liofilizado obtido utilizando diferentes métodos de congelamento na etapa inicial (a vácuo e por contato indireto em superfície fria) e o produto comercial produzido por liofilização e atomização, quanto à cor, porosidade, morfologia, higroscopicidade, solubilidade, tempo de dispersão, estabilidade e reidratação;
- Determinar as propriedades físicas (densidade) e termofísicas (calor específico, entalpia e condutividade térmica) do extrato de café com diferentes teores de sólidos na faixa de temperatura de 20 a -40 °C;
- Avaliar e validar modelos empíricos para as propriedades físicas e termofísicas de extrato de café com diferentes teores de sólidos em função da temperatura.

DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO

AVALIAÇÃO DO CONGELAMENTO A VÁCUO COMO ALTERNATIVA PARA A ETAPA INICIAL DA LIOFILIZAÇÃO DE EXTRATO DE CAFÉ

Motivação

- Ausência de estudos sobre o impacto do congelamento a vácuo utilizado na etapa inicial da liofilização de soluções aromáticas;
- Aumentar as taxas de secagem por liofilização;
- Validar uma nova rota para obtenção de café solúvel com nível de qualidade igual ou superior ao café liofilizado comercial.

O que já foi feito?

Estudos da aplicação do processo de congelamento a vácuo para alimentos são escassos na literatura. Cogné et al. (2013) avaliaram o efeito da pressão final da câmara, temperatura inicial e diâmetro de uma gota de purê de cenoura na cinética de congelamento a vácuo. Entretanto, os autores não investigaram o efeito da concentração da solução e da taxa de queda de pressão na cinética de congelamento a vácuo. Ghio, Barresi e Rovero (2000) desenvolvem uma análise comparativa da cinética de secagem por liofilização de diversas frutas e vegetais utilizando o congelamento a vácuo e o congelamento por contato em superfície fria na etapa inicial. No entanto, nenhuma análise morfológica foi realizada para verificar o efeito de cada método de congelamento na microestrutura do produto desidratado.

Hipóteses

- A concentração, espessura de camada e temperatura inicial do extrato de café afetam a cinética de congelamento a vácuo.
- O processo de congelamento a vácuo integrado à liofilização reduz o tempo de secagem em comparação com o processo convencional.
- O congelamento a vácuo afeta a retenção de compostos voláteis.
- A microestrutura da matriz congelada a vácuo influencia nas taxas de secagem por liofilização.
- O processo de congelamento a vácuo integrado à liofilização produz café solúvel com nível de qualidade similar ao liofilizado convencionalmente.

Respostas

↓

Capítulo 2
Avaliação do congelamento

↓

Capítulo 3
Efeito na cinética de liofilização

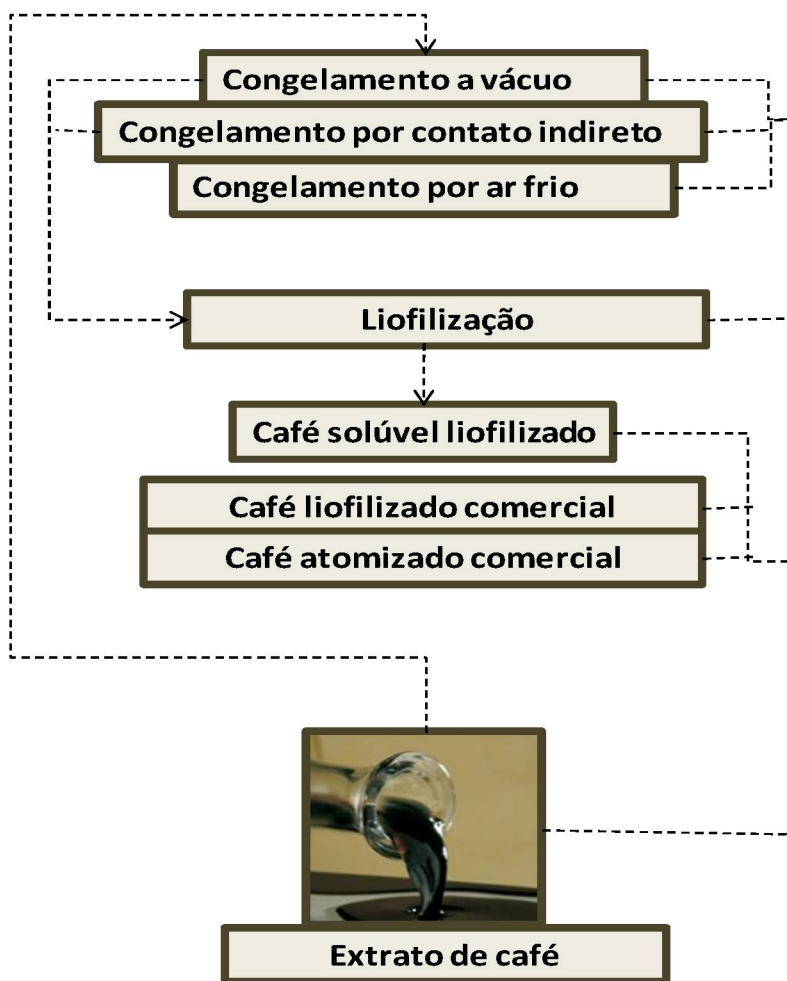
↓

Capítulo 4
Caracterização do café solúvel

↓

Capítulo 5
Propriedades termofísicas

ESTRUTURA DO TRABALHO



Food and Bioprocess Technology
(2019). DOI: 10.1007/s11947-019-02314-x

- ✓ Cinética de congelamento
- ✓ Taxa de congelamento
- ✓ Perda de massa
- ✓ Morfologia
- ✓ Temperatura de congelamento

Capítulo 2

Influência de diferentes variáveis de processo no congelamento a vácuo de extrato de café

- ✓ Cinética de secagem
- ✓ Taxa de secagem
- ✓ Retenção de compostos voláteis

Capítulo 3

Efeito do congelamento a vácuo no transporte de massa durante a liofilização de extrato de café

- ✓ Morfologia
- ✓ Cor
- ✓ Densidade aparente
- ✓ Porosidade
- ✓ Higroscopicidade
- ✓ Tempo de dispersão
- ✓ Solubilidade
- ✓ Isotermas de sorção

Capítulo 4

Caracterização do café solúvel obtido pelo processo integrado de congelamento a vácuo e liofilização

- ✓ Calor específico
- ✓ Entalpia
- ✓ Condutividade térmica
- ✓ Densidade

Capítulo 5

Influência da concentração e da temperatura nas propriedades físicas e termofísicas de extrato de café

CAPÍTULO 1 - REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo foi dividido em tópicos. No primeiro tópico, apresenta-se uma revisão sobre café solúvel, assim como as etapas envolvidas no seu processamento e o consumo energético envolvido na sua produção. O segundo tópico aborda as características do processo de secagem de extrato de café com foco no método de liofilização e o efeito da etapa de congelamento nas taxas de secagem. Finalizando este capítulo, é apresentada uma revisão do processo de congelamento a vácuo, suas aplicações, vantagens e desvantagens, bem como o efeito desse método de congelamento na cinética de secagem por liofilização.

1.1 CAFÉ SOLÚVEL

O café tem grande importância no mercado mundial e, além de ser a segunda bebida mais consumida (perde apenas para água), é o produto alimentício mais comercializado (CHU, 2012; ABIC, 2019). O segmento produtivo do café envolve cerca de vinte e cinco milhões de agricultores e trabalhadores em mais de cinquenta países ao redor do mundo. Além disso, o café ocupa a vice-liderança entre as principais *commodities* da economia mundial, atrás apenas do petróleo (ABICS, 2019).

As duas espécies de café economicamente mais importantes são a *Coffea arabica* e a *Coffea canephora*, também conhecidas como café arábica e robusta, respectivamente. As características físico-químicas dessas espécies são diferentes, resultando em bebidas de características sensoriais distintas. Os produtos da espécie arábica são de qualidade superior, com maior aceitação em todos os mercados, e corresponde a aproximadamente 70 % do total da produção mundial de café (BANDEIRA et al., 2009; MUSSATTO et al., 2011).

O Brasil é o maior produtor e exportador de café do mundo (em grãos e café solúvel). A produção nacional é responsável por 33,6 % do mercado global dessa *commoditie*, que representa 5,5 % das exportações do agronegócio no país (ABIC, 2019). No segmento cafeicultor, a indústria de café solúvel é a

principal geradora de receita devido à exportação de produtos com maior valor agregado (ABICS, 2019). O café solúvel ou extrato de café desidratado é o produto resultante da desidratação do extrato aquoso de café (*Coffea arabica* e outras espécies do gênero *Coffea*) (BRASIL, 1978). A TABELA 1.1 apresenta os principais indicadores do segmento de café solúvel no Brasil.

TABELA 1.1 – PRINCIPAIS INDICADORES DO SEGMENTO DE CAFÉ SOLÚVEL NO BRASIL

Indicador	Ano 2015	Proporção em relação ao mercado cafeicultor (%)
Processamento (milhões de sacas)	4,6	10,6
Exportação (milhões de sacas)	3,6	9,9
Consumo interno (milhões de sacas)	1	4,9
Receita cambial (milhões de US\$)	593	9,6

FONTE:ABICS (2019).

A demanda por café solúvel tem aumentado significativamente em relação ao café torrado em pó (ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012; RAMALAKSHMI et al., 2009). Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel (ABICS, 2019), em 2015 cerca de 52 % do consumo mundial de café foi na forma solúvel. O consumo desse produto cresceu 28,9 % de 2005 a 2014, e espera-se um crescimento anual de 6 % nos próximos dez anos. No entanto, a liderança da indústria nacional está ameaçada devido à falta de investimento do setor em novas rotas de produção, que possibilitem que o produto nacional continue competitivo no mercado mundial. Portanto, é necessário melhorar a qualidade e reduzir os custos envolvidos na fabricação do café solúvel. Para tal, é preciso buscar novas tecnologias que levem a processos mais eficientes (ORTIZ; BENINCÁ; ZANOELO, 2015).

1.1.1 Etapas do Processamento de Café Solúvel

O café solúvel é processado a partir de café torrado e moído e água potável. O produto resultante, um extrato reconstituído, apresenta composição que reproduz exatamente a bebida de café comum. Não são toleradas quaisquer adições de conservadores ou outros aditivos (BRASIL, 1978).

As espécies arábica e robusta são utilizadas na produção de café solúvel para formação dos *blends* (mistura de variedades de café para obtenção de um produto específico) na proporção média de 4:1 de robusta em

relação à arabica (RELVAS; PINTO; MONTEIRO, 1997; ABICS, 2019). O café arabica confere aroma intenso e variação de sabores refinados à bebida. Apesar de resultar em rendimentos menores na extração, esta espécie pode atingir um preço mais alto devido à maior aceitabilidade dos consumidores e da conseqüente maior demanda. O café robusta resulta em uma bebida de sabor neutro devido sua baixa acidez, afetando negativamente o preço do produto. Porém, o rendimento de extração dessa espécie é mais alto em virtude do maior teor de sólidos solúveis. Com isso, ele é bastante utilizado nos *blends* com o arabica, visando reduzir o custo do produto final (BANDEIRA et al., 2009).

Os grãos de café contêm uma mistura complexa de cerca de 700 a 1200 voláteis pertencentes a famílias químicas diferentes (CHEIDIG; ZERNY; CHIEBERLE, 2007). Entretanto, cerca de 40 a 100 (por exemplo: 2-etil-3,5-dimetilpirazina, 2,3-dietil-5-metilpirazina, guaiacol, 4-etilguaiacol, 4-vinilguaiacol) determinam a intensidade do aroma característico (CZERNY; GROSCH, 2000; BENINCÁ et al., 2016).

Durante o processamento do café solúvel, ocorrem transformações e perdas aromáticas, alterando qualitativamente e quantitativamente a fração de compostos voláteis. Algumas dessas transformações exercem impacto negativo sobre o sabor e aroma do café solúvel quando comparado com o café torrado e moído (FLAMENT, 2002).

O processamento de café solúvel inicia-se com a torrefação dos grãos verdes. Nesta etapa, o café verde entra no torrador em média com 13 % de umidade e sai com 5 %. Na primeira fase da torrefação, a água é removida a uma temperatura de 180 °C e o grão verde torna-se marrom-palha. A formação da cor ocorre na segunda fase, chamada de pirólise, realizada a temperaturas superiores a 300 °C. Nesta fase, o sabor e aroma se desenvolvem, além de ocorrer a emissão de uma fumaça oleosa e a dilatação do grão. Quando a cor desejada é alcançada, o grão torrado é resfriado para interrupção imediata da pirólise. O processo de torrefação leva de 9 a 13 minutos, dependendo da temperatura e do tipo de café desejado (SCHMIDT; MIGLIORANZA; PRUDÊNCIO, 2008; VIGNOLI et al., 2011; BOAS et al., 2001).

Os grãos de café torrados são enviados para granulação, onde serão fragmentados com granulometria uniforme. Essa etapa auxilia a posterior extração sólido-líquido com o aumento da área de contato. A extração é feita em um sistema de percoladores contínuos onde os grãos do café e o solvente (água potável) são misturados sob condições controladas de temperatura e pressão, o que promove um enriquecimento de sólidos solúveis no solvente (CHU, 2012). As colunas podem ser operadas com fluxo ascendente e descendente, uma vez que a obstrução das tubulações é frequente (a inversão de fluxo é utilizada para desentupimento). O produto obtido na extração é denominado extrato bruto e possui aproximadamente 20 °Brix (CAMPBELL-PLATT, 2011; MUSSATO et al., 2011).

A borra de café é o principal resíduo do processamento de café solúvel. Após a extração, a borra é expulsa das colunas por arraste com vapor a alta pressão. Esse resíduo geralmente é utilizado como combustível, compondo parte da carga térmica da caldeira, ou ainda de forma alternativa empregada na extração de óleos e produção de biodiesel (SILVA et al., 1998; KONDAMUDI; MOHAPATRA; MISRA, 2008; KWON; YE; JEON, 2013; JENKINS et al., 2014).

Na etapa de concentração, parte da água do extrato bruto é removida, promovendo o aumento da fração de sólidos solúveis de aproximadamente 20 para 40 °Brix. Dependendo do tipo de café produzido, podem ser utilizados diferentes equipamentos para tal operação: i) evaporadores de múltiplos efeitos; ii) concentrador termo-centrífugo; iii) crio-concentrador; e iv) evaporador a placas (MUSSATO et al., 2011; CAMPBELL-PLATT, 2011). Para a produção de café solúvel liofilizado, essa etapa é geralmente realizada utilizando a crio-concentração em blocos (MORENO et al., 2014), que consiste em três etapas: congelamento, descongelamento e separação da fração líquida concentrada por gravidade ou vácuo (MORENO et al., 2013, 2014)

A secagem do extrato concentrado é realizada por atomização ou liofilização, resultando em produtos distintos quanto à qualidade. O método por atomização se caracteriza como mais econômico e resulta no café solúvel atomizado. A liofilização gera um produto com qualidade superior e maior valor agregado, o café solúvel liofilizado (ISHWARYA; ANANDHARAMAKRISHNAN,

2015). A TABELA 1.2 exibe a proporção de produtos exportados por classificação de solúvel.

TABELA 1.2 – PRODUTOS EXPORTADOS POR CLASSIFICAÇÃO DE SOLÚVEL

Classificação	Quantidade (ton)	Proporção (%)
<i>Atomizado</i>	64.235	80
<i>Liofilizado</i>	14.055	18
Outros	2.196	2

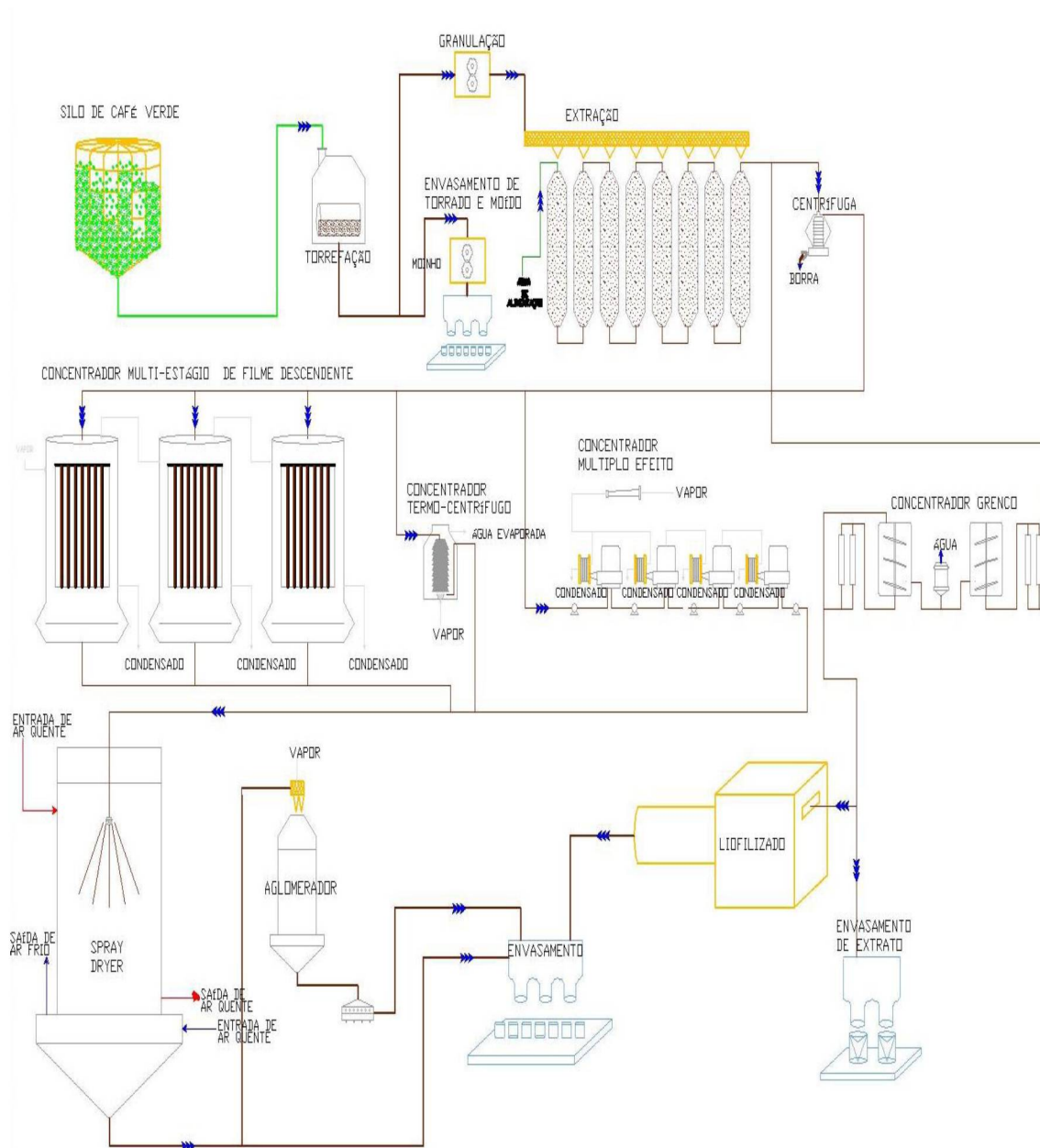
FONTE: ABICS (2019).

Na secagem por atomização, o extrato concentrado é atomizado em forma de gotículas no topo de uma torre de secagem ao mesmo tempo em que é submetido a uma corrente de ar quente (~200 °C), provocando a evaporação instantânea da água. O café solúvel atomizado coletado na base da torre apresenta forma de microesferas e pode ser submetido a uma etapa adicional de aglomeração para produção de café solúvel granulado. As microesferas se aglomeram com vapor de água à medida que são simultaneamente atomizadas (CHU, 2012; CAMPBELL-PLATT, 2011).

Na secagem por liofilização, o extrato é geralmente congelado ao entrar em contato com um fluxo de ar a baixas temperaturas (~-50 °C), formando uma placa congelada maciça. Em seguida, a placa é triturada, formando grânulos uniformes. Eles são dispostos em bandejas e inseridos em uma câmara de vácuo (~40 Pa), onde a água será removida majoritariamente por sublimação (IBARZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 2003; MUJUMDAR, 2014).

O fluxograma de uma planta de processamento de café solúvel é apresentado na FIGURA 1.1. Uma indústria típica desse segmento gera quatro produtos de diferentes características: café torrado em pó, café solúvel granulado, café solúvel atomizado e café solúvel liofilizado.

FIGURA 1.1 – FLUXOGRAMA DO PROCESSAMENTO DE CAFÉ SOLÚVEL



FONTE: A autora (2019).

1.1.2 Consumo Energético de uma Planta de Café Solúvel

Quando comparado com vários produtos que fazem parte da cadeia produtiva do segmento de alimentos e bebidas, o café solúvel é líder no consumo específico de energia (CEE) (SINGH, 1986; MAROULIS; SARAVACOS, 2007). O CEE é um importante *benchmarking* que descreve o consumo energético com base no volume de produção, e fornece uma

referência na comparação entre diferentes instalações de processamento (FREEMAN; NIEFER; ROOP, 1997; WALKER et al., 2014).

A literatura aponta para um CEE que varia de 38 a 60 MJ/kg de café solúvel atomizado (SINGH, 1986; OKADA et al., 1980; HUMBERT et al., 2009). O alto índice do CEE revela que o processamento envolve várias operações de intenso uso de energia, como torrefação, extração, concentração e secagem (MAROULIS; SARAVACOS, 2007). A operação de secagem por atomização consome 21,1 MJ/kg, e é apontada como principal responsável pelo alto CEE, seguida da extração (8,5 MJ/kg), concentração (7,45 MJ/kg) e torrefação (3,3 MJ/kg) (OKADA et al., 1980). Fontes de energia térmica respondem por 95 % do consumo, e desse total 55 % é perdido durante o processo (OKADA et al., 1980; SINGH, 1986), fato que explica a grande variação de CEE encontrada.

Dados do CEE para o processamento de café solúvel liofilizado não estão disponíveis na literatura. No entanto, é consenso que a secagem por liofilização é um método de alto custo, caracterizado por taxas lentas e longos períodos de secagem, quando comparado com o método por atomização (MAFART, 1991; HUANG et al., 2009; MUJUMDAR, 2014). Avaliações energéticas conduzidas em sistemas de secagem por liofilização apontam para a etapa de sublimação como maior ponto de consumo, seguida pelas operações de bombeamento (vácuo) e condensação (LIU et al., 2008; HUANG et al., 2009; RATTI, 2001). Portanto, as propostas de melhoria para este método de secagem devem ser destinadas prioritariamente à etapa de sublimação. Para tal, é necessário que na etapa de congelamento seja formada uma estrutura porosa capaz de aumentar as taxas de transferência de calor e massa e com isso reduzir o tempo de secagem (RATTI, 2001).

1.2 SECAGEM DO EXTRATO DE CAFÉ

Durante a operação de secagem, é importante conhecer os mecanismos relacionados com o transporte de água do interior para a superfície do alimento. Nos processos convencionais, esses mecanismos envolvem forças capilares devido às tensões superficiais, difusão de água devido a gradientes de concentração, difusão de vapor devido a gradientes de

pressão de vapor, escoamento de líquido devido à rugosidade das paredes, e ainda vaporização ou condensação devido a gradientes de temperatura no interior do produto (IBARZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 2003). A secagem pode ser um processo relativamente lento e de alto consumo energético. Portanto, o conhecimento dos fatores que afetam a velocidade de secagem é essencial para concepção de um sistema que opera em condições ótimas (BERK, 2009).

Como mencionado anteriormente, a secagem do extrato de café a um teor de umidade de cerca de 5 % é comercialmente realizada através de dois métodos: (i) atomização, com remoção da água por evaporação ao ser submetido a uma corrente de ar quente e (ii) liofilização, em que o extrato é primeiro congelado e o gelo sublimado sob vácuo com aplicação controlada de calor (CHU, 2012; ISHWARYA; ANANDHARAMAKRISHNAN; 2015).

O processo para obtenção de café solúvel liofilizado ocorre a baixas temperaturas (-40 a -50 °C) e pressão (30 a 40 Pa), utilizadas para evitar a perda de sabor e aroma e a evolução de reações indesejáveis (SUWELACK; KUNKE, 2002). A secagem por liofilização do extrato de café requer um tempo de secagem longo, que varia de 8 a 16 h. A cinética desse processo é determinada pelo transporte interno de calor do material desidratado, umidade sublimada na forma de vapor na frente de sublimação, transporte de vapor a partir da frente sublimação através da camada seca e na interface sólido-vapor dos poros da camada seca, bem como difusão de Knudsen. A taxa de secagem e a estrutura formada no congelamento da solução são críticos no decorrer da liofilização, pois afetam a taxa de secagem e a qualidade do produto final (LICHTFIELD; LIAPIS, 1979; LIAPIS, BRUTINI, 1994; LIAPIS, SADIKOGLU; 1997).

Se a água está no estado puro, a liofilização deve ocorrer em temperatura e pressão abaixo de 0 °C e 0,6 kPa, respectivamente (MUJUMDAR, 2014). Durante a liofilização, distinguem-se duas fases: a secagem primária em que ocorre a sublimação do gelo e a secundária em que ocorre a dessorção da água ligada (MUJUMDAR, 2014; BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2005; IBARZ, BARBOSA-CÁNOVAS, 2003). A transferência de massa ocorre majoritariamente por migração de vapor através da camada seca sob a

ação de uma diferença de pressão de vapor (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2005).

Durante a secagem primária forma-se uma interface de sublimação entre a camada seca e a camada congelada da amostra que avança progressivamente. A sublimação da água congelada origina espaços vazios no interior da matriz alimentícia que antes eram ocupados pelo gelo, tornando o alimento poroso. A distribuição e o tamanho dos poros, bem como a rede de conexão entre eles na camada seca que está sendo formada, dependem do tamanho e da homogeneidade dos cristais de gelo formados durante a etapa de congelamento. Na etapa de sublimação ocorre a remoção da maior parte da água do produto (entre 75 e 90 %) (MUJUMDAR, 2014; BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2005; IBARZ, BARBOSA-CÁNOVAS, 2003). O final da secagem primária é marcado pelo aumento de temperatura do produto em valor próximo ao ambiente. Dessa forma, a segunda fase inicia quando não há mais gelo no produto, mas a matriz ainda não atingiu as especificações de umidade final. O calor necessário para retirar a água ligada é maior que o calor de sublimação e com isso a velocidade de secagem cai drasticamente. O vapor de água é removido da matriz sólida por diferentes caminhos: canais abertos na estrutura e através dos poros formados na zona seca (MUJUMDAR, 2014; BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2005; IBARZ, BARBOSA-CÁNOVAS, 2003).

Diante da importância do café solúvel no mercado global e das projeções de aumento de consumo, novos métodos de secagem têm sido testados para obtenção de café solúvel com características superiores do que aquele obtido através dos métodos convencionais. Ishwarya e Anandharamakrishnan (2015) avaliaram a utilização do método *spray-freeze-drying* (SFD) para produção de café solúvel, e compararam o novo método com os convencionais (atomização e liofilização). O café produzido pelo método SFD apresentou melhor retenção de compostos aromáticos de baixo ponto de ebulição característicos do café, que foram perdidos durante os estágios iniciais da liofilização e atomização. Os autores também verificaram que o SFD apresenta vantagem em termos da aplicação final do produto, isto é, solubilidade instantânea além de boas características de fluxo e alta densidade aparente que podem conferir economia na embalagem e transporte. Parisotto

et al. (2014) propuseram a utilização da técnica de *refractance window* (RW) para obtenção de café solúvel e compararam como alternativa à atomização e à liofilização. Com o emprego do novo método, os autores obtiveram um pó mais escuro, que pode ser caracterizado como um novo produto. O tempo para a completa imersão das partículas de pó obtido para o RW foi até quatro vezes menor do que os obtidos por meio dos métodos convencionais.

1.2.1 Influência do Congelamento no Processo de Secagem por Liofilização

Para reduzir o tempo de secagem, Kochs et al. (1991) recomendaram que durante o secagem primária os cristais de gelo devem ser grandes, uma vez que o espaço ocupado por eles se torna a principal passagem para o transporte de vapor. No segundo estágio de secagem, onde o objetivo é aumentar a área superficial dos poros, é desejável que os cristais formados sejam pequenos. Com isso, Hottot, Vessot e Andrieu (2005) destacaram que um tamanho ótimo de cristais deve ser alcançado para formação dos poros, de forma a contribuir com a eficiência do primeiro e do segundo estágios da secagem por liofilização.

Hottot, Vessot e Andrieu (2007) apontam três fatores interdependentes controlando o processo de congelamento: a taxa, o grau de super-resfriamento e a temperatura de nucleação. Searles, Carpenter e Randolph (2001) salientaram que a temperatura de nucleação fixa a morfologia do material congelado (cristais e estrutura de fase congelada) e está fortemente relacionada com as velocidades de secagem primária da liofilização.

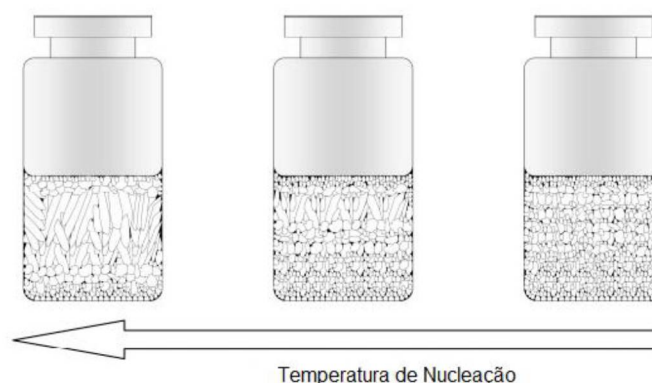
A influência do processo de congelamento na transferência de massa durante a etapa de sublimação da liofilização foi avaliada por vários autores (PIKAL et al., 1983; NAKAMURA; KUMAGAI; YANO, 1986; KOCHS et al., 1991). Kochs et al. (1991) relataram variação nas características de transferência de massa como resultado de diferenças locais de porosidade na matriz. Segundo os autores, o espaçamento entre os cristais de gelo e o gradiente de temperatura e velocidade de crescimento da interface gelo-água variam durante o congelamento e, com isso, a porosidade também muda com a posição afetando o transporte de vapor local.

Kochs et al. (1993) observaram que durante o congelamento são formadas regiões de gelo puro e de solução concentrada que geram diferenças de até 425 % nos coeficientes de transporte de vapor entre essas regiões. Os autores também definiram uma relação linear decrescente entre a taxa de congelamento e o tempo de secagem. Isso ocorre porque a redução na taxa de congelamento gera uma estrutura com cristais grandes espaçados que favorecem o transporte de vapor.

Pardo, Suess e Niranjana (2002) investigaram a relação entre o tamanho dos cristais de gelo e a concentração de sólidos durante o congelamento de extrato de café. Os parâmetros que caracterizam a cinética de congelamento, como as taxas de redução de temperatura e de crescimento de gelo, foram determinados experimentalmente e comparados com os valores obtidos pelo modelo de Newmann. Os autores obtiveram um bom ajuste do modelo aos dados experimentais. Também foi observada uma grande variabilidade no tamanho médio dos cristais, tendendo a uma diminuição de tamanho e de dispersão dos mesmos à medida que a concentração de sólidos aumenta.

Um modelo matemático que simula os perfis de temperatura durante o processo de congelamento foi desenvolvido por Nakagawa et al. (2007). Os autores confirmaram que o coeficiente de transporte de vapor durante a liofilização é fortemente dependente de parâmetros morfológicos da fase congelada e, conseqüentemente, da temperatura de nucleação. É nessa temperatura que a morfologia de fase congelada é definida (FIGURA 1.2) (NAKAGAWA et al., 2010; SEARLES; CARPENTER; RANDOLPH, 2001). As simulações da variação da taxa de congelamento revelaram o que era esperado, o aumento das taxas leva à redução da velocidade de secagem primária da liofilização devido à formação de cristais pequenos.

FIGURA 1.2 - MORFOLOGIA DOS CRISTAIS DE GELO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE NUCLEAÇÃO



FONTE: Adaptado de Nakagawa et al. (2007).

Os métodos mais comuns para o controle do congelamento envolvem a manipulação da nucleação. Para tal, diversos estudos reportam a aspersão de líquidos criogênicos (SONNER; MAA; LEE, 2002; WEBB et al., 2003), adição de agentes de nucleação (HOTTOT; VESSOT; ANDRIEU, 2005; CHOUVENC et al., 2004; MORRIS et al., 2004), ultrassom (INADA et al., 2001; LI; SUN, 2002; SUN; LI, 2003; CHOW et al., 2005; HOTTOT; VESSOT; ANDRIEU, 2008; NAKAGAWA et al., 2006) e a aplicação de vácuo (KONSTANTINIDIS et al., 2011; KRAMER; SENNHENN; LEE, 2002). Para o congelamento induzido sob vácuo, a baixa pressão é utilizada para induzir a nucleação e, com isso, controlar a morfologia dos cristais de gelo (KONSTANTINIDIS et al., 2011; KRAMER et al. 2002).

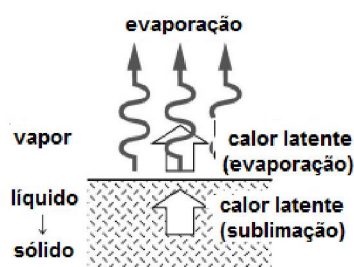
Ghio, Barresi e Rovero (2000) utilizaram o método de congelamento a vácuo para a operação de congelamento de frutas e vegetais. Segundo os autores, como o congelamento a vácuo é um método evaporativo, a ebulição durante a formação da fase congelada contribui para o aumento da porosidade e, como consequência, para o aumento da taxa de desidratação do produto.

1.3 CONGELAMENTO A VÁCUO

O congelamento a vácuo baseia-se na remoção do calor do produto através da evaporação da sua água livre e sublimação do gelo formado, ambos a baixas pressões (CHENG; LIN, 2007; ZHAO et al., 2014). A evaporação inicia quando a pressão em uma câmara hermeticamente fechada é reduzida até

atingir a pressão de saturação à temperatura inicial do produto, conhecido como ponto *flash*. O calor latente necessário para evaporação é fornecido pelo próprio produto que se resfria (MCDONALD; SUN, 2000; FENG et al., 2012; DRUMMOND; ZHENG; SUN, 2014). Quando a pressão na câmara de vácuo é continuamente reduzida a partir do ponto triplo do material, o calor latente para o congelamento é removido através da evaporação da água do próprio produto e/ou sublimação do gelo formado, conforme ilustrado na FIGURA 1.3 (SATO; FUSHINOBU; HASHIMOTO, 2002).

FIGURA 1.3 - PROCESSO DE CONGELAMENTO A VÁCUO

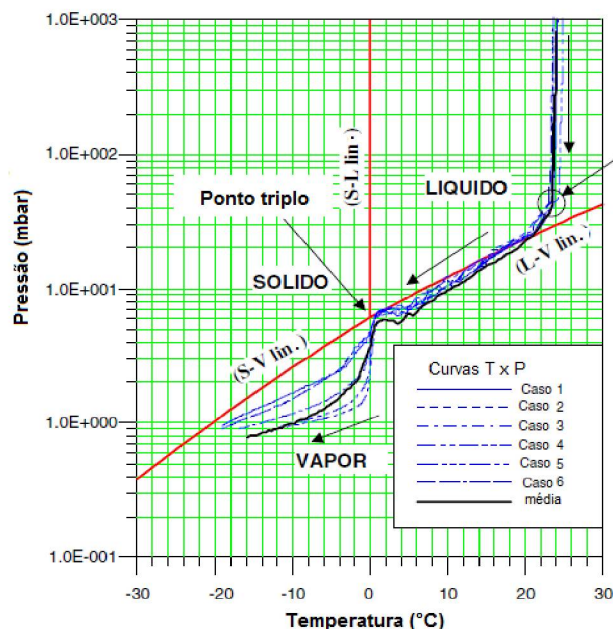


FONTE: Adaptado de Satoh, Fushinobu e Hashimoto (2002).

A FIGURA 1.4 representa o diagrama de fases para o congelamento a vácuo da água pura (CHENG; LIN, 2007). Conforme ilustrado, a bomba de vácuo foi ligada quando a água estava a temperatura ambiente (23 °C). Quando a pressão se aproxima da linha (L-V) e atinge o ponto *flash*, a temperatura começa a diminuir em virtude da evaporação da água (ponto circulado). Até a pressão na câmara de vácuo atingir a pressão correspondente ao ponto triplo (indicado no diagrama), apenas calor sensível é removido (etapa de resfriamento). No ponto triplo, a pressão de vapor do líquido é igual a do cristal de gelo e inicia o processo de cristalização (AKYURT; ZAKI; HABEEBULLAH, 2002). Para água pura, a temperatura mantém-se constante à 0 °C (correspondente a temperatura de congelamento) até todo líquido ser convertido em gelo. Nesse período isotérmico, o calor latente de cristalização liberado (devido à formação dos cristais de gelo) compensa o calor removido (ZHANG; GAO; ZHANG, 2016). O fim desse período é marcado pela redução da temperatura em função da sublimação do gelo formado. A temperatura final pode ser controlada regulando a pressão da câmara (HINDMARSH; RUSSELL;

CHEN, 2004; ZHANG; GAO; ZHANG, 2016; SATOH; FUSHINOBU; HASHIMOTO, 2002).

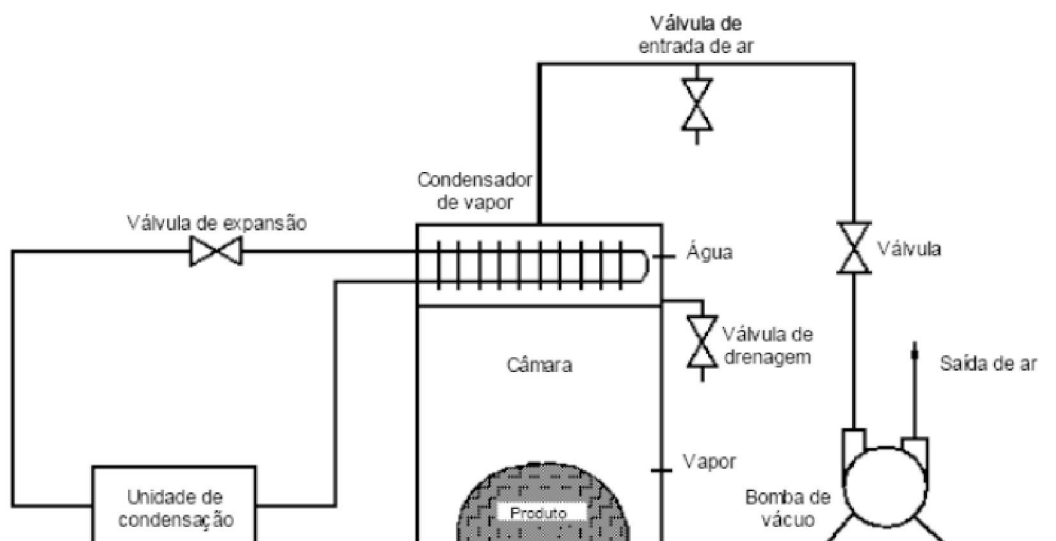
FIGURA 1.4 – COMPORTAMENTO DA ÁGUA DURANTE O CONGELAMENTO A VÁCUO NO DIAGRAMA DE FASES DA ÁGUA



FONTE: Adaptado de Cheng e Lin (2007).

Um sistema típico de congelamento a vácuo (FIGURA 1.5) é formado basicamente por uma câmara de vácuo e um sistema de bombeamento (mesmos componentes que o sistema de liofilização) (MCDONALD; SUN, 2000; SUN; ZHENG, 2006; DRUMMOND; ZHENG; SUN, 2014; ZHANG et al., 2015). O alimento é alocado dentro da câmara de vácuo, a qual deve ser hermeticamente fechada, não permitindo qualquer tipo de vazamento que possa comprometer a eficiência do sistema. O sistema de bombeamento é composto de uma bomba de vácuo e um condensador de vapor. A escolha da bomba deve considerar aspectos econômicos e atender à carga requerida. À medida que ocorre a evaporação da água/sublimação do gelo do alimento, o vapor formado deve ser rapidamente removido para aliviar o sistema de vácuo (devido ao seu elevado volume específico a baixas pressões). Para esse fim, é utilizado um condensador de vapor. De forma geral, altas taxas de bombeamento combinadas com baixas temperaturas de condensação resultam em um menor tempo para atingir a temperatura final (DRUMMOND; ZHENG; SUN, 2014).

FIGURA 1.5 – SISTEMA TÍPICO DE CONGELAMENTO A VÁCUO



FONTE: Adaptado de Wang e Sun (2001).

A perda de massa é inevitável durante o processo de congelamento a vácuo, uma vez que a redução da temperatura é alcançada através da evaporação da água/sublimação do gelo do produto (ZHENG; SUN, 2004). Na TABELA 1.3 são apresentados dados reportados na literatura de perda de massa, tempo de congelamento, pressão e temperatura final durante o congelamento a vácuo de diferentes tipos de alimentos.

TABELA 1.3 – PARÂMETROS OBSERVADOS DURANTE O CONGELAMENTO A VÁCUO

Produto	Umidade (%)	Pressão (kPa)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Perda de massa (%)
Água	100	0,09	-15,9	0,133	21,4
Maçã	85,6	0,006	-21	0,5	33
Damasco	86,3	0,006	-16	1,17	23,8
Pêra	76,8	0,006	-25	0,92	33,2
Ameixa	87,5	0,006	-17	1,3	27,1
Cogumelo	92	0,006	-25	0,38	32,8
Tomate	94,2	0,006	-26	0,43	22,7

FONTE: Ghio, Barresi e Rovero (2000) e Cheng e Lin (2007).

1.3.1 Modelagem Matemática do Processo de Congelamento a Vácuo

Vários autores se dedicaram à modelagem matemática do processo de resfriamento a vácuo e, com isso, existem diversos modelos fenomenológicos disponíveis na literatura capazes de descrever de forma satisfatória a variação

de temperatura e de massa de diversos alimentos durante esse processo (DOSTAL; PETERA, 2004; HE; LI, 2003; JIN; XU, 2006; LIU; HU; LIU, 2014; RINALDI; CHIAVARO; MASSINI, 2014; SONG; LIU; JAGANATHAN, 2016; WANG; SUN, 2002a, 2002b). Por outro lado, existe apenas um modelo disponível na literatura, desenvolvido por Cogné et al. (2013), que descreve a transferência de calor e massa durante o processo de congelamento a vácuo de alimentos.

O congelamento a vácuo envolve transferência simultânea de calor e massa com mudança de fase e, como consequência, a modelagem e os cálculos de simulação para esse processo são mais complexos em comparação com o resfriamento a vácuo, pois deve ser incluído nas equações de transferência de calor e massa o fenômeno de cristalização da água (COGNÉ et al., 2013; SATOH; FUSHINOBU; HASHIMOTO, 2002; SHIN; LEE; JURNG, 2000). Isso implica que as propriedades termofísicas do alimento não podem ser consideradas constantes (COGNÉ et al., 2013), tornando imprescindível o conhecimento dessas propriedades em uma ampla faixa de temperatura (incluindo a faixa de temperatura de congelamento) e em função do conteúdo de umidade, em vista da evaporação de água do produto durante o processo de congelamento a vácuo.

1.3.2 Vantagens e Desvantagens do Processo de Congelamento a Vácuo

A principal vantagem da utilização de baixas pressões para operações de resfriamento/congelamento é o curto período necessário para atingir baixas temperaturas quando comparado com métodos convencionais (DRUMMOND; ZHENG; SUN, 2014; SUN; WANG, 2001). Segundo Sun e Wang (2001), a razão entre as taxas de transferência de calor obtidas no resfriamento convencional por condução e no método evaporativo a vácuo são de até 1:16. A taxa de cristalização ao longo da superfície de uma película de água durante o congelamento a vácuo é de 1 a 10 cm s^{-1} , e o tempo para obtenção de uma fase congelada de 10 cm de diâmetro e 0,5 cm de espessura é de apenas 10 a 15 min (KHUSNATDINOV; PETRENKO, 1996). Para os métodos convencionais, a taxa de congelamento observada em média para água é de

0,04 a 0,07 °C s⁻¹ e o primeiro cristal é observado em 180 s (CHENG; LIN, 2007).

Além das altas taxas de congelamento, a integração do congelamento a vácuo à secagem por liofilização pode agregar economia ao processo. A utilização de apenas um equipamento para as duas operações permite reduzir os custos de manutenção e operação (GHIO; BARRESI; ROVERO, 2000).

Como o congelamento a vácuo é um método evaporativo, a perda de água estará sempre associada ao processo. No caso da maioria dos alimentos, a perda de água está relacionada com a textura do produto e o rendimento do processo, se tornando uma variável crítica. Entretanto, a perda de água durante o congelamento a vácuo do extrato de café poderá reduzir a carga energética da etapa de secagem, tornando-se uma vantagem.

As desvantagens do congelamento a vácuo compreendem a dificuldade de reprodução de uma mesma estrutura formada durante o congelamento, a possível perda de produto devido à intensa ebulição e o custo do sistema de bombeamento. A primeira desvantagem é intrínseca a qualquer método de congelamento em virtude da nucleação ser um fenômeno aleatório, tornando difícil reproduzir a mesma estrutura da fase congelada (KRAMER; SENNHENN; LEE, 2002; CHENG; LIN, 2007; KONSTANTINIDIS et al., 2011).

1.3.3 Aplicações do Congelamento a Vácuo

O resfriamento a vácuo foi extensivamente estudado para aplicação em vários segmentos da indústria de alimentos, como o de produtos cárneos (CHENG; SUN, 2006; DRUMMOND et al., 2015; FENG; SUN, 2014; JIN; ZHU; XU, 2006; MCDONALD; SUN, 2001; SCHMIDT; LAURINDO, 2014; SCHMIDT; LAURINGO; ARAGÃO, 2010; SUN; WANG, 2004; ZHANG; DRUMMOND; SUN, 2013), frutas e vegetais (THOMPSON; SINGH, 2008; SUN, 2000; RENNIE, 2006; TAO; ZHANG; YU, 2007), panificação (LATERNSER, 2009; EVERIGTON, 1993; PRIMO-MARTÍN et al., 2008), pratos prontos (JAMES; BURFOOT; BAILEY, 1987; GREE; DOSTAL; HOUSKA, 1995; ZHANG; SUN, 2006), molhos e sopas (HOUSKA et al., 1996; DIRISIO, 1990; JAMES, 1997). Entretanto, a literatura é bastante limitada quanto à utilização do método de

congelamento a vácuo em operações de congelamento, especialmente na indústria de alimentos. (COGNÉ et al., 2013; GHIO; BARRESI, ROVERO, 2000). A maior parte dos estudos se concentra na investigação da cristalização por atomização de uma gota água em uma câmara de vácuo (ASAOKA et al., 2009; SHIN; LEE; JURNG, 2000; SATOH; FUSHINOBU; HASHIMOTO, 2002; KIM; SHIN; LEE, 2001; ZHAO et al., 2014; ZHANG et al., 2015).

Ghio, Barresi e Rovero (2000) avaliaram o método de congelamento a vácuo para diversas frutas e vegetais. Os autores observaram uma redução de 50 % no tempo de congelamento de uma fatia de maçã (10 x 10 mm) utilizando o método a vácuo em comparação com o congelamento por contato com placas a -45 °C.

Cogné et al. (2013) conduziram a modelagem e simulação numérica da transferência de calor e massa durante o congelamento a vácuo de uma gota de purê de cenoura. O modelo proposto se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais. Os autores concluíram que a cinética de congelamento é governada pelo gradiente de pressão de vapor entre a superfície do alimento e o interior da câmara de vácuo. As simulações apontaram os parâmetros que afetam o processo significativamente: o diâmetro da partícula, a pressão de trabalho e a temperatura inicial do purê.

1.3.4 Integração do Congelamento a Vácuo ao Processo de Liofilização

A velocidade de congelamento bem como o método empregado são de crucial importância para a liofilização, pois a formação e distribuição dos poros na estrutura do material desidratado ocorre através da sublimação dos cristais de gelo. Altas taxas de congelamento proporcionam a formação de cristais de gelo menores, enquanto que taxas mais lentas produzem cristais maiores, os quais são desejáveis na liofilização (etapa de sublimação), pois irão favorecer a transferência de massa e, como consequência, aumentar as taxas de secagem (ELIA; BARRESI, 1998; KOCHS et al., 1991; WANG; CHEN; CHEN, 2012). Entretanto, para os métodos de congelamento convencionais, a formação de cristais de gelo grandes é obtida somente a partir de um processo de congelamento lento. Por outro lado, para o congelamento a vácuo a velocidade

de congelamento é excepcionalmente alta e o tamanho final dos poros é influenciado majoritariamente pela geração de vapor no interior do produto. A perda de massa, apontada como problema nas operações de resfriamento a vácuo, quando analisada sob a ótica do congelamento a vácuo integrado com a secagem por liofilização pode se tornar um fator positivo, gerando mais economia e eficiência ao processo.

O processo de cristalização inicia na temperatura de nucleação durante o super-resfriamento da solução, e compreende a formação dos núcleos e o crescimento desses núcleos à medida que calor latente é removido (IBARZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 2003; BERK, 2009). O crescimento de cristais ocorre por meio de adição de moléculas de água nos núcleos já formados, e a taxa de crescimento depende principalmente da eficiência de remoção de calor (KIANI; SUN, 2011; ZARITZKY, 2011). O grau de super-resfriamento é um fator importante, uma vez que determina o número de núcleos de gelo formados e, portanto, o número e o tamanho dos cristais de gelo da matriz (NAKAGAWA et al., 2007, 2011). Porém, o início da nucleação é um evento estocástico que ocorre durante o intervalo de super-resfriamento que, por sua vez, depende das propriedades da solução e condições de processo (KRAMER; SENNHENN; LEE, 2001; KONSTANTIDINIS et al., 2011). Diante disso, Kramer, Sennhenn e Lee (2001) apresentaram um método chamado congelamento por indução a vácuo, o qual evita o super-resfriamento e permite o controle do crescimento dos cristais de gelo. O mesmo princípio de congelamento por indução a vácuo foi utilizado por Konstantidinis et al. (2011). Entretanto, um *manifold* foi usado para controlar a pressão da câmara com a utilização de um gás inerte. Com isso, foi possível induzir a nucleação na temperatura ótima e ainda controlar o processo de ebulição, permitindo obter uma matriz congelada homogênea.

A utilização do congelamento a vácuo como etapa inicial da secagem por liofilização foi avaliada por Ghio, Barresi e Rovero (2000) para diferentes frutas e vegetais. Esse processo foi comparado com o processo convencional, em que o congelamento é realizado por contato com superfícies frias (ou submetendo o produto a uma corrente de ar frio) em uma câmara separada. Como comentando anteriormente, a velocidade de congelamento foi maior para

o método evaporativo, em relação ao convencional. As maiores taxas de secagem foram obtidas para as amostras submetidas ao congelamento a vácuo, finalizando a secagem em aproximadamente 13 horas. Por outro lado, para as amostras congeladas pelo método convencional foram necessárias cerca de 10 horas adicionais.

Diante do exposto, fica evidenciada a necessidade de estudos focados na avaliação do método de congelamento a vácuo para alimentos que irão ser submetidos a uma etapa posterior de secagem por liofilização.

CAPÍTULO 2 – INFLUÊNCIA DE DIFERENTES VARIÁVEIS DE PROCESSO NO CONGELAMENTO A VÁCUO DE EXTRATO DE CAFÉ

Neste capítulo são apresentados os resultados da avaliação do congelamento a vácuo (CV) como alternativa aos métodos de congelamento por ar frio (AF) e por contato com superfície fria (CC) convencionalmente utilizados na etapa inicial do processo de secagem por liofilização de extrato de café. Para tal, foi avaliado o efeito das seguintes variáveis de processo na cinética de CV de extrato de café: concentração inicial (10 a 40 °Brix), espessura inicial de camada de extrato (4 e 6 mm), taxa de queda de pressão (0,57 e 0,37 kPa s⁻¹) e temperatura inicial do extrato (20 e 0 °C). Os resultados mostraram que o CV pode reduzir consideravelmente o tempo de congelamento comparativamente com AF e CC, proporcionando elevada perda de massa e a formação de uma matriz congelada extremamente porosa que poderá aumentar as taxas de transferência de massa durante as etapas subsequentes da liofilização. Desta forma, o CV apresenta-se como uma alternativa interessante para o congelamento de produtos que serão liofilizados. Os resultados deste estudo originaram uma publicação intitulada *Vacuum freezing of coffee extract under different process conditions* no periódico *Food and Bioprocess Technology* (Qualis A1, Ciência de Alimentos).

2.1 INTRODUÇÃO

A utilização dos métodos de resfriamento e congelamento a vácuo tem sido apontada como uma alternativa eficiente para indústria de alimentos, proporcionando redução no tempo de processo e baixo consumo energético (FENG et al., 2012; SUN; WANG, 2000; GHIO; BARRESI; ROVERO, 2000). O resfriamento a vácuo foi extensivamente investigado para diversas matrizes, especialmente para cortes de carne cozidos em virtude da demanda da indústria em atender a legislação rigorosa para o tempo de resfriamento de cortes cárneos cozidos (SCHMIDT; LAURINDO, 2014; SCHMIDT et al., 2018). Por outro lado, o congelamento a vácuo é uma técnica pouco explorada na literatura, apesar de seu alto potencial de aplicação. Por exemplo, tal técnica

pode ser uma alternativa interessante para o congelamento de alimentos que serão liofilizados. Isso se deve à capacidade do congelamento a vácuo propiciar a formação de uma matriz congelada extremamente porosa (GHIO; BARRESI; ROVERO, 2000), a qual pode proporcionar aumentos importantes nas taxas de transporte de massa durante a subsequente etapa de sublimação do método de liofilização.

O congelamento a vácuo é obtido através da evaporação da água livre do produto e da sublimação do gelo formado, ambos sob condição de vácuo (KIM; SHIN, LEE, 2001; SATOH; FUSHINOBU; HASHIMOTO, 2002; COGNÉ et al., 2013; ZHANG; GAO; ZHANG, 2016). O processo inicia quando a pressão no interior de uma câmara hermética atinge a pressão de saturação correspondente à temperatura inicial do produto, ocasionando a evaporação da água (ponto *flash*). Nesta etapa, o calor latente para a evaporação é fornecido pelo próprio produto que se resfria (remoção de calor sensível). A etapa de resfriamento se estende até a amostra atingir a temperatura de nucleação (ZHANG; GAO; ZHANG, 2016). À medida que os cristais de gelo começam a se formar, calor latente de cristalização é liberado causando um aumento da temperatura até ser atingida a temperatura de congelamento (temperatura na qual a pressão de vapor do líquido é igual a do cristal de gelo formado) (KIANI; SUN, 2011; AKYURT et al., 2002). Nesse ponto, inicia-se a etapa isotérmica na qual o calor latente de cristalização liberado durante a mudança de fase sustenta a remoção de calor do produto por evaporação/sublimação (ZHANG; GAO; ZHANG, 2016). A etapa isotérmica termina quando toda água congelável está no estado sólido. A partir desse ponto, a temperatura diminui marcando o início da etapa de sublimação. A temperatura final do produto pode ser controlada regulando a pressão da câmara (HINDMARSH; RUSSELL; CHEN, 2004; ZHANG; GAO; ZHANG, 2016; SATOH; FUSHINOBU; HASHIMOTO, 2002). A evaporação da água e a sublimação do gelo durante a formação da fase congelada podem contribuir para o aumento da porosidade da matriz. Outra característica importante do congelamento a vácuo de produtos que serão liofilizados é a possibilidade de utilização de apenas um equipamento para duas operações (congelamento e secagem) (GHIO; BARRESI; ROVERO, 2000). Além disso, a elevada perda de massa durante o congelamento a

vácuo, consequência inerente da técnica, pode ser um fator vantajoso quando se deseja desidratar uma solução diluída.

O congelamento a vácuo foi avaliado como uma técnica alternativa para cristalização por atomização de uma gota água (ZHANG; GAO; ZHANG, 2016; CHENG; LIN, 2007; SATOH; FUSHINOBU; HASHIMOTO, 2002; SHIN; LEE; JURNG, 2000; ZHANG; GAO; ZHANG, 2016) e de purê de cenoura (COGNÉ et al., 2013). Ghio, Barresi e Rovero (2000) avaliaram o congelamento a vácuo e por contato com superfície fria de diversas frutas e vegetais e verificaram uma redução de 50 % no tempo da etapa de congelamento e uma elevada perda de massa (20 a 40 %) com o emprego do método evaporativo. No entanto, a literatura é escassa no que diz respeito às variáveis de processo que influenciam o congelamento a vácuo de alimentos e à microestrutura da amostra congelada. Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de diferentes variáveis de processo (concentração inicial, espessura inicial da camada de extrato de café, taxa de redução da pressão e temperatura inicial do extrato) na taxa de congelamento a vácuo e na microestrutura da matriz congelada. Além disso, o método de congelamento a vácuo foi comparado com os processos convencionais de congelamento por ar frio e de congelamento por contato indireto com superfície fria.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 Matéria-prima e Preparo das Amostras

O extrato de café utilizado neste estudo foi fornecido por uma indústria de processamento de café solúvel (Companhia Iguaçu de Café Solúvel Ltda, Cornélio Procópio, PR, Brasil). Extrato com aproximadamente 52 °Brix (43,7 g g⁻¹ de sólidos) foi coletado da linha de produção após a etapa de crioconcentração. Após a coleta, o extrato foi congelado e mantido a -18 °C até sua utilização. Todo estudo foi desenvolvido a partir de um único lote de produto (aproximadamente 60 L).

O descongelamento do extrato de café foi realizado de forma fracionada (aproximadamente 2 L) em um refrigerador de 350 L mantido a 5 °C, no dia anterior à sua utilização. O extrato concentrado coletado na indústria (52 °Brix) foi diluído com água destilada a 20 °C em concentrações de 10, 20, 30 e 40 ± 2 °Brix.

A escala Brix determina a quantidade de sólidos solúveis presente em uma solução de sacarose. Para outras soluções, uma correlação entre a fração mássica de sólidos e o Brix deve ser obtida (ZEFERINO et al., 2010). Dessa forma, foi determinada uma correlação entre a concentração em °Brix e a fração mássica de sólidos do extrato de café. Para tal, foram preparadas 23 soluções com diferentes frações mássicas de sólidos, as quais foram destinadas a leitura do Brix a 20 °C, utilizando um refratômetro de bancada (OPTIKA, modelo 2WAJ, EUA). As leituras foram realizadas em triplicata para cada solução.

2.2.1.1 Determinação da umidade e atividade de água

A umidade das soluções de café foi determinada em triplicata através do método gravimétrico. Este método consiste na secagem das amostras em estufa a 105 °C por 24 horas (AOAC, 2005).

A atividade de água (a_w) das soluções foi determinada em triplicata através da medida do ponto de orvalho a 25 °C, utilizando um higrômetro digital (Aqualab, modelo series 3 TE, EUA).

2.2.2 Dispositivo Experimental

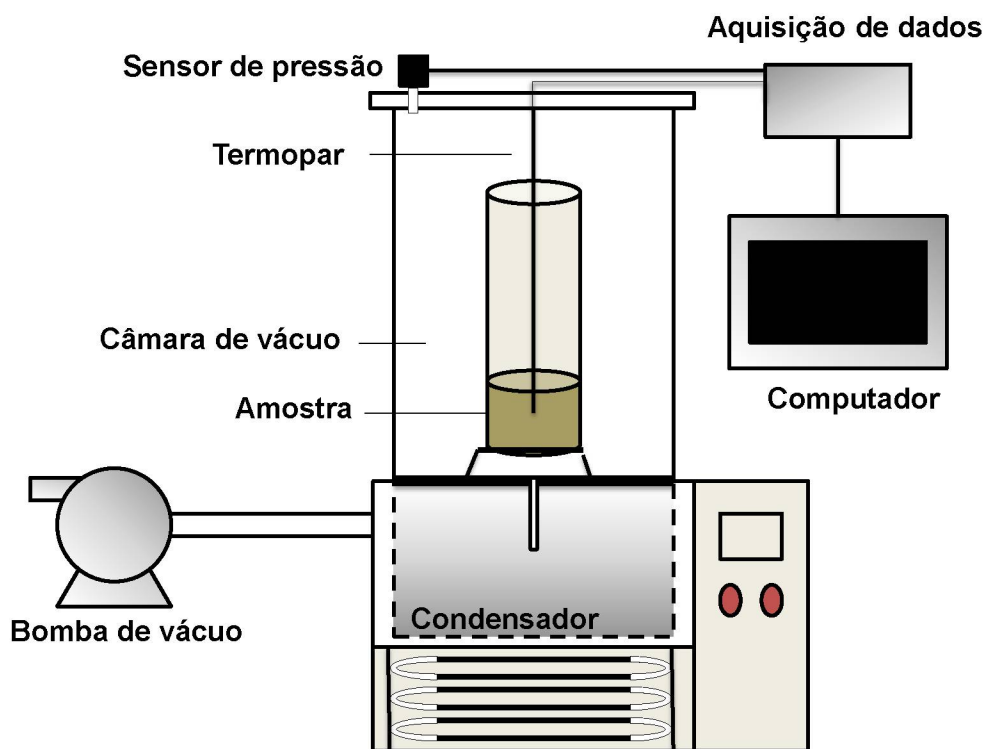
2.2.2.1 Congelamento a vácuo

O congelamento a vácuo (CV) do extrato de café em diferentes concentrações foi realizado em um liofilizador de bancada (Liobras, Liotop L101, Brasil) adaptado para o monitoramento *on-line* das variações de pressão e temperatura. O dispositivo, esquematizado na FIGURA 2.1, consiste de uma câmara hermeticamente fechada e um sistema de bombeamento. A câmara de

vácuo é construída em polimetil-metacrilato (PMMA) e possui volume de 15,8 L. O sistema de bombeamento é composto por um condensador em aço inoxidável mantido a $-60\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ (volume de 8 L e capacidade de condensação de $2,08\text{ mL min}^{-1}$) e uma bomba de vácuo (D.V.P., modelo RC.8D, Itália) com vazão nominal de $10,2\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$ e pressão final de 1 Pa.

As amostras são alocadas na câmara em um recipiente de PMMA (1 L) com tampa perfurada. O monitoramento da temperatura das amostras é realizado através de termopares tipo T (ECIL, modelo BT-30-R990, Brasil). A aquisição da pressão na câmara é realizada através de um sensor de pressão (Freescale, modelo MPX2102, EUA). Ambos os sensores são conectados a um sistema de aquisição de dados, controlado por um *software* especialmente desenvolvido para este fim.

FIGURA 2.1 – ESQUEMA DO DISPOSITIVO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA O CONGELAMENTO A VÁCUO DE EXTRATO DE CAFÉ



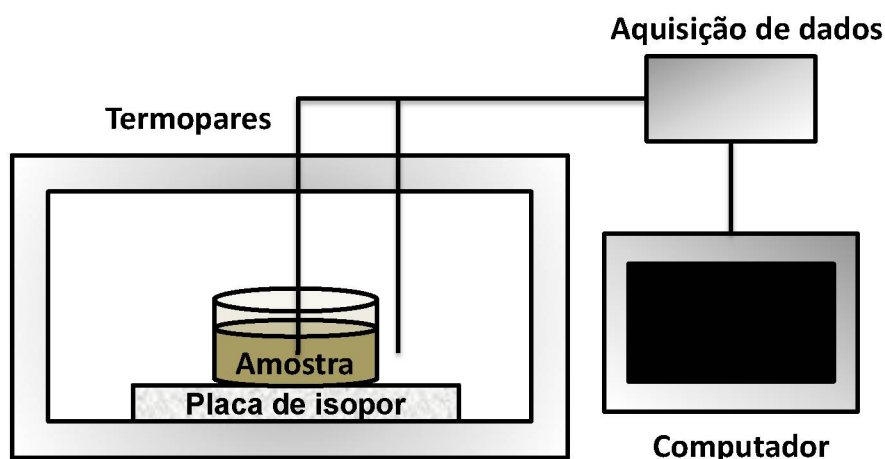
FONTE: autora (2019).

2.2.2.2 Congelamento convencional

Os métodos de congelamento por ar frio (AF) e por contato indireto (CC) foram realizados em uma câmara fria de aço inoxidável de 8 L, conforme apresentado na FIGURA 2.2. As temperaturas médias do ar e da superfície fria foram mantidas em $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para o AF, o recipiente contendo a amostra foi colocado sobre uma placa de isopor de 10 mm, a qual é removida durante o CC para que o recipiente esteja em contato direto com a superfície fria.

Durante o congelamento, o monitoramento da temperatura das amostras, do ar frio e da superfície fria foi realizado com termopares tipo T, conectados a um sistema de aquisição de dados.

FIGURA 2.2 – ESQUEMA DO DISPOSITIVO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA O CONGELAMENTO CONVENCIONAL DE EXTRATO DE CAFÉ



FONTE: autora (2019).

2.2.3 Metodologia Experimental

Foram avaliados os seguintes métodos de congelamento: (i) congelamento por ar frio (AF); (ii) congelamento por contato indireto (CC) e (iii) congelamento a vácuo (CV). Foram realizadas quatro repetições de cada método para cada concentração inicial avaliada (10, 20, 30 e 40 °Brix). O monitoramento da temperatura das amostras durante os diferentes métodos de congelamento avaliados foi realizado através de termopares tipo T inseridos no centro do recipiente até a metade da espessura inicial da camada de extrato de

café. A aquisição de dados de temperatura foi realizada com intervalo de amostragem de 1 segundo.

Para o método CV foram avaliadas as seguintes variáveis de processo: (a) espessura inicial da camada de extrato de 6 mm (10 mL de amostra) e de 4 mm (6 mL de amostra); (b) taxa de queda de pressão de 0,57 e 0,37 kPa s⁻¹; e (c) temperatura inicial do extrato de 20 e 0 °C. Um resumo das variáveis de processo avaliadas para o método de congelamento a vácuo é apresentado na TABELA 2.1. O congelamento a vácuo foi realizado no dispositivo experimental apresentado na Seção 2.2.2.1. Para esse método, o início do processo foi marcado pelo fechamento hermético da câmara e o acionamento da bomba de vácuo. A pressão atmosférica foi restabelecida quando as amostras atingiram temperatura de -15 °C.

TABELA 2.1 - VARIÁVEIS DE PROCESSO AVALIADAS NO MÉTODO DE CONGELAMENTO A VÁCUO

Processo	Concentração (°Brix)	Temperatura inicial (°C)	Espessura (mm)	Taxa de queda de pressão (kPa s ⁻¹)
CV6	10, 20, 30, 40	20	6	0,57
CV4	10, 20, 30, 40	20	4	0,57
CV6_rp	10, 20, 30, 40	20	6	0,37
CV6_0	10,40	0	6	0,57

Para o AF foi utilizada uma alíquota de amostra suficiente para formar uma camada de espessura de 6 mm (10 mL) com temperatura inicial de 20 °C (AF6). A amostra foi colocada em recipiente de 0,02 L e alocada no interior do dispositivo apresentado na Seção 2.2.2.2 sobre uma placa de isopor. O isopor foi utilizado para evitar o contato direto entre o recipiente e a superfície fria da câmara. O método AF6 foi realizado a pressão atmosférica até que a temperatura no centro da camada de extrato de café atingisse -15 °C. Durante o AF6, a temperatura média e umidade relativa do ar foram de -50 °C e 65 %, respectivamente. A umidade relativa do ar foi determinada através de um higrômetro (PROLAB, modelo 1566-1, Brasil).

Para o CC foi avaliado o efeito da espessura da camada e, para tal, foram utilizadas alíquotas de amostra suficientes para formar uma camada de espessura de 6 mm (CC6 - 10 mL de amostra) e de 4 mm (CC4 - 6 mL de amostra) com temperatura inicial de 20 °C. A amostra foi colocada em recipiente de 0,02 L e alocada no interior do dispositivo apresentado na Seção

2.2.2.2 sobre a superfície fria. O método CC foi realizado a pressão atmosférica até que a temperatura no centro da camada de extrato de café atingisse $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Durante o CC, a temperatura média da superfície fria e umidade relativa do ar foram de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 65 %, respectivamente.

2.2.4 Parâmetros de Processo

Os parâmetros determinados para cada processo foram: perda de massa no congelamento (Δm_c), fração final de sólidos (x_s), taxa de resfriamento (r_f) e taxa de congelamento (r_c). O parâmetro Δm_c representa a porcentagem de perda de massa da amostra após a etapa de congelamento em relação à massa inicial da amostra (Equação 2.1). A fração final de sólidos (x_s) foi calculada a partir do valor de umidade das amostras após o processo de congelamento (Equação 2.2).

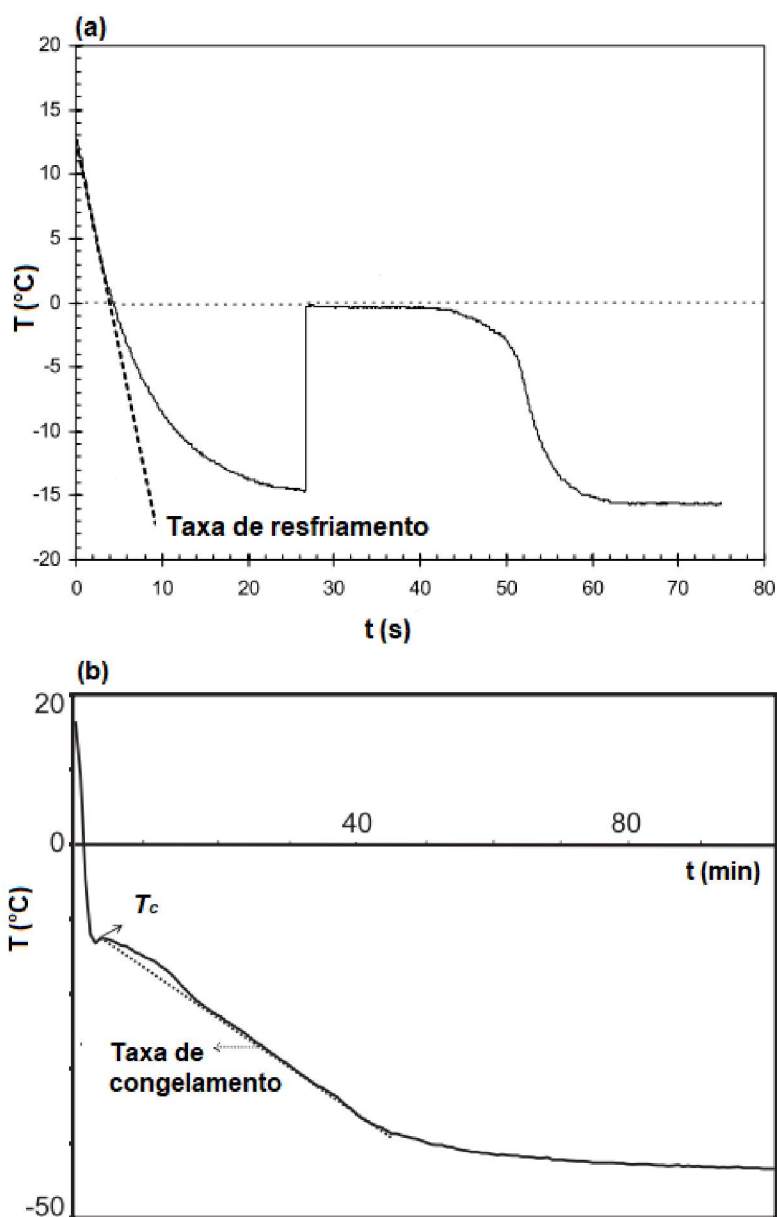
$$\Delta m_c = \frac{m_0 - m_c}{m_0} \cdot 100 \quad (2.1)$$

$$x_s = (1 - x_{wc}) \quad (2.2)$$

em que m_0 é a massa inicial da amostra, m_c é a massa da amostra após o congelamento, x_{wc} é a umidade da amostra após o congelamento (base úmida). A umidade foi determinada conforme descrito na Seção 2.2.1.1. Todos os parâmetros foram expressos como a média dos valores obtidos nas quatro repetições de cada método de congelamento.

A taxa de resfriamento (r_f) foi obtida através do ajuste linear (coeficiente angular) realizado no período inicial da curva de temperatura em função do tempo, em que ocorre a remoção de calor sensível (MACLEOD et al., 2006). Para determinação da taxa de congelamento (r_c), o ajuste linear foi realizado depois da amostra atingir a temperatura de congelamento (CEBALLOS GIRALDO; ORREGO, 2012). Na FIGURA 2.3 são apresentadas curvas típicas de congelamento exemplificando a determinação das taxas de resfriamento e congelamento.

FIGURA 2.3 – CURVAS TÍPICAS DE CONGELAMENTO DE UMA SOLUÇÃO UTILIZADAS PARA DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE RESFRIAMENTO E CONGELAMENTO



FONTE: Adaptado de Macleod et al. (2006) e Ceballos, Giraldo e Orrego (2012).

LEGENDA: a) Ajuste linear no período de resfriamento; b) Ajuste linear após temperatura de congelamento (T_c).

2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para as micrografias, as amostras congeladas de extrato de café foram desidratadas por liofilização (Liobras, Liotop L101, Brasil) e recobertas com ouro utilizando um metalizador (Balzers, SCD 030, EUA). As imagens foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JSM 6360

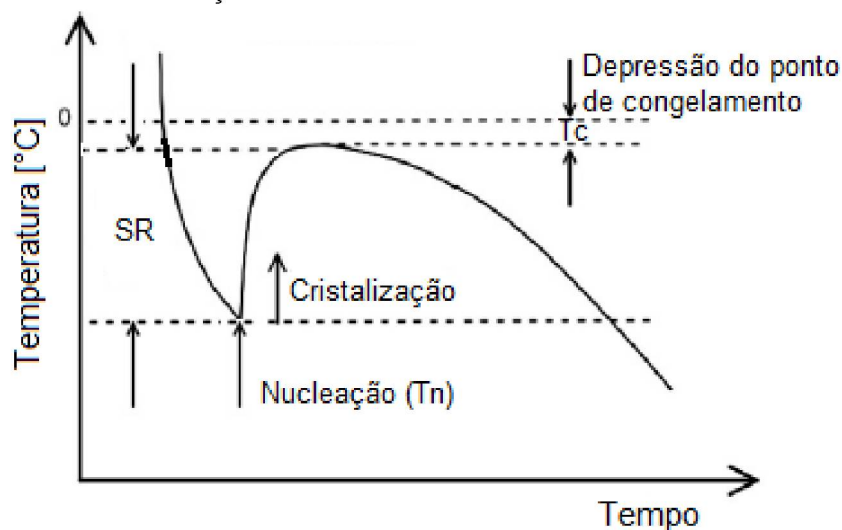
LV, Japão), com ampliação de 200 vezes sob aceleração de voltagem de 15 kV.

2.2.6 Temperatura de Congelamento

A temperatura de congelamento (T_c) do extrato de café em diferentes concentrações (10 a 52 °Brix) foi determinada através de três métodos: (i) a partir dos perfis de temperatura obtidos experimentalmente para cada método de congelamento, (ii) por meio da técnica das curvas de resfriamento [conforme descrito por Rahman (2009)] e (iii) por meio da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Para obtenção das curvas de resfriamento, alíquotas de 20 mL de solução aquosa de café foram alocadas em tubos de ensaio e imersas em um banho ultratermostático com circulação (Quimis, modelo Q214M2, Brasil). O fluido refrigerante utilizado foi uma mistura de água e álcool etílico (50 % m/m) a -20 °C. Para aquisição de temperatura foram utilizados termopares tipo T, inseridos no centro da amostra e conectados a um sistema de aquisição de dados. Um diagrama esquemático de uma curva de congelamento utilizada para determinação de T_c é apresentado na FIGURA 2.4. Inicialmente, a temperatura é reduzida abaixo da temperatura de congelamento, com remoção de calor sensível sem que ocorra mudança de fase, fenômeno conhecido como super-resfriamento. Durante o super-resfriamento, a temperatura de nucleação (T_n) é atingida, a qual corresponde a menor temperatura de uma curva de congelamento, iniciando a formação dos cristais de gelo. O grau de super-resfriamento (GSR) é definido como a diferença entre T_c e T_n . Devido à liberação de calor latente de cristalização durante a mudança de fase, ocorre um aumento de temperatura. Durante esse aumento, a maior temperatura alcançada é definida como a temperatura de congelamento da amostra (ver FIGURA 2.4). A adição de soluto reduz a pressão parcial de vapor da água e, portanto, o equilíbrio entre as duas fases só pode ser alcançado através de uma redução de temperatura proporcional à T_c , denominada depressão do ponto de congelamento (DPC) (RAHMAN, 2009).

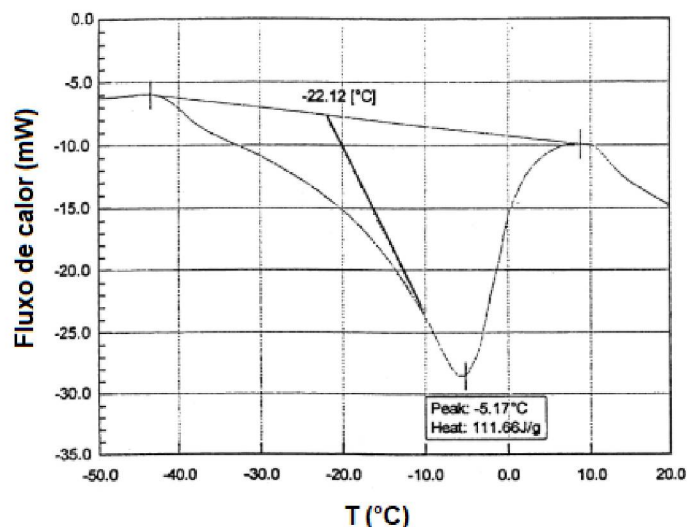
FIGURA 2.4 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UMA CURVA DE CONGELAMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE CONGELAMENTO



FONTE: Adaptado de Auleda et al. (2011).

Para a determinação de T_c por DSC foi utilizado um calorímetro diferencial de varredura (Perkin Elmer, modelo DSC 8500, EUA), previamente calibrado com metal índio [ponto de fusão: 156,61 °C; entalpia de fusão (ΔH_f): 28,54 J g⁻¹; calor específico (c_p): 0,233 J (g °C)⁻¹]. Pequenas alíquotas de amostra (aproximadamente 10 mg) foram pesadas, alocadas em painéis de alumínio (50 µL) e fechadas hermeticamente. Uma panela vazia foi utilizada como referência. O congelamento das amostras foi realizado utilizando um sistema de resfriamento com vazão de nitrogênio de 20 mL min⁻¹. O tratamento empregado durante as análises foi: i) taxa de resfriamento de 2 °C min⁻¹ entre 20 °C até -40 °C; ii) isoterma de 5 min a -40 °C; iii) taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ entre -40 °C até 20 °C. As curvas de DSC foram analisadas utilizando o *software* Pyris[®] (versão 11.0.0.0449, Perkin Elmer, EUA). A temperatura de congelamento foi obtida da intersecção entre a linha tangente e a linha base para o lado esquerdo do pico de fusão das amostras (BAI et al., 2001), conforme ilustrado na FIGURA 2.5.

FIGURA 2.5 – DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE CONGELAMENTO A PARTIR DE UMA CURVA DE DSC TÍPICA



FONTE: Adaptado de Bai et al. (2001).

2.2.7 Análise Estatística

O tratamento estatístico dos dados obtidos foi realizado com o auxílio do *software* STATISTICA[®] 7.0. Com o objetivo de verificar a existência de diferenças significativas entre os parâmetros avaliados nos diferentes métodos de congelamento foi realizada análise de variância simples (ANOVA). A comparação de médias para os fatores que apresentaram diferença significativa a um nível de significância de 5 % ($p < 0,05$) foi realizada pelo teste de Tukey.

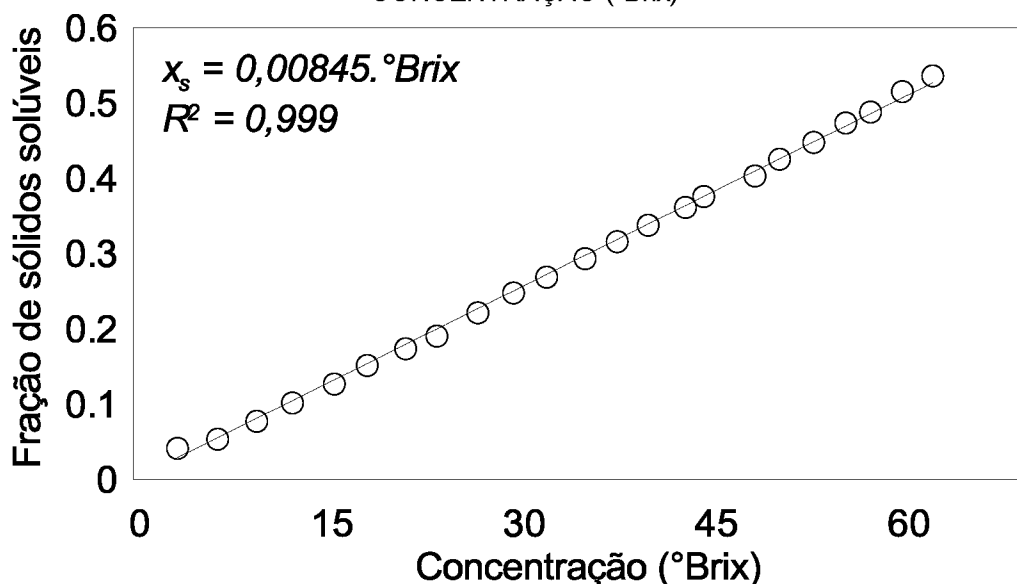
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Caracterização do Extrato de Café

Na FIGURA 2.6 é apresentada a fração mássica de sólidos do extrato de café (x_s) como função da concentração expressa em °Brix. A escala Brix foi concebida para determinar a porcentagem de açúcares redutores presentes em uma solução. De forma geral, para extrato de café, o °Brix é 15 % maior que a fração de sólidos, variando pouco em relação a diferentes *blends* (MORENO et al., 2015; ZEFERINO et al., 2010). Assim, a correlação linear obtida por meio

de análise de regressão, em que $x_s = 0,00845 \cdot \text{°Brix}$, permite determinar a fração de sólidos de uma solução de café utilizando um refratômetro.

FIGURA 2.6 – FRAÇÃO DE SÓLIDOS DO EXTRATO DE CAFÉ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (°Brix)



Antes de serem submetidas aos diferentes métodos de congelamento, as soluções de café com diferentes concentrações foram caracterizadas quanto a umidade (x_w), fração mássica de sólidos (x_s) e atividade de água (a_w). A TABELA 2.2 apresenta os valores médios das propriedades físico-químicas das amostras de extrato de café em diferentes concentrações.

TABELA 2.2 – UMIDADE, FRAÇÃO MÁSSICA DE SÓLIDOS E ATIVIDADE DE ÁGUA DO EXTRATO DE CAFÉ EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS

°Brix	x_s (g g^{-1})	x_w (g g^{-1})	a_w
10	0,099±0,002	0,901±0,002	0,988±0,001
20	0,187±0,001	0,813±0,001	0,985±0,001
30	0,262±0,001	0,738±0,001	0,978±0,002
40	0,334±0,001	0,666±0,001	0,970±0,001
52	0,432±0,002	0,568±0,002	0,956±0,001

2.3.2 Cinética de Congelamento de Extrato de Café

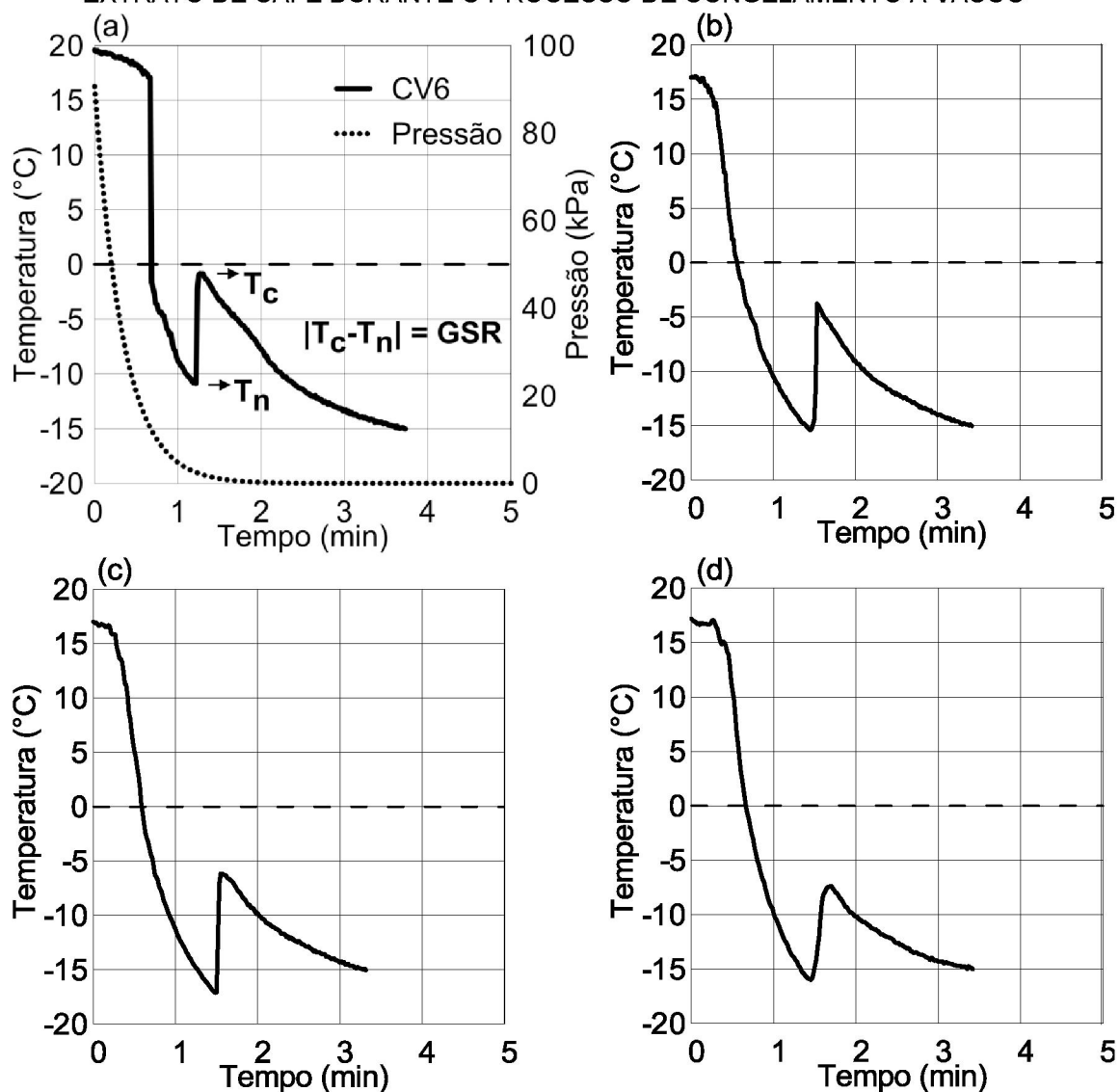
2.3.2.1 Efeito da concentração na cinética de congelamento a vácuo

Os perfis de temperatura do extrato de café em diferentes concentrações (10 a 40 °Brix) durante o processo de congelamento a vácuo em

camada de 6 mm (CV6) são apresentados na FIGURA 2.7. Por simplicidade e para uma melhor visualização dos dados, os resultados de somente uma repetição para cada concentração são apresentados nessa figura. A temperatura das amostras diminuiu rapidamente no período inicial, até atingirem a temperatura de nucleação (T_n). Isso ocorre em função da rápida redução de pressão na câmara (ver linha pontilhada na FIGURA 2.7), causando a evaporação da água livre do produto. Durante o resfriamento evaporativo, ocorre somente a remoção de calor sensível da solução que fornece o calor latente para evaporação. Nessa etapa, a temperatura é reduzida abaixo da temperatura de congelamento (T_c) e a solução permanece líquida, em um estado metaestável (fenômeno conhecido como super-resfriamento). Quando a pressão na câmara atinge a pressão de saturação correspondente à T_n da solução, ocorre a formação do primeiro cristal de gelo. A liberação de calor latente de cristalização causa o rápido aumento da temperatura até atingir a T_c da amostra (AKYURT; ZAKI; HABEEBULLAH, 2002). A diferença entre T_c e T_n é definida como grau de super-resfriamento (GSR). Quando toda água congelável está no estado sólido, a temperatura diminui devido à sublimação do gelo. Os perfis de temperatura obtidos neste estudo apresentaram comportamento similar àqueles exibidos na literatura para o congelamento a vácuo de purê de cenoura (COGNÉ et al., 2013) e água (SATO; FUSHINOBU; HASHIMOTO, 2002; ZHANG; GAO; ZHANG, 2016).

A concentração não afetou o tempo para que o extrato de café atingisse a temperatura final de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, a qual foi verificada cerca de 2 minutos após as amostras atingirem a T_c . No entanto, o aumento da concentração provocou a redução da T_c (como esperado) e também da T_n e do GSR. Isso ocorre devido ao aumento da taxa nucleação provocada pela maior concentração de sólidos (RAHMAN et al., 2002). Vários autores reportaram o efeito da T_n e do GSR na morfologia dos cristais de gelo e correlacionaram esse parâmetros de congelamento com a taxa de secagem por liofilização (CEBALLOS; GIRALDO; ORREGO, 2012; HOTTOT; VESSOT; ANDRIEU, 2007; KASPER; FRIESS, 2011; KOCHS et al., 1991; NAKAGAWA et al., 2011; PARDO; SUESS; NIRANJAN, 2002; SEARLES; CARPENTER; RANDOLPH, 2001).

FIGURA 2.7 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO NOS PERFIS DE TEMPERATURA DE EXTRATO DE CAFÉ DURANTE O PROCESSO DE CONGELAMENTO A VÁCUO



LEGENDA: (a) 10 °Brix; (b) 20 °Brix; (c) 30 °Brix; (d) 40 °Brix.

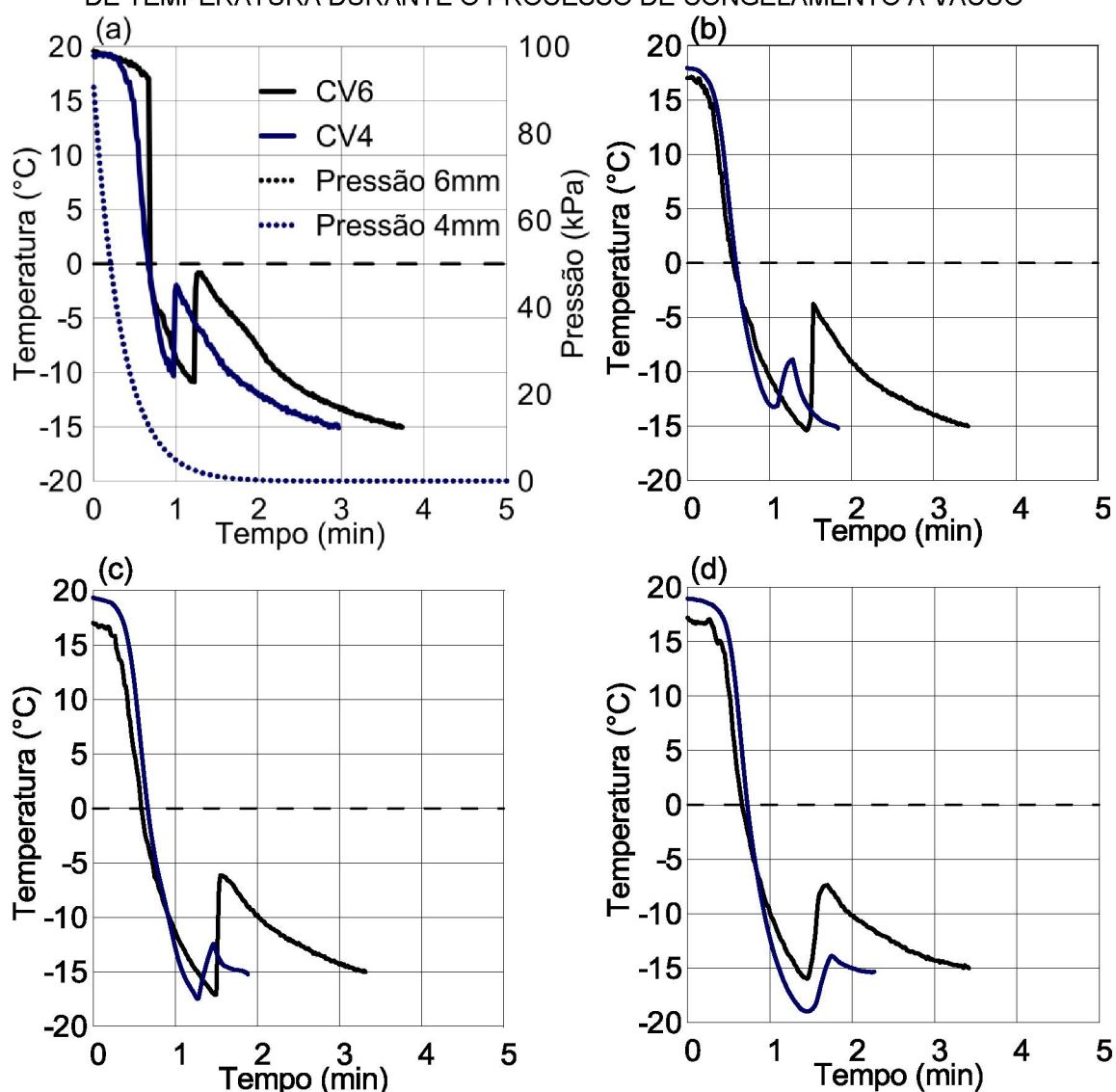
2.3.2.2 Efeito da espessura da camada de extrato na cinética de congelamento a vácuo

O efeito da espessura da camada de extrato de café (4 e 6 mm) nos perfis de temperatura obtidos durante o congelamento a vácuo é apresentado na FIGURA 2.8. Observa-se que a concentração e a espessura da camada de amostra não tiveram efeito no tempo de nucleação das soluções, o qual ocorreu, em média, após 1,7 min para todas as concentrações avaliadas. Esta similaridade na etapa de resfriamento das soluções (da $T_{inicial}$ até a T_n) pode ser explicada pela mesma taxa de redução de pressão alcançada nos processos

CV4 e CV6 (ver FIGURA 2.8a), promovendo uma taxa similar de remoção de calor sensível. Por outro lado, a T_c e o GSR das amostras submetidas ao processo CV4 diminuíram em comparação com o CV6. Como a etapa de resfriamento ocorreu sob a mesma taxa de redução de pressão e as soluções de extrato de café apresentaram o mesmo gradiente de temperatura, uma quantidade similar de água foi evaporada durante esta etapa (considerando que o resfriamento é obtido somente como resultado da evaporação da água das amostras, isto é, um processo isoentálpico). Assim, quando a nucleação ocorre, a amostra submetida ao CV4 está mais concentrada que aquela submetida ao CV6, o que explica a redução na temperatura de congelamento e GSR.

Para todas as concentrações avaliadas, as amostras dispostas em camada com espessura de 4 mm atingiram a temperatura final em menor tempo, corroborando os resultados obtidos por Cogné et al. (2013) e Zhang, Gao e Zhang (2016).

FIGURA 2.8 – EFEITO DA ESPESSURA DA CAMADA DE EXTRATO DE CAFÉ NOS PERFIS DE TEMPERATURA DURANTE O PROCESSO DE CONGELAMENTO A VÁCUO



LEGENDA: (a) 10 °Brix; (b) 20 °Brix; (c) 30 °Brix; (d) 40 °Brix. CV6: linha sólida preta. CV4: linha sólida azul.

2.3.2.3 Efeito da taxa de redução de pressão na cinética de congelamento a vácuo

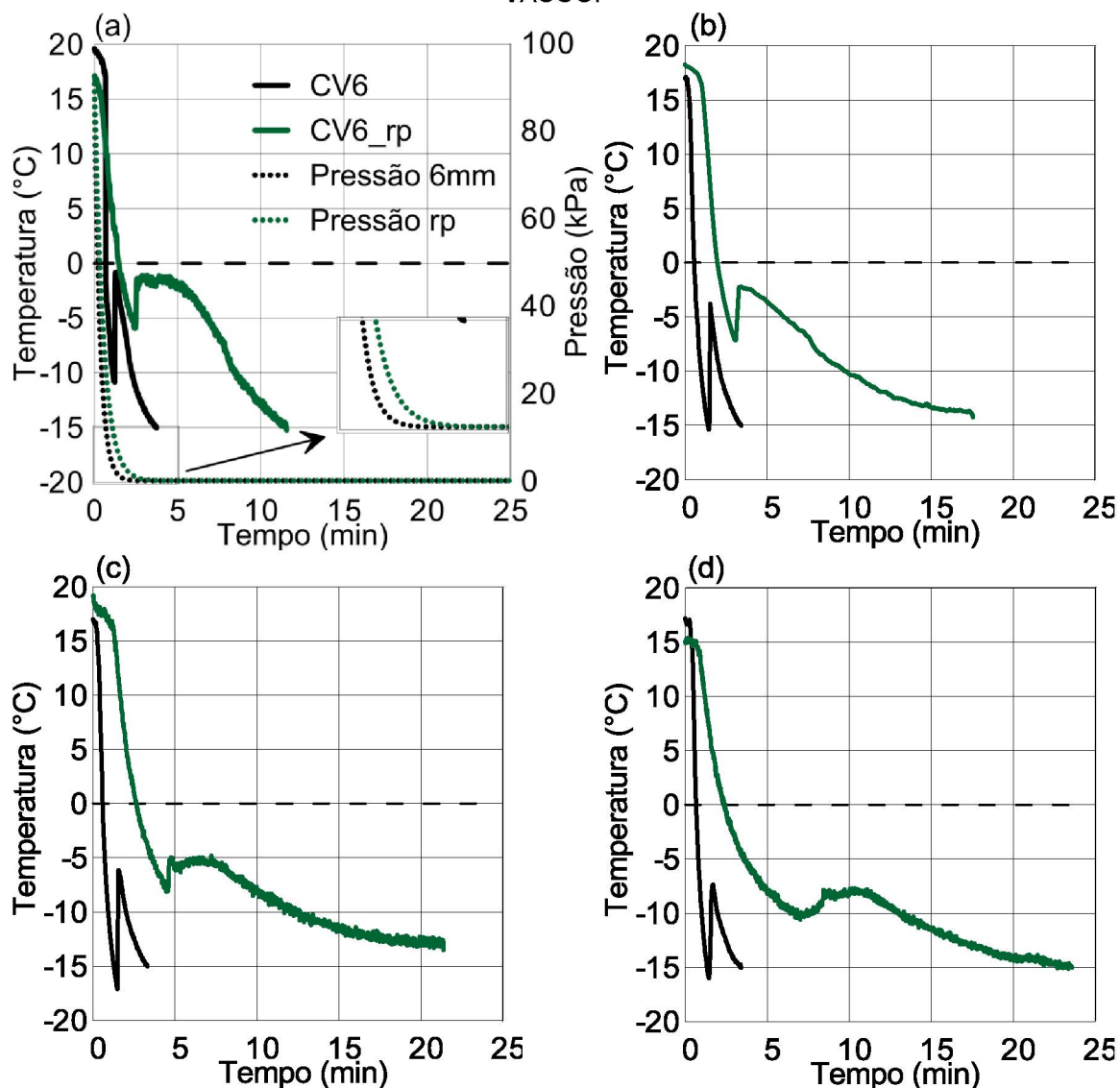
Observa-se na FIGURA 2.9 um comportamento distinto entre os perfis de temperatura das amostras submetidas ao processo com menor taxa de redução de pressão (CV6_rp) comparativamente com CV6. A redução em aproximadamente 35 % na taxa de queda de pressão (de 0,57 para 0,37 kPa s⁻¹) diminuiu a intensidade da ebulição da amostra, resultando em uma camada congelada compacta. Por outro lado, a ebulição intensa durante a etapa

evaporativa do processo CV6 provocou o congelamento da amostra em camada de espuma.

Para todas as concentrações avaliadas, a T_n foi maior para as amostras submetidas ao processo CV6_rp. Conseqüentemente, o GSR foi menor. Apesar disso, as soluções de extrato submetidas ao CV6_rp permaneceram por mais tempo no estado metaestável, ou seja, até atingir a T_n . O período que a amostra fica nesse estado está relacionado com a necessidade de acumular energia volumétrica capaz de vencer a barreira energética para que ocorra a solidificação (AKYURT; ZAKI; HABEEBULLAH, 2002).

Para todas as concentrações avaliadas, o tempo para as soluções de extrato de café atingirem a temperatura de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi maior para o processo CV6_rp. Para a concentração de $40\text{ }^{\circ}\text{Brix}$, esse tempo foi em média cinco vezes maior quando comparado com CV6.

FIGURA 2.9 – EFEITO DA TAXA DE REDUÇÃO DE PRESSÃO NOS PERFIS DE TEMPERATURA DE EXTRATO DE CAFÉ DURANTE O PROCESSO DE CONGELAMENTO A VÁCUO.



LEGENDA: (a) 10 °Brix; (b) 20 °Brix; (c) 30 °Brix; (d) 40 °Brix. CV6: linha sólida preta. CV6_rp: linha sólida verde.

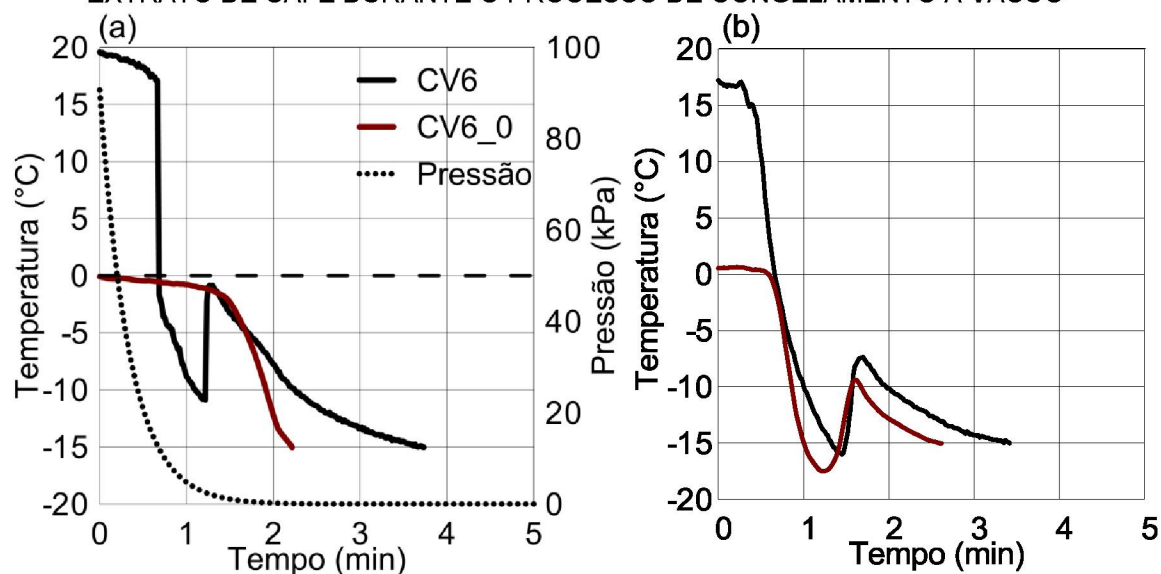
2.3.2.4 Efeito da temperatura inicial na cinética de congelamento a vácuo

O efeito da temperatura inicial do extrato de café na cinética de congelamento a vácuo é apresentado na FIGURA 2.10. Para o extrato a 10 °Brix (FIGURA 2.10a), é possível notar um comportamento distinto entre as curvas de congelamento das amostras com temperatura inicial de 0 °C (CV6_0) e 20 °C (CV6). Para o extrato com temperatura inicial de 0 °C não foi observado o fenômeno de super-resfriamento, em função da temperatura inicial da solução estar próxima da sua temperatura de congelamento, ou seja, -0,5

°C. Além disso, para a solução com 10 °Brix e 0 °C foi verificada uma etapa isotérmica, que perdurou até que a pressão na câmara atingiu a pressão correspondente a temperatura de congelamento da solução (após 1 minuto).

Para ambas as concentrações avaliadas (FIGURA 2.10a e 2.10b), as soluções submetidas a CV6_0 atingiram -15 °C em menor tempo, sendo essa diferença acentuada para solução de 10 °Brix. Portanto, quanto menor a temperatura inicial menor será o tempo de processo.

FIGURA 2.10 – EFEITO DA TEMPERATURA INICIAL NOS PERFIS DE TEMPERATURA DE EXTRATO DE CAFÉ DURANTE O PROCESSO DE CONGELAMENTO A VÁCUO



LEGENDA: (a) 10 °Brix; (b) 40 °Brix. CV6: linha sólida preta. CV6_0: linha sólida vermelha.

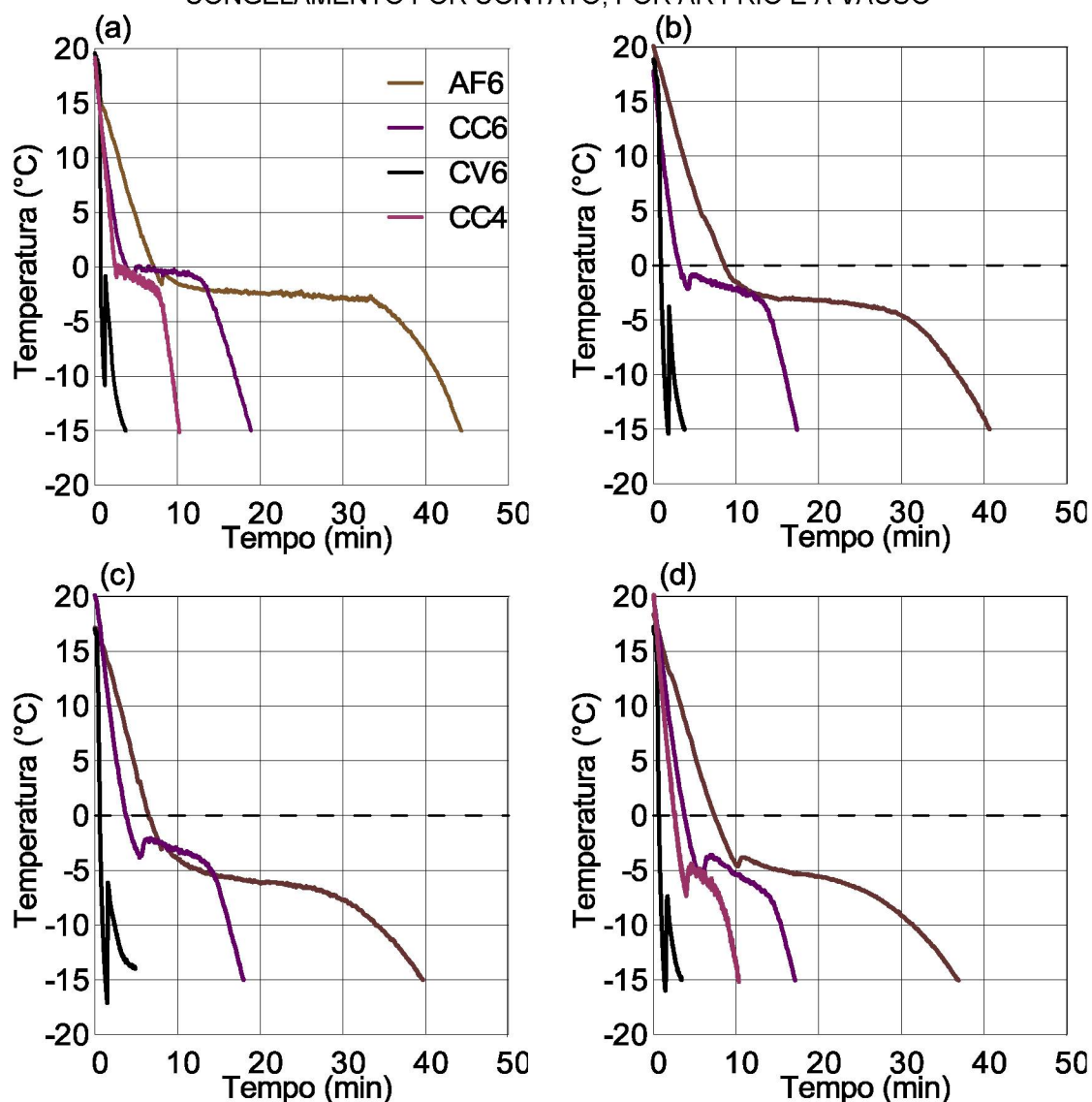
2.3.2.5 Efeito do método de congelamento na cinética de congelamento

A comparação entre as cinéticas de congelamento a vácuo (CV), congelamento por ar frio (AF) e congelamento por contato (CC) do extrato de café a diferentes concentrações é apresentada na FIGURA 2.11. Os perfis de temperatura da superfície fria e do ar frio obtidas durante os métodos AF e CC se mantiveram constantes em -50 ± 1 °C e, por isso, não foram incluídos na figura. Para todas as concentrações avaliadas, a taxa de congelamento das amostras dispostas em camada de 6 mm submetidas ao congelamento a vácuo (CV6) foi bastante superior àquelas das amostras submetidas aos métodos convencionais de congelamento por ar frio (AF6) e por contato com superfície fria (CC6). Nas condições experimentais avaliadas, o tempo para a redução da

temperatura de aproximadamente 20 °C até -15 °C foi em média 3,6 vezes maior para o método CC6 e 8 vezes maior para o AF6 em comparação com o CV6. Além disso, para a mesma variação de temperatura e concentrações de 10 e 40 °Brix (FIGURA 2.11a e FIGURA 2.11d), o tempo foi em média 50 % menor para o CC4 em comparação com o CC6. Esse comportamento era esperado, uma vez que os mecanismos de transferência de calor envolvidos no método de congelamento a vácuo diferem dos métodos convencionais. Para os métodos de congelamento convencionais a remoção de calor ocorre por convecção, condução e radiação, os quais são fenômenos limitados pelas condições de processo, como a espessura da amostra, velocidade e temperatura do ar. Por outro lado, o método a vácuo depende principalmente da evaporação de água livre do produto sob baixa pressão para a remoção eficiente de calor.

Ainda na FIGURA 2.11, observa-se que, independentemente da concentração, as amostras submetidas ao CC6 atingiram -15 °C em um período de tempo 2,5 vezes menor que AF6. No método CC tem-se a contribuição adicional do fluxo de calor condutivo através da área de contato da amostra com a superfície fria, aumentando a taxa de remoção de calor. Para o método mais lento (AF), verifica-se que a amostra permaneceu mais tempo dentro de uma faixa chamada de zona crítica (0 a -5 °C). Isso afeta o comportamento da solução durante a cristalização, a qual irá ocorrer sob uma taxa lenta de nucleação, resultando na formação de cristais de gelo grandes (BAINY; CORAZZA; LENZI, 2015; CHEN; PAN, 1995; IBARZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 2003).

FIGURA 2.11 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PERFIS DE TEMPERATURA DO EXTRATO DE CAFÉ COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES SUBMETIDO AOS MÉTODOS DE CONGELAMENTO POR CONTATO, POR AR FRIO E A VÁCUO



LEGENDA: (a) 10 °Brix; (b) 20 °Brix; (c) 30 °Brix; (d) 40 °Brix. AF6: linha sólida marrom; CC6: linha sólida roxa; CC4: linha sólida rosa; CV6: linha sólida preta.

2.3.3 Temperatura de Congelamento, Temperatura de Nucleação e Grau de Super-resfriamento

As temperaturas de nucleação (T_n) e de congelamento (T_c) e o grau de super-resfriamento (GSR) obtidos a partir dos perfis de temperatura das amostras submetidas aos métodos de congelamento convencionais (AF6 e CC6) e a vácuo (CV6, CV4, CV6_rp) são apresentados na TABELA 2.3. De forma geral, o aumento da concentração provocou a redução da T_n e da T_c . Essa diminuição foi reportada na literatura por Hindmarsh, Russel e Chen

(2004) e Muhr et al. (1986), e geralmente segue uma relação linear com a depressão do ponto de congelamento (HINDMARSH; RUSSELL; CHEN, 2004). Além disso, verificou-se uma diferença significativa ($p < 0,05$) para a T_n e a T_c entre as amostras submetidas aos métodos de congelamento convencionais e a vácuo, e isso pode ser atribuído à elevada taxa de remoção de calor e ao efeito evaporativo intrínseco ao CV. A T_n das amostras submetidas ao processo CV6_rp diferiu significativamente ($p < 0,05$) de todas as outras condições avaliadas. A redução da taxa de queda de pressão afetou a cinética de CV, e prolongou o tempo para que as amostras atingissem a temperatura de nucleação.

Ainda na TABELA 2.3, verifica-se um GSR significativamente superior ($p < 0,05$) para as amostras submetidas ao método a vácuo comparativamente aos métodos convencionais. O elevado GSR observado para o CV é um indicativo de uma nucleação homogênea em toda amostra e da formação de cristais de gelo pequenos, uma vez que quanto maior o GSR menor será o raio crítico a partir do qual os núcleos de cristalização alcançam estabilidade (KIANI; SUN, 2011; AYEL et al., 2006). Além disso, o maior GSR pode ser vantajoso na previsibilidade da nucleação. A probabilidade de que a nucleação ocorra cresce à medida que o GSR aumenta, embora seja um fenômeno estocástico e aleatório (OTERO; SANZ, 2006).

TABELA 2.3 – TEMPERATURA DE NUCLEAÇÃO, TEMPERATURA DE CONGELAMENTO E GRAU DE SUPER-RESFRIAMENTO DO EXTRATO DE CAFÉ SUBMETIDOS AOS MÉTODOS DE CONGELAMENTO CONVENCIONAIS E A VÁCUO.

Concentração [°Brix]	AF6	CC6	CV6	CV4	CV6_rp
	Temperatura de nucleação (°C)				
10	-1,4±0,6 ^{a,A}	-2,4±1,3 ^{a,b,A,B}	-10,6±2,8 ^{a,C}	-9,9±1,2 ^{a,C}	-4,9±1,0 ^{a,B}
20	-1,3±0,9 ^{a,A}	-1,9±0,5 ^{b,A}	-10,6±0,9 ^{a,B}	-12,0±2,0 ^{a,B}	-7,4±0,2 ^{b,C}
30	-3,3±0,2 ^{b,A}	-4,3±0,9 ^{a,c,A}	-17,7±0,7 ^{b,B}	-17,4±0,1 ^{b,B}	-8,9±0,7 ^{b,C}
40	-5,3±0,7 ^{c,A}	-5,3±1,1 ^{c,A}	-17,0±0,8 ^{b,B}	-19,0±1,3 ^{b,A,B}	-11,2±1,6 ^{c,C}
Temperatura de congelamento (°C)					
10	-0,7±0,6 ^{a,A,B}	-0,1±0,5 ^{a,B}	-0,8±0,4 ^{a,A,B}	-1,7±0,7 ^{a,A}	-1,0±0,5 ^{a,A,B}
20	-1,2±0,1 ^{a,A}	-0,9±0,1 ^{b,A}	-2,1±0,9 ^{a,A}	-9,7±1,8 ^{b,B}	-2,9±0,5 ^{b,A}
30	-2,8±0,2 ^{b,A,B}	-2,1±0,2 ^{c,B}	-5,4±1,3 ^{b,C}	-13,0±1,9 ^{b,D}	-4,8±0,7 ^{c,A,C}
40	-4,3±0,3 ^{c,A}	-3,6±0,3 ^{d,A}	-7,6±0,8 ^{c,B}	-12,8±2,1 ^{b,C}	-6,9±0,8 ^{d,B}
Grau de super-resfriamento (°C)					
10	0,7±0,3 ^{a,A}	2,3±1,7 ^{a,A,B}	9,8±2,5 ^{a,b,C}	8,2±0,9 ^{a,C}	4,1±1,1 ^{a,B}
20	0,8±0,3 ^{a,A}	1,0±0,5 ^{a,A}	8,5±0,8 ^{a,B}	2,3±2,0 ^{b,A}	4,4±0,4 ^{a,C}
30	0,5±0,3 ^{a,A}	2,2±0,6 ^{a,A,B}	12,3±2,0 ^{b,C}	4,4±2,0 ^{b,c,B}	4,3±0,7 ^{a,B}
40	1,1±0,5 ^{a,A}	1,7±0,8 ^{a,A}	9,4±0,9 ^{a,b,B}	6,2±1,1 ^{a,c,C}	4,3±2,2 ^{a,A,C}

LEGENDA: ^{a-d, A-C} Médias seguidas pela mesma letra minúscula nas colunas e maiúscula nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

2.3.4 Parâmetros do Congelamento

Os parâmetros perda de massa (Δm_c), fração final de sólidos (x_s) e taxas de resfriamento (r_r) e de congelamento (r_c) das soluções de extrato de café submetidas aos métodos de CV, CC e AF são apresentados na TABELA 2.4. Observa-se que os valores de perda de massa das amostras submetidas aos métodos de congelamento convencionais (AF6 e CC6) foram praticamente insignificantes quando comparados com os obtidos utilizando o método evaporativo (CV), independentemente das condições de processo e da concentração da solução. Não foi observada diferença estatística ($p < 0,05$) entre os valores de perda de massa das amostras submetidas aos métodos convencionais (AF6 e CC6), os quais foram de aproximadamente 2 % da massa inicial da amostra. Quanto ao percentual de perda de massa durante o CV, verificou-se uma diferença significativa ($p < 0,05$) entre a maioria das condições de processo avaliadas (CV6, CV4, CV6_rp e CV6_0), com exceção de CV4 e CV6_rp nas concentrações de 20, 30 e 40 °Brix. Para todas as concentrações avaliadas, os valores de perda de massa observados para o processo CV6 foram maiores que os valores nas demais condições e variaram de 26,3 a 42,7 % da massa inicial da amostra entre a solução mais concentrada (40 °Brix) e a mais diluída (10 °Brix). Para o processo CV6_rp, não foi observado diferença significativa ($p < 0,05$) entre os valores de perda de massa das amostras com diferentes concentrações avaliadas (aproximadamente 23 %). Para CV6_0, a perda de massa foi significativamente menor ($p < 0,05$) para a maior concentração (40 °Brix) em comparação com as demais condições de processo avaliadas para o método a vácuo. Isso deve-se ao menor período que as amostras permanecem no estágio de resfriamento evaporativo. De forma geral, a elevada perda de massa verificada para as amostras congeladas a vácuo é uma inevitável consequência da técnica, uma vez que a redução de temperatura do produto é obtida pela evaporação/sublimação de parte da água livre/gelo do produto. Entretanto, esse fator é vantajoso visto que o objetivo é integrar o método de congelamento a vácuo do extrato de café à secagem por liofilização.

Com relação a fração final de sólidos, verifica-se na TABELA 2.4 que não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre os valores observados para as amostras submetidas aos métodos AF6 e CC6 e esses foram próximos a fração de sólidos do extrato de café antes do congelamento (ver TABELA 2.2). Com respeito às amostras submetidas ao congelamento a vácuo, foi observado um incremento entre 16 a 32 % na fração de sólidos (em relação a fração inicial) para as diferentes condições de processo avaliadas (CV6, CV4, CV6_rp e CV6_0). A maior concentração do extrato após o CV aponta para possibilidade da técnica reduzir o consumo de energia durante a etapa de secagem por liofilização e substituir a etapa de crio-concentração na produção de café solúvel liofilizado.

Ainda na TABELA 2.4 observa-se que, independentemente das condições de processo, a taxa de resfriamento (r_r) e a taxa de congelamento (r_c) são notadamente superiores para o método a vácuo comparativamente aos métodos convencionais. Para concentração de 40 °Brix, o processo CV6 alcançou taxas de resfriamento e congelamento 10 vezes superiores àquelas obtidas para CC6 e 26 vezes maiores comparativamente com AF6. Para os métodos convencionais, o aumento significativo ($p < 0,05$) da r_c com a concentração pode ser explicada pela diminuição do calor específico com o aumento da concentração. Por outro lado, para o método a vácuo a r_c diminuiu significativamente ($p > 0,05$) com o aumento da fração de sólidos. Como esperado, as taxas de resfriamento e congelamento para as amostras submetidas ao CV6_rp foram significativamente menores ($p > 0,05$) que aquelas obtidas para as demais condições avaliadas para o CV.

TABELA 2.4 – PARÂMETROS AVALIADOS PARA OS MÉTODOS DE CONGELAMENTO CONVENCIONAIS E A VÁCUO DE EXTRATO DE CAFÉ EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES

Concentração [°Brix]	AF6	CC6	CV6	CV4	CV6_rp	CV6_0
Perda de massa (Δm_c) [%]						
10	2,34±0,76 ^{a,A}	1,10±0,14 ^{a,A}	42,70±2,26 ^{a,B}	31,10±0,62 ^{a,C}	22,85±2,67 ^{a,D}	20,12±0,57 ^{a,D}
20	2,06±0,39 ^{a,b,A}	1,97±0,68 ^{b,A}	41,28±3,09 ^{a,B}	26,82±0,48 ^{b,C}	24,35±5,34 ^{a,C}	-
30	1,55±0,19 ^{b,A}	1,22±0,23 ^{a,A}	31,53±1,59 ^{b,B}	24,65±0,30 ^{c,C}	22,16±3,13 ^{a,C}	-
40	1,60±0,38 ^{a,b,A}	1,20±0,21 ^{a,A}	26,30±0,91 ^{c,B}	21,38±2,35 ^{d,C}	22,70±4,57 ^{a,B,C}	15,79±0,93 ^{b,D}
Fração final de sólidos (x_s) [g g ⁻¹]						
10	0,097±0,001 ^{a,A}	0,094±0,001 ^{a,A}	0,125±0,001 ^{a,B}	0,129±0,002 ^{a,B}	0,119±0,002 ^{a,B,C}	0,112±0,001 ^{a,B,C}
20	0,187±0,001 ^{b,A}	0,191±0,002 ^{b,B}	0,220±0,001 ^{b,C}	0,252±0,002 ^{b,D}	0,222±0,001 ^{b,C}	-
30	0,268±0,001 ^{c,A}	0,267±0,001 ^{c,A}	0,346±0,001 ^{c,B}	0,365±0,001 ^{c,B}	0,305±0,001 ^{c,C}	-
40	0,342±0,001 ^{d,A}	0,340±0,002 ^{d,A}	0,427±0,001 ^{d,B}	0,421±0,007 ^{d,C}	0,388±0,001 ^{d,D}	0,406±0,002 ^{b,E}
Taxa de resfriamento (r_f) [°C min ⁻¹]						
10	2,59±0,06 ^{a,A}	6,04±0,25 ^{a,B}	25,58±0,30 ^{a,C}	78,62±1,96 ^{a,D}	16,05±0,39 ^{a,b,E}	-
20	2,82±0,03 ^{b,A}	7,10±0,23 ^{b,A}	55,53±3,60 ^{b,B}	64,16±1,58 ^{b,C}	18,06±0,63 ^{a,D}	-
30	2,98±0,09 ^{c,A}	6,30±0,14 ^{a,c,A}	54,98±4,23 ^{b,B}	65,25±3,60 ^{b,C}	13,55±0,78 ^{b,D}	-
40	2,62±0,02 ^{a,A}	6,59±0,10 ^{c,A}	70,56±2,18 ^{c,B}	67,51±1,74 ^{b,B}	12,12±2,92 ^{b,A}	37,10±7,52 ^C
Taxa de congelamento (r_c) [°C min ⁻¹]						
10	0,12±0,04 ^{a,A}	0,17±0,09 ^{a,A}	10,26±2,37 ^{a,B}	14,41±7,38 ^{a,B}	1,89±0,15 ^{a,A}	19,48±3,35 ^{a,B}
20	0,09±0,05 ^{a,A}	0,28±0,08 ^{a,b,A}	9,83±1,47 ^{a,b,B}	9,30±2,16 ^{a,b,B}	1,52±0,15 ^{a,b,A}	-
30	0,11±0,01 ^{a,A}	0,47±0,15 ^{b,c,A}	5,95±1,29 ^{b,A,B}	6,82±4,83 ^{a,b,B}	1,09±0,31 ^{b,A,B}	-
40	0,22±0,01 ^{b,A}	0,58±0,05 ^{c,A}	5,79±0,58 ^{b,B,C}	1,53±0,67 ^{b,A,B}	1,31±0,35 ^{a,b,A,B}	10,40±4,36 ^{b,C}

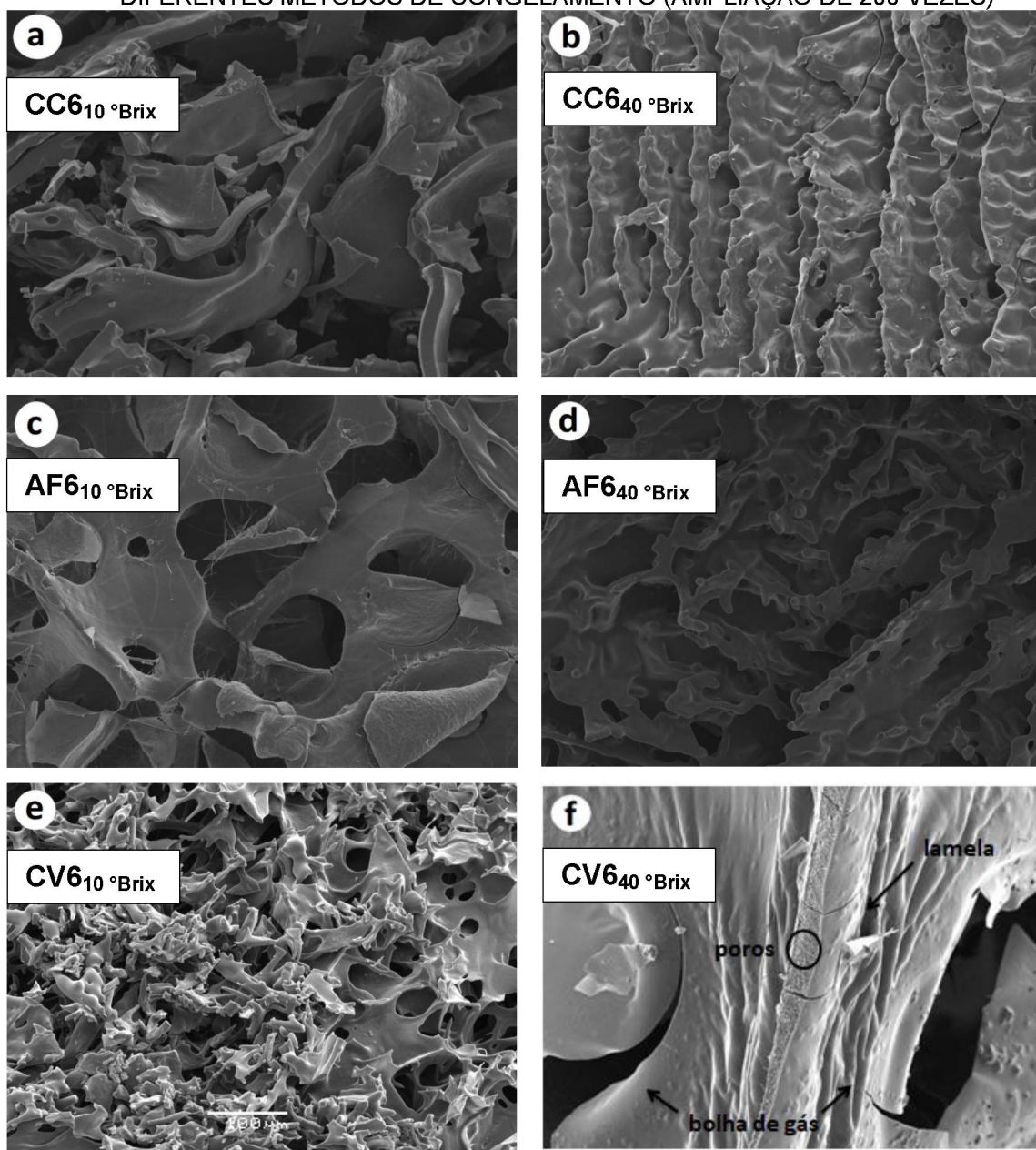
LEGENDA: ^{a-c, A-E} Médias seguidas pela mesma letra minúscula nas colunas e maiúscula nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

2.3.5 Efeito do Método de Congelamento na Microestrutura

Na FIGURA 2.12 são apresentadas as micrografias (ampliação de 200 vezes) de extrato de café com 10 e 40 °Brix submetidas aos métodos de congelamento AF, CC e CV. O efeito da concentração do extrato de café na microestrutura congelada das amostras submetidas aos métodos convencionais de congelamento pode ser verificado comparando as FIGURA 2.12a e 2.12c (10 °Brix) com as FIGURAS 2.12b e 2.12d (40 °Brix). As amostras com maior teor de umidade apresentaram uma microestrutura mais porosa, devido à maior quantidade de gelo formado. Além disso, as micrografias indicam que cristais de gelo maiores foram formados durante o congelamento do extrato de café com 10 °Brix em comparação com 40 °Brix, indicando uma menor quantidade de sítios de nucleação.

A diferença entre a microestrutura das amostras submetidas aos métodos convencionais de congelamento (AF e CC) e ao CV pode ser observada na FIGURA 2.12. A maior porosidade das amostras submetidas ao CV está relacionada principalmente à ebulição violenta, que ocorre durante o estágio de resfriamento evaporativo, a qual leva à formação de uma camada de espuma durante o congelamento. Na FIGURA 2.12f, observa-se duas bolhas de gás parcialmente fraturadas (regiões escuras) separadas pela lamela porosa. A menor taxa de congelamento e o maior período na zona crítica (0 a 5 °C), observado para AF e CC, resultaram na formação de cristais de gelo maiores e irregulares em comparação às amostras submetidas ao CV. Além disso, as temperaturas de nucleação mais baixas (aproximadamente -15 °C) e o maior grau de super-resfriamento observado para as amostras submetidas ao CV proporcionam uma distribuição homogênea dos cristais de gelo.

FIGURA 2.12 - MICROGRAFIAS DAS AMOTRAS DE EXTRATO DE CAFÉ SUBMETIDAS A DIFERENTES MÉTODOS DE CONGELAMENTO (AMPLIAÇÃO DE 200 VEZES)



LEGENDA: (a) CC6₁₀ °Brix; (b) CC6₄₀ °Brix; (c) AF6₁₀ °Brix; (d) AF6₄₀ °Brix; (e) CV6₁₀ °Brix; (f) CV6₄₀ °Brix.

2.3.6 Influência da Concentração e da Metodologia na Determinação da Temperatura de Congelamento do Extrato de Café

Os valores obtidos para a temperatura de congelamento (T_c) do extrato de café em diferentes concentrações (10 a 52 °Brix) determinados por DSC e pela curva de resfriamento ($T \times t$) são apresentados na TABELA 2.5. Na FIGURA 2.13 são apresentadas as curvas endotérmicas de fusão obtidas durante a análise de DSC. Fica evidente a diminuição da temperatura de congelamento e da entalpia de

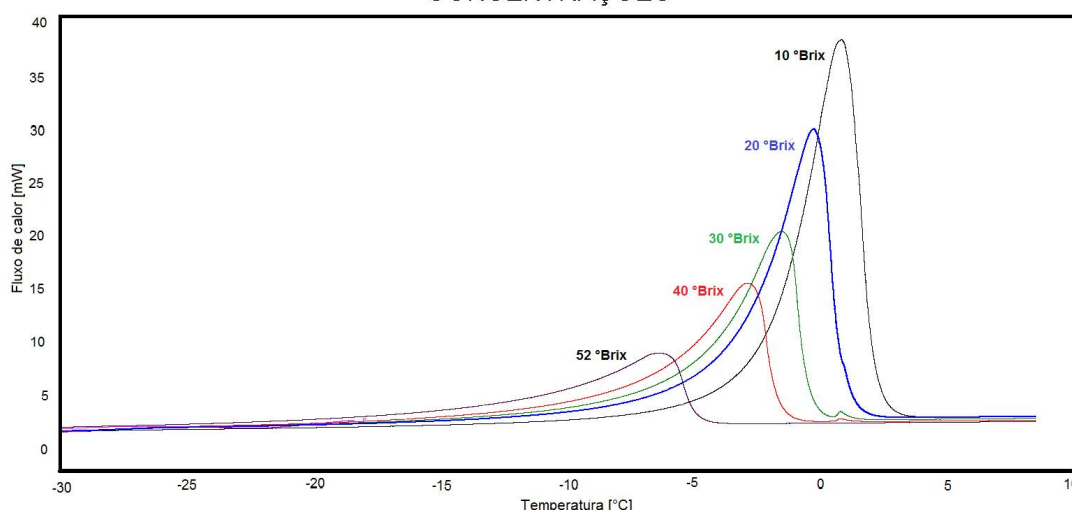
fusão (obtida pela integração da área do pico de fusão) com o aumento da concentração.

TABELA 2.5 – TEMPERATURA DE CONGELAMENTO DE EXTRATO DE CAFÉ EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES

Concentração (°Brix)	a_w	x_s (g g ⁻¹)	T_c (°C)	
			DSC	Curva T x t
10	0,987	0,094±0,001	-0,55±0,14 ^a	-0,42±0,04 ^a
20	0,983	0,180±0,001	-1,63±0,17 ^a	-1,32±0,08 ^b
30	0,979	0,258±0,001	-2,56±0,22 ^a	-2,26±0,04 ^b
40	0,972	0,342±0,002	-3,99±0,14 ^a	-3,54±0,13 ^b
52	0,957	0,434±0,003	-7,11±0,32 ^a	-6,57±0,14 ^b

LEGENDA: ^{a-b}Médias seguidas pela mesma letra nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

FIGURA 2.13 – PICOS ENDOTÉRMICOS DE FUSÃO DE EXTRATO DE CAFÉ EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES



As técnicas de DSC e da curva de resfriamento são as mais utilizadas para determinação da temperatura de congelamento de alimentos (BAINY; CORAZZA; LENZI, 2015; MATUDA; PESSÔA FILHO; TADINI, 2011; WANG; KOLBE, 1991; AULEDA et al., 2011; AYEL et al., 2005; RAHMAN et al., 2002; RAHMAN et al., 2015). Observa-se na TABELA 2.5 que houve diferença ($p < 0,05$) entre as metodologias, com exceção da amostra de menor concentração (10 °Brix). A temperatura inicial de congelamento obtida através da curva de resfriamento foi em média 0,35 °C maior que o valor encontrado com a técnica de DSC, com aumento da diferença entre os valores à medida que aumenta a concentração (ver TABELA 2.5). No entanto, ao considerarem-se as incertezas das medidas de cada técnica, é possível concluir que os dados obtidos pelas duas técnicas são similares. A acurácia

do método da curva de resfriamento pode ser comprometida devido a fatores como a posição e o tempo de resposta do termopar e o grau de super-resfriamento (CHEN; CHEN, 1997; MATUDA; PESSÔA FILHO; TADINI, 2011). Essa discrepância entre as técnicas também foi reportada por Wang e Kolbe (1991) e Matuda, Pessôa Filho e Tadini (2011). Embora cada técnica apresente diferentes vantagens e desvantagens, os dados obtidos por DSC são mais confiáveis, pois não são afetados pelo fenômeno de super-resfriamento (WANG; KOLBE, 1991; COGNÉ et al., 2003b). Os valores obtidos por meio das duas técnicas foram similares aos reportados por Moreno et al. (2015) para extrato de café na mesma faixa de concentração. Auleda et al. (2011) definiu uma região onde é esperado encontrar a temperatura de congelamento de alimentos com elevado teor de açúcares, como suco de frutas. A região corresponde à área entre as curvas de ponto de congelamento (T_c) da glucose e sacarose. Os valores de T_c observados neste trabalho estão nessa região. Isso ocorre porque o café é rico em carboidratos, com conteúdo de polissacarídeos que pode variar de 20 a 75 %, de acordo com a variedade, grau de torra e processo de extração (FARAH, 2012; MORENO et al., 2015; CLARKE; MACRAE, 1987).

Uma regressão polinomial quadrática foi ajustada aos dados obtidos para T_c por meio das técnicas de DSC e da curva de resfriamento para predição da temperatura de congelamento como função da fração mássica de sólidos. Os coeficientes das Equações 2.3 e 2.4 são resultantes do ajuste da equação aos dados obtidos por DSC e pela curva de congelamento (através de análises de regressão), respectivamente. O coeficiente de determinação obtido foi de 0,998 para ambas as metodologias, mostrando um bom ajuste.

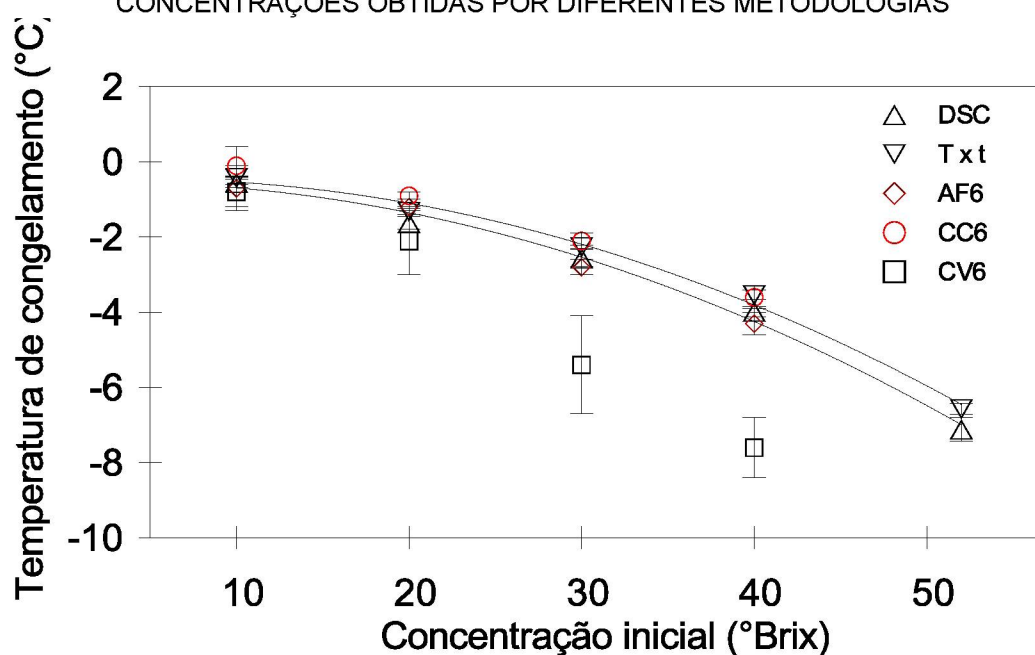
$$T_c = -32,005x_s^2 - 2,1794x_s \quad (2.3)$$

$$T_c = -32,523x_s^2 - 0,6781x_s \quad (2.4)$$

A temperatura de congelamento (T_c) do extrato de café obtida a partir dos perfis de temperatura das amostras submetidas aos métodos de congelamento convencionais (AF6 e CC6) e a vácuo (CV6) são apresentados na FIGURA 2.14 e comparados com os valores da T_c obtidos a partir das metodologias de curva de resfriamento e de DSC. Os valores obtidos para T_c para as amostras submetidas aos

métodos convencionais de congelamento (AF e CC) foram próximos daqueles obtidos por meio das técnicas de DSC e curva de resfriamento, porém distantes dos valores obtidos por CV. Essa variação pode ser explicada pelo fato do CV ser obtido através da evaporação da água/sublimação do gelo do produto sob baixas pressões. Assim, à medida que ocorre redução da temperatura, a solução é concentrada causando um deslocamento do ponto de congelamento. Além disso, o elevado GSR observado durante CV resulta em altas taxas de nucleação. Com isso, verifica-se uma maior concentração de soluto na porção não congelada no final do super-resfriamento e uma diminuição da T_c (MACLEOD et al., 2006; HINDMARSH; RUSSELL; CHEN, 2004). Portanto, os resultados apontam que, embora as técnicas de DSC e da curva de resfriamento sejam consideradas confiáveis, essas técnicas não podem ser usadas como única referência para prever a T_c durante o processo de congelamento a vácuo, especialmente para soluções de concentração superior a 20 °Brix.

FIGURA 2.14 – TEMPERATURA DE CONGELAMENTO DE EXTRATO DE CAFÉ EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES OBTIDAS POR DIFERENTES METODOLOGIAS



2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foi conduzida uma avaliação do método de congelamento a vácuo e sua aplicação para o congelamento de extrato de café. Os resultados obtidos mostram que o congelamento a vácuo pode aumentar significativamente as

taxas de congelamento de extrato de café, enquanto forma uma matriz congelada extremamente porosa, particularmente interessante para produtos que serão subsequentemente liofilizados. Com relação às condições experimentais avaliadas, é possível concluir que a concentração inicial da solução de extrato de café não afeta o tempo de congelamento a vácuo para taxas de queda de pressão suficientemente altas. Por outro lado, o aumento da espessura inicial da camada de extrato ou a redução da taxa de queda de pressão podem aumentar significativamente o tempo do processo. A temperatura inicial do extrato tem uma influência significativa na cinética de congelamento e na estrutura da matriz congelada somente quando essa está próxima da temperatura de congelamento da solução. Comparativamente aos métodos de congelamento convencionais, o congelamento a vácuo atinge taxas de remoção de calor significativamente maiores (como resultado dos diferentes mecanismos de transferência de calor envolvidos), proporcionando elevada perda de massa. Portanto, o congelamento a vácuo é uma alternativa muito interessante para a etapa de congelamento para a produção de café solúvel por liofilização.

CAPÍTULO 3 – EFEITO DO CONGELAMENTO A VÁCUO NO TRANSPORTE DE MASSA DURANTE LIOFILIZAÇÃO DE EXTRATO DE CAFÉ

Neste capítulo é apresentado o estudo da influência do congelamento a vácuo na cinética de secagem por liofilização de extrato de café. O efeito da espessura inicial da camada, concentração inicial e temperatura inicial do extrato de café na taxa de secagem também foi avaliado. Além disso, foram comparadas as cinéticas de liofilização utilizando como etapa inicial o congelamento a vácuo (CV-L) e o congelamento por contato com superfície fria (CC-L), bem como a influência desses processos na retenção de voláteis. Os resultados mostraram que a microestrutura extremamente porosa formada durante o congelamento a vácuo resultou em taxas de secagem primária (período governado pela sublimação) três vezes maiores comparativamente com CC-L. Associado às altas taxas de secagem e menor período na etapa de sublimação, as amostras submetidas ao CV-L apresentaram retenção de compostos voláteis ligeiramente superior. Portanto, o congelamento a vácuo pode ser uma alternativa eficiente associada à liofilização de soluções aquosas, como o extrato de café, onde o perfil aromático é relevante.

3.1 INTRODUÇÃO

A indústria de café solúvel agrega valor a segunda maior *commoditie* do mundo e é, portanto, uma grande geradora de receitas. A etapa de secagem define o nível de qualidade e de custo do produto final, podendo ser utilizado o método por atomização (*spray-drying*) ou liofilização. A secagem por liofilização custa até oito vezes mais e é caracterizada por taxas lentas e longos períodos, porém gera produtos de qualidade significativamente superior quando comparada com a atomização, especialmente por ocorrer a baixas temperaturas e sob condição de vácuo (ISHWARYA; ANANDHARAMAKRISHNAN, 2015; RATTI, 2001; CLARKE; MACRAE, 1987).

A liofilização é dividida em três etapas: congelamento do produto, sublimação do gelo (secagem primária) e dessecamento (secagem secundária). A sublimação consome grande parte da energia necessária para liofilização (aproximadamente metade). No entanto, as características da matriz congelada formada durante a etapa de congelamento controlam a cinética de secagem e os

parâmetros de qualidade do produto final, uma vez que os poros do produto são formados a partir da sublimação dos cristais de gelo (RATTI, 2001; TSINONTIDES et al., 2004). Como consequência, estudos que se concentrem no controle da etapa de congelamento com o objetivo de formar uma matriz congelada de estrutura que favoreça o transporte de vapor na etapa de secagem são de grande relevância (KONSTANTINIDIS et al., 2011; KRAMER; SENNHENN; LEE, 2002; GHIO; BARRESI; ROVERO, 2000; KHUSNATDINOV; PETRENKO, 1996). Em um ciclo típico de liofilização, o congelamento é realizado em uma câmara separada, por contato com superfícies frias ou submetendo o produto a uma corrente de ar frio. Para esses métodos, a velocidade de congelamento e, conseqüentemente, a estrutura dos cristais de gelo formados, dependem de parâmetros como a espessura da amostra, velocidade e temperatura do ar (IBARZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 2003). Neste cenário, o método de congelamento a vácuo desponta como uma tecnologia alternativa capaz de proporcionar altas taxas de congelamento e ainda formar uma matriz congelada de estrutura extremamente porosa, devido à geração de vapor no interior do produto. Isso deve-se ao congelamento a vácuo ocorrer através da evaporação da água livre do produto e da sublimação do gelo a baixas pressões (CHENG; LIN, 2007; COGNÉ et al., 2013; SATOH; FUSHINOBU; HASHIMOTO, 2002; ZHANG; GAO; ZHANG, 2016). A elevada perda de massa inerente ao método (principalmente em função da etapa evaporativa) apresenta-se como um fator vantajoso quando se deseja desidratar uma solução, como o extrato de café (GHIO; BARRESI; ROVERO, 2000). Apesar das vantagens mencionadas, estudos com foco no emprego do congelamento a vácuo como etapa inicial da liofilização são bastante escassos na literatura (GHIO; BARRESI; ROVERO, 2000). Ghio, Barresi e Rovero (2000) compararam as cinéticas de secagem por liofilização de frutas e vegetais com diferentes teores de água utilizando o congelamento a vácuo e o congelamento por contato com superfície fria. Esses autores verificaram uma redução de até 43,5 % no tempo de secagem utilizando o método a vácuo em comparação ao convencional. Por outro lado, não foram encontrados estudos que avaliem o efeito do congelamento a vácuo na liofilização de soluções aromáticas, como o extrato de café. Visto a importância do café solúvel no mercado mundial, é necessário buscar novas rotas de produção para a indústria, capazes de reduzir custos e manter a qualidade do produto final. Ainda, considerando a importância do impacto aromático no consumo dessa bebida, uma análise da retenção de compostos voláteis é

essencial na determinação da viabilidade de utilização de novas rotas de produção. Nesse contexto, o objetivo do estudo apresentado neste capítulo foi avaliar o efeito do congelamento a vácuo na cinética de secagem por liofilização de extrato de café e na retenção de compostos voláteis. A influência da espessura inicial da camada, concentração inicial e temperatura inicial do extrato de café na taxa de secagem também foi analisada. Além disso, o congelamento a vácuo foi comparado com o congelamento convencional por contato indireto com superfície fria para etapa inicial da liofilização de extrato de café.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Preparo das Amostras

O extrato concentrado (52 °Brix) foi diluído com água destilada a 20 °C para obtenção de soluções com concentração de 20 e 40 °Brix. A aferição da concentração de sólidos solúveis foi realizada utilizando um refratômetro (OPTIKA, modelo 2WAJ, EUA). A umidade e a atividade de água das soluções foram determinadas conforme descrito na Seção 2.2.1.1.

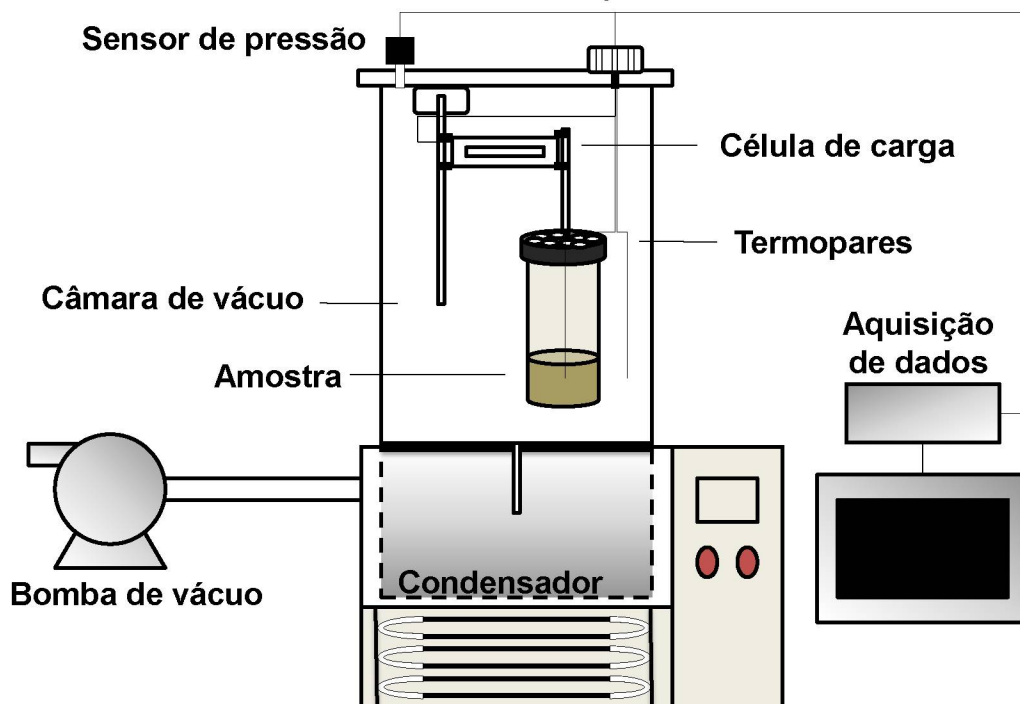
3.2.2 Dispositivo Experimental

3.2.2.1 Congelamento a vácuo e liofilização

O congelamento a vácuo e a liofilização do extrato de café foram realizados no dispositivo experimental apresentado na Seção 2.2.2.1. Porém, a tampa superior do equipamento foi modificada para a passagem da fiação de uma célula de carga e dos sensores de pressão e temperatura, conforme esquematizado na FIGURA 3.1. A adaptação do liofilizador de bancada para aquisição das curvas de secagem se baseou nas recomendações de Tribuzi e Laurindo (2014). A célula de carga do tipo *single point* (Alfa Instrumentos, GL-5, Brasil) com uma capacidade nominal de 5 kg e precisão de 0,1 g é sustentada por um suporte rígido, fixado na tampa da câmara. As amostras são acondicionadas em recipiente de tampa perfurada, o qual é rosqueado em uma haste rígida conectada à célula de carga. A célula é ligada a um sistema de condicionamento de sinal (Alfa Instrumentos, 3101CP, Brasil) conectado

a um computador, permitindo o monitoramento *on-line* da variação de massa da amostra.

FIGURA 3.1 – ESQUEMA DO DISPOSITIVO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA O CONGELAMENTO A VÁCUO E A LIOFILIZAÇÃO DE EXTRATO DE CAFÉ



FONTE: A autora (2019).

3.2.2.2 Congelamento convencional por contato em superfície fria

O congelamento convencional por contato com superfície fria foi realizado no dispositivo experimental apresentado na Seção 2.2.2.2.

3.2.3 Procedimento Experimental para Liofilização

A liofilização do extrato de café foi realizada utilizando na primeira etapa os métodos de congelamento a vácuo (CV-L) e por contato em superfície fria (CC-L). Foram realizadas três repetições de cada processo. O monitoramento da temperatura das amostras foi realizado através de termopares inseridos no centro da camada de extrato de café. As aquisições de dados de temperatura, massa e pressão foram realizadas com intervalos de amostragem de 10 segundos.

3.2.3.1 Liofilização utilizando o congelamento a vácuo

Para o processo de liofilização utilizando como etapa inicial o congelamento a vácuo (CV-L), foram avaliadas as seguintes variáveis de processo: (a) espessura inicial da camada de extrato de 6 mm (~23 g de amostra) e de 4 mm (~13 g de amostra); (b) concentração inicial do extrato de 40 e 20 °Brix; e (c) temperatura inicial do extrato de 20 e 0 °C. Por simplicidade, na sigla desse processo serão utilizados subscritos indicando as condições utilizadas, por exemplo CV-L_{20,6,20} representa CV-L_{concentração (°Brix), espessura (mm), temperatura inicial (°C)}.

O processo CV-L foi conduzido no dispositivo experimental esquematizado na FIGURA 3.1 (liofilizador de bancada adaptado). Após o acondicionamento do recipiente contendo a amostra no interior da câmara, esta foi hermeticamente fechada e a bomba de vácuo foi acionada. A pressão atmosférica foi restabelecida após 15 horas.

3.2.3.2 Liofilização utilizando o congelamento por contato indireto

A liofilização utilizando como etapa inicial o congelamento por contato indireto (CC-L) foi conduzida em dois equipamentos, uma vez que o congelamento da matriz foi realizado em uma câmara fria (nas condições descritas na Seção 2.2.2.2). Uma alíquota de extrato com temperatura inicial de 20 °C e concentração de 40 °Brix foi transferida para um recipiente na quantidade suficiente para formar uma camada de espessura de 6 mm (~23 g). A etapa de congelamento foi realizada a pressão atmosférica até que a temperatura no centro da camada de extrato de café atingisse -15 °C. Para as etapas subsequentes da liofilização (sublimação e dessecção), o recipiente foi transferido para o liofilizador (FIGURA 3.1) e a bomba de vácuo acionada. A pressão atmosférica foi restabelecida após 15 horas.

3.2.3 Parâmetros de Processo

Para cada condição de processo avaliada, foram determinados os valores de perda de massa nas etapas de congelamento (Δm_{wc}), sublimação (Δm_{ws}) e de dessecção (Δm_{wd}). Esses valores foram expressos como a porcentagem de redução de umidade após cada etapa da liofilização em relação à umidade inicial da amostra.

O tempo final das etapas de congelamento e sublimação do processo de liofilização, bem como o início da dessorção, foi determinado a partir dos perfis de temperatura das amostras, conforme proposto por Ghio, Barresi e Rovero (2000) e Marques, Ferreira e Freire (2007). Para o CV-L, o fim da etapa de congelamento (etapa I) foi definido como o ponto em que a amostra atinge a menor temperatura após a nucleação (aproximadamente $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$). Para as amostras submetidas ao processo CC-L, a temperatura mínima obtida para CV-L ($-15\text{ }^{\circ}\text{C}$) foi utilizada como parâmetro para marcar o final da etapa de congelamento (quando ocorre a transferência da amostra para a câmara de secagem). Para ambos os processos avaliados, o final do período de secagem primária (sublimação - etapa II) foi definido pela mudança drástica na inclinação das curvas de temperatura das amostras, tendendo à temperatura ambiente. Após esse ponto, inicia-se o período de secagem secundária (dessorção - etapa III). No final da dessorção, a temperatura das amostras atingem o equilíbrio com a temperatura ambiente (aproximadamente $15\text{ }^{\circ}\text{C}$) e o processo é finalizado após 15 horas.

Os valores de umidade das amostras ao final de cada etapa da liofilização foram determinados a partir das curvas de variação de massa (obtidas através do sistema de pesagem) e expressos em base seca (x_{db}). Todos os parâmetros foram apresentados como a média dos valores obtidos nas três repetições de cada processo.

3.2.4 Taxa de Secagem

As taxas de secagem (S) das amostras de extrato de café submetidas aos métodos CV-L e CC-L foram obtidas através da derivação das curvas de secagem. Para tal, as curvas de secagem foram suavizadas utilizando o filtro Savitzky–Golay no *software* MATLAB[®].

3.2.5 Modelos Empíricos

Cinco modelos empíricos (Page, Newton, Henderson e Pabis, logarítmico, dois-termos) foram testados para descrever a cinética de secagem por liofilização de extrato de café precedida por congelamento convencional ou a vácuo (QUADRO 3.1). Para tal, regressões não-lineares foram conduzidas usando o algoritmo de

otimização simplex no *software* MATLAB[®]. A qualidade do ajuste dos modelos aos dados experimentais foi determinada por meio do coeficiente de determinação (R^2), do qui-quadrado reduzido (X^2) e da raiz do erro quadrático médio (RMSE). Valores baixos de RMSE e X^2 aliados a valores próximos de 1 para R^2 indicam um bom ajuste dos modelos aos dados experimentais.

QUADRO 3.1 - MODELOS EMPÍRICOS UTILIZADOS PARA DESCREVER A CINÉTICA DE SECAGEM

Modelo	Equação	Referência
Page	$MR = e^{-k(t)^n}$	Krzykowski et al. (2018)
Newton	$MR = e^{-kt}$	Rudy et al. (2015)
Henderson e Pabis	$MR = ae^{-kt}$	Henderson e Pabis (1961)
Logarítmico	$MR = ae^{-kt} + b$	Midilli, Kucuk e Yapar (2002)
Dois-termos	$MR = ae^{-kt} + be^{-k_i t}$	Ergün, Çahskan e Dirim (2016)

em que a, b são coeficientes das equações, k e k_i são coeficientes de secagem (h^{-1}), n é o expoente, t é o tempo (h) e MR é a razão de umidade.

3.2.6 Cromatografia Gasosa Associada à Espectrometria de Massas (GC-MS) do Café Solúvel Liofilizado

A avaliação da retenção de compostos voláteis foi realizada por meio de microextração em fase sólida por *headspace* (HS-SPME) seguida de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), utilizando a metodologia proposta por Viegas e Bassoli (2007) para café solúvel, com algumas modificações. Para a HS-SPME, as amostras ($1,5 \pm 0,1$ g) foram alocadas nos *vials headspace* (Agilent, 20 mL vial, EUA) e mantidas a 70 °C por 15 min. Nesse período, a extração dos voláteis foi realizada através da exposição de uma fibra (Supelco, USA) em carboxen/polidimetilsiloxano (CAR/PDMS) ao *headspace* da amostra. Após a extração, os compostos foram dessorvidos termicamente a 250 °C diretamente no sistema de injeção do cromatógrafo a gás (Shimadzu, modelo GCMS2010 Plus, Japão) associado com um espectrômetro de massas (Shimadzu, modelo TQ8040, Japão). Foi utilizada uma coluna capilar modelo SH-RTX-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m), e o gás de arraste hélio (5,0 analítico) foi mantido sob vazão constante igual a 1,0 mL min⁻¹. Uma alíquota de 1 μ L de amostra foi injetada no sistema GC-MS, e a razão *split* usada foi 1:20. O forno foi programado para uma temperatura inicial de 40

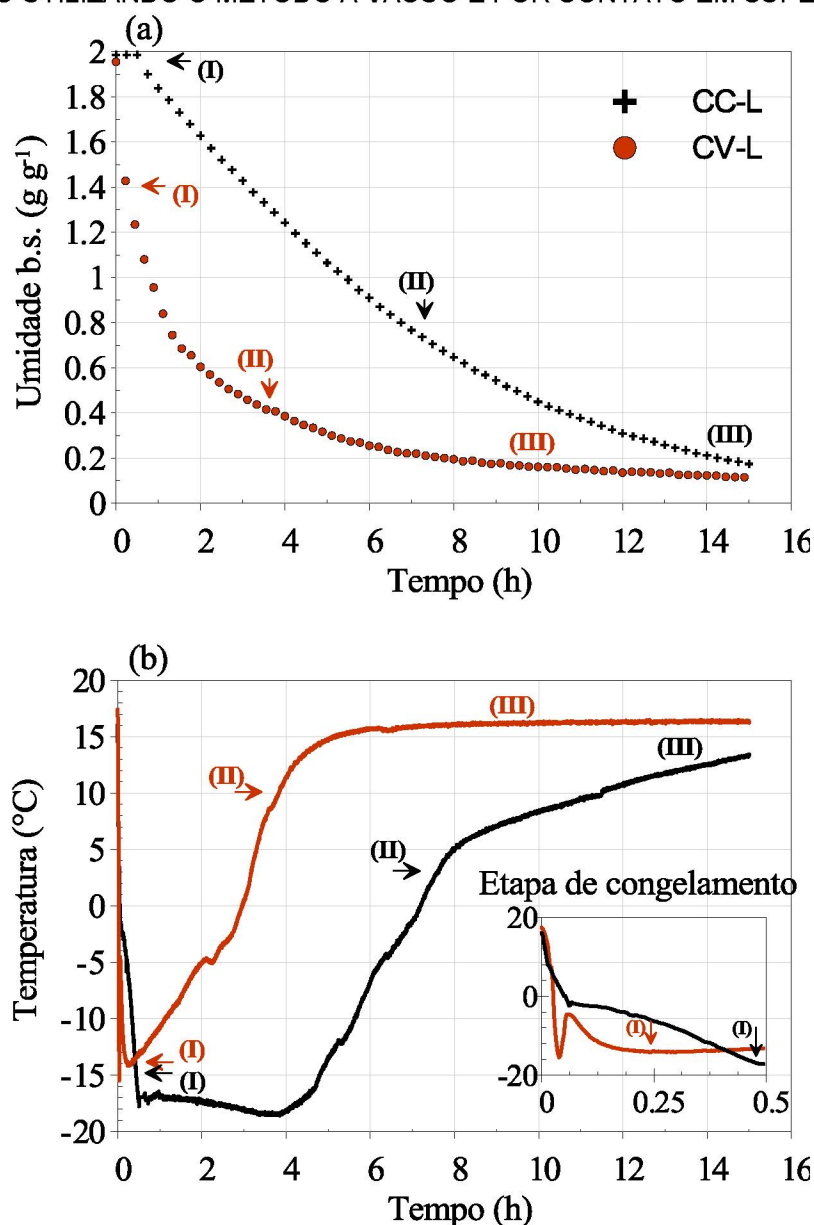
°C (5 min), seguido pelo aquecimento de 40–60 °C a 4 °C min⁻¹ (5 min) e por fim de 60–250 °C a 8 °C min⁻¹ (3 min). O detector de massas operou em modo *full-scan* (SCAN) em um intervalo de 35–400 *m/z* nas seguintes condições: energia de ionização de 70 eV, temperatura de interface de 270 °C; temperatura do quadripolo de 150 °C e temperatura da fonte de íons de 250 °C. Os dados gerados foram analisados utilizando o *software* GCMSsolution[®] (Shimadzu, versão 4.20, Japão) acoplado à biblioteca de espectros de massas NIST. As análises de GC-MS foram conduzidas em duplicata e o valor médio para a retenção de compostos voláteis foi calculado com base na área dos picos dos cromatogramas obtidos para as amostras.

3.3 RESULTADOS EDISCUSSÃO

3.3.1 Efeito do Congelamento a Vácuo na Cinética de Secagem por Liofilização

O efeito do método de congelamento (a vácuo e por contato) nas curvas de secagem por liofilização e nos perfis de temperatura do extrato de café pode ser observado na FIGURA 3.2.

FIGURA 3.2 – CINÉTICA DE SECAGEM POR LIOFILIZAÇÃO DE EXTRATO DE CAFÉ CONGELADO UTILIZANDO O MÉTODO A VÁCUO E POR CONTATO EM SUPERFÍCIE FRIA



LEGENDA: (a) Curvas de secagem (40 °Brix). (b) Perfis de temperatura (40 °Brix). (I): Final da etapa de congelamento; (II) Final da etapa de sublimação; (III) Período de secagem por dessecção.

As curvas apresentadas na FIGURA 3.2 representam a variação da umidade e de temperatura das amostras em todas as etapas da liofilização: (I) congelamento, (II) sublimação e (III) dessecção. Para as amostras submetidas ao processo CC-L, o final da etapa (I) foi definido como o tempo para a temperatura do centro geométrico da camada de extrato de café atingir -15 $^{\circ}\text{C}$ (FIGURA 3.2b), o qual foi de aproximadamente 30 min. Conforme esperado, durante esse período não foi verificado nenhuma variação de umidade para essas amostras (FIGURA 3.2a). Por

outro lado, uma elevada redução de umidade foi verificada durante a etapa (I) para as amostras submetidas ao CV-L, uma vez que a remoção de calor do produto é alcançada através da evaporação da água livre/sublimação do gelo formado a baixas pressões. O final da etapa (I) para o método a vácuo foi definido a partir dos perfis de temperatura como o ponto em que a amostra atinge a menor temperatura após a nucleação (GHIO; BARRESI; ROVERO, 2000), a qual foi de aproximadamente $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (representado pela primeira seta das FIGURA 3.2a e 3.2b). Para o CV-L, a sublimação de parte do gelo formado ocorre concomitantemente ao congelamento. No entanto, para o CC-L a etapa de sublimação inicia somente após a transferência das amostras para o liofilizador. Verifica-se que o CV-L foi mais eficiente na redução de umidade durante o período (II), no qual as taxas de migração do vapor dependem principalmente do tamanho dos poros e da microestrutura da camada congelada (MARQUES; FERREIRA; FREIRE, 2007). A sublimação cessa quando não há mais gelo na matriz e a partir desse ponto a taxa de secagem diminui drasticamente. Esses fatores refletem nos perfis de temperatura, onde verifica-se um aumento da temperatura das amostras para valores próximos à temperatura ambiente (aproximadamente $15\text{ }^{\circ}\text{C}$), indicando o início da etapa (III) (GHIO; BARRESI; ROVERO, 2000; MUJUMDAR, 2014). Embora uma parte da água ligada seja removida por dessorção através da camada seca formada durante a sublimação, esse fenômeno ocorre predominantemente quando resta somente a fração de água que não congelou (água ligada). A energia necessária para remover a água ligada é maior que a energia necessária para sublimação e com isso a velocidade de secagem cai drasticamente, conforme pode ser observado na FIGURA 3.2a, para ambos os processos avaliados (CV-L e CC-L). Como durante os experimentos não foi utilizado nenhuma fonte de calor adicional, essa etapa se estendeu demasiadamente.

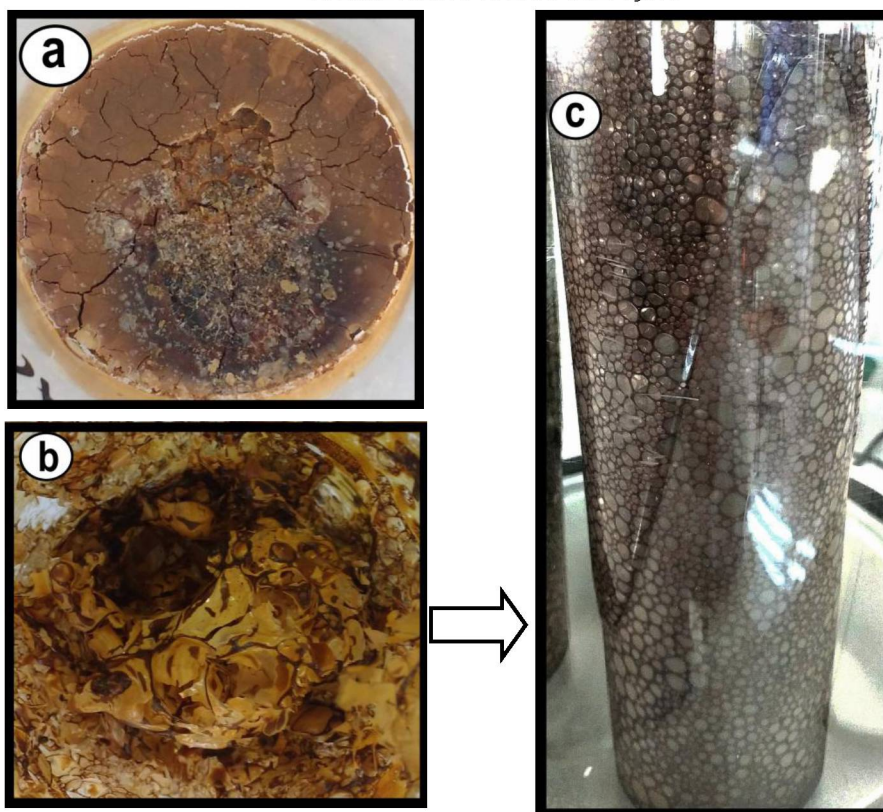
Observando a FIGURA 3.2a fica claro que a utilização do método a vácuo para a etapa inicial de congelamento do processo de liofilização de extrato de café pode aumentar consideravelmente a taxa de secagem. A umidade das amostras submetidas ao CV-L foi reduzida em 55 % do valor inicial (de 2 a $0,9\text{ g g}^{-1}$) na primeira hora de processo. Para CC-L, no mesmo período, esse valor foi inferior a 10 % (de 2 a $1,85\text{ g g}^{-1}$). Vale ressaltar que para o CC-L a redução da umidade só é verificada quando a bomba de vácuo é acionada (após a etapa de congelamento) e inicia a etapa de sublimação. Por outro lado, a etapa (I) durou cerca de 18 minutos

para o CV-L e foi responsável pela redução de aproximadamente 24,5 % da umidade inicial. Na etapa (II), as taxas de secagem se mantêm superiores para o CV-L em comparação com o CC-L, e as amostras atingem o final desse período aproximadamente 2 vezes mais rápido utilizando o congelamento a vácuo (ver segunda seta das FIGURA 3.2a e 3.2b). Além disso, no mesmo intervalo de tempo (~4 h), foi verificada uma redução de umidade 70 % superior para as amostras submetidas a CV-L. Esse resultado pode ser atribuído as diferentes estruturas formadas durante o congelamento do extrato de café, as quais podem ser observadas na FIGURA 3.3. Enquanto as amostras submetidas ao CC-L congelaram em uma camada compacta mantendo a espessura inicial após o congelamento (FIGURA 3.3a), observou-se a expansão das amostras submetidas ao processo CV-L durante a etapa de congelamento (com um aumento expressivo na espessura da camada de amostra de 6 para até 200 mm) e a formação de uma estrutura congelada em camada de espuma extremamente porosa (FIGURA 3.3b e 3.3c). A formação de espuma é resultado da evaporação do produto durante o congelamento a vácuo e, como a tensão superficial das soluções de extrato de café é suficientemente elevada, a estrutura formada durante o congelamento manteve-se estável durante as etapas subsequentes da liofilização. Assim, dependendo das condições de processo do CV-L, as amostras são desidratadas com estrutura análoga à utilizada na secagem convectiva em camada de espuma (BRANCO et al., 2016; CHEN et al., 2015; FRANCO et al., 2016; HIDAKA et al., 2018; PISAL et al., 2006; SANGAMITHRA et al., 2015; SRAMEK et al., 2015, 2016). Para esse último, taxas de secagem superiores são alcançadas quando comparadas com as obtidas na secagem de uma camada de líquido, pois ocorre o aumento substancial da área superficial da interface gás-líquido, acelerando o movimento interno da umidade (RATTI, 2009; HAJARE; MORE; PISAL, 2016; SANGAMITHRA et al., 2015). Por outro lado, uma limitação do processo é a redução da capacidade do equipamento, em função do espaço necessário para a expansão da solução. Para o processo CV-L, além da expansão da solução durante a ebulição intensa, o colapso descontrolado das bolhas pode causar perda de material. Essas limitações também foram observadas para o método de secagem em camada de espuma assistida por vácuo (VFD) (HAJARE MORE; PISAL, 2006; CHEN et al., 2015; HIDAKA et al., 2018; JANGLE; PISAL, 2012; PISAL et al., 2006; SCHOPPET et al., 1974; SRAMEK et al., 2016, 2015). Nesse método, a camada de espuma é gerada através da

ebulição de soluções ou suspensões viscosas sob vácuo e posteriormente esse material é submetido à secagem a vácuo (SRAMEK et al., 2016, 2015). Jangle e Pisal (2012) verificaram que durante o VFD a amostra não pode ocupar mais do que 25 % do volume do recipiente, devido à expansão. Sramek et al. (2015) obtiveram um produto final similar ao obtido por liofilização convencional utilizando o VFD, reduzindo o período de secagem em até 6 vezes.

A partir dos perfis de temperatura do extrato de café (FIGURA 3.2b), verifica-se que a amostra submetida ao processo CV-L atinge o final das etapas (I) e (II) em um período muito inferior comparativamente ao CC-L, considerando o critério adotado para o fim dessas etapas. Para o CV-L, isso ocorre em aproximadamente de 4 h de processo. Em contrapartida, a etapa de sublimação termina 7,5 h depois do congelamento para o CC-L. Na etapa (III) a temperatura do produto atinge um valor de equilíbrio com a temperatura ambiente. Durante esse período, o tempo para que as amostras submetidas ao CV-L atinjam $0,2 \text{ g g}^{-1}$ foi 75 % inferior comparativamente com CC-L. Vale ressaltar que nenhuma fonte de calor adicional foi utilizada, fator que poderia proporcionar taxas mais elevadas e acentuar a diferença observada entre CV-L e CC-L. Adicionalmente, como observado nos resultados apresentados no Capítulo 2, a taxa de congelamento das amostras submetidas ao congelamento a vácuo foi bastante superior àquela obtida durante o congelamento por contato (ver detalhe correspondente aos primeiros 30 minutos de processo na FIGURA 3.2b). Dessa forma, as altas taxas de congelamento aliadas à formação de uma estrutura congelada porosa (similar a uma camada de espuma) durante o congelamento a vácuo proporcionou o aumento da área para a transferência de massa durante a liofilização, resultando em taxas de migração de vapor muito superiores em comparação com CC-L durante a etapa subsequente de sublimação. A estrutura da camada seca formada durante CV-L favoreceu o transporte de vapor do interior do produto para superfície da frente de sublimação e na interface sólido-vapor dos poros da camada seca. Raharitsifa e Ratti (2010) observaram uma redução de até 5 vezes no tempo de processo de secagem por liofilização de uma camada de espuma de suco de maçã em comparação com uma camada de líquido.

FIGURA 3.3 - FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE EXTRATO DE CAFÉ COM 40 °Brix SUBMETIDAS À LIOFILIZAÇÃO

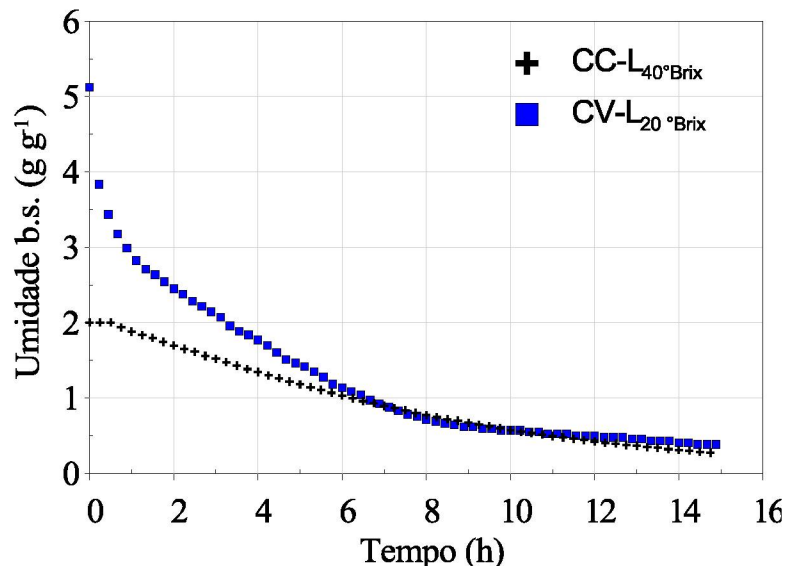


LEGENDA: (a) Camada de amostra liofilizada utilizando congelamento por contato indireto em superfície fria. (b) Camada de amostra liofilizada utilizando congelamento a vácuo. (c) Amostra em camada de espuma obtida durante a etapa de resfriamento evaporativo.

Como consequência da elevada perda de massa verificada durante o congelamento a vácuo de extrato de café, na discussão dos resultados apresentados no capítulo anterior levantou-se a hipótese dessa etapa substituir a etapa de concentração (geralmente realizada por crio-concentração) na produção de café solúvel liofilizado. Dessa forma, no processamento industrial o extrato bruto (~20 °Brix) iria direto para a etapa de secagem. Com o objetivo de verificar a viabilidade dessa nova rota de produção, as curvas de secagem por liofilização do extrato de café a 20 °Brix congelado sob vácuo foram comparadas com as curvas obtidas para as amostras a 40 °Brix submetidas ao CC-L (FIGURA 3.4). Verifica-se na FIGURA 3.4 uma rápida redução da umidade das amostras de 20 °Brix no início do processo CV-L, correspondente à etapa de congelamento. Para essa etapa, foi obtido um fator de concentração (FC - razão entre a fração mássica de sólidos após a etapa de concentração/congelamento e a fração inicial) de 1,42. Este valor é similar ao obtido para crio-concentração em blocos (assistida ou não por vácuo) de extrato de café e suco de maçã (MORENO et al., 2013; NAKAGAWA et al., 2010).

Ainda na FIGURA 3.4, observa-se que em apenas 3 horas de processo a amostra de 20 °Brix atingiu a umidade inicial da amostra de 40 °Brix submetida ao CC-L. Isso representa uma redução de 60 % da umidade inicial (de 5,1 a 2 g g⁻¹). Em aproximadamente 6 horas, os valores de umidade das amostras de 20 e 40 °Brix submetidas aos diferentes processos (CC-L e CV-L) praticamente se igualam. Portanto, os resultados indicam que o uso do congelamento a vácuo na etapa inicial da liofilização pode permitir a diminuição de uma operação unitária no processamento de café solúvel liofilizado – a crio-concentração. Vale ressaltar que a concentração do extrato de café (de aproximadamente 20 para 40 °Brix) é apontada como a operação de terceiro maior consumo energético na produção de café solúvel (SILVA; HIGA; SILVA, 2019). No entanto, a implementação dessa nova rota de produção em escala industrial deverá contar com uma análise econômica, visto que a utilização de soluções mais diluídas no sistema de congelamento a vácuo-liofilização irá causar um aumento considerável na carga do condensador.

FIGURA 3.4 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO E DO MÉTODO DE CONGELAMENTO NAS CURVAS DE SECAGEM POR LIOFILIZAÇÃO DE EXTRATO DE CAFÉ

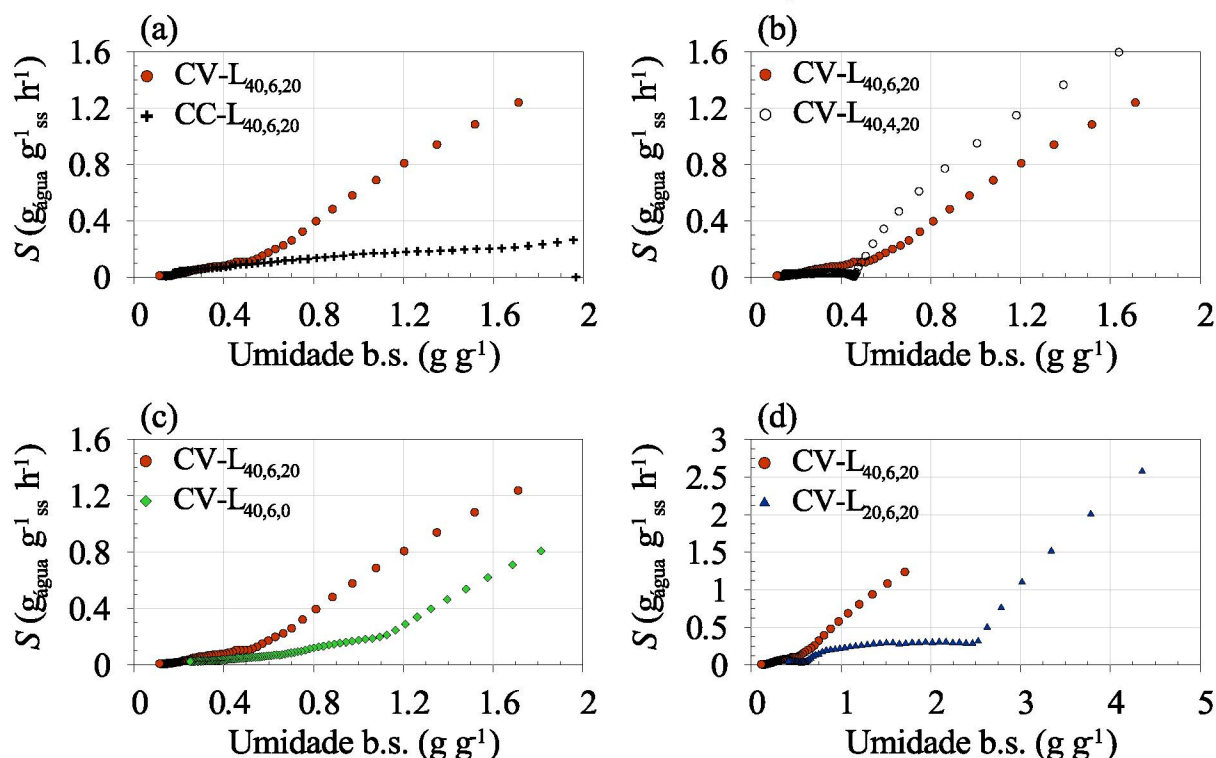


As taxas de secagem (S) por liofilização do extrato de café submetido a diferentes condições de congelamento são apresentadas na FIGURA 3.5. Os diferentes métodos de congelamento avaliados como etapa inicial da liofilização (CV e CC) resultaram em comportamentos distintos para taxas de secagem, como pode ser observado na FIGURA 3.5a. Nesta figura, é possível identificar três períodos durante o processo CV-L: um primeiro período a taxa decrescente (para faixa de

umidade de 2 até 1,4 g g⁻¹), correspondente à etapa de congelamento a vácuo; seguido por um segundo período a taxa decrescente (na faixa de 1,4 até 0,4 g g⁻¹), correspondente à etapa de sublimação; e, por último, um período onde as taxas tendem a zero (etapa de dessorção). O mesmo comportamento foi identificado durante a liofilização de frutas e vegetais precedida de congelamento a vácuo (GHIO; BARRESI; ROVERO, 2000). Por outro lado, para CC-L verifica-se o predomínio de um período inicial à taxa de secagem decrescente (2 até 0,6 g g⁻¹), no qual ocorre a redução de aproximadamente 70 % da umidade da amostra (etapa de sublimação), seguido por um segundo período à taxa decrescente (dessorção). Marques, Ferreira e Freire (2007) verificaram o mesmo comportamento durante a secagem por liofilização de acerola, utilizando congelamento convencional por ar frio na etapa inicial. No entanto, ao avaliar o efeito das taxas de congelamento com nitrogênio líquido (alta taxa) e por ar frio (baixa taxa) nas taxas de secagem, os autores observaram que as amostras congeladas lentamente apresentaram taxas de secagem superiores, ao contrário do que foi verificado neste estudo. Essa diferença pode ser explicada pela estrutura porosa formada durante o congelamento a vácuo a altas taxas (com a expansão da camada de amostra em até 33 vezes da espessura inicial), provocando o aumento das taxas de secagem.

Ainda na FIGURA 3.5a, observa-se que as taxas de secagem das amostras submetidas ao processo CV-L foram de até 1,3 g_{água}(g_{sólido seco}h)⁻¹ na etapa de congelamento. Por outro lado, para o CC-L, a redução de umidade foi insignificante nessa etapa. As altas taxas obtidas para CV-L podem ser atribuídas majoritariamente ao efeito evaporativo. As taxas de secagem para CV-L continuaram até 3,3 vezes superiores durante a etapa de sublimação, até a taxa se aproximar de zero quando as amostras atingem umidade de aproximadamente 0,5 g g⁻¹. Neste ponto, as taxas de secagem se igualam e a redução significativa nas taxas pode ser atribuída à remoção de água fortemente ligada (etapa de dessorção). Na etapa de dessorção, a morfologia da matriz congelada deixa de ser decisiva para redução de umidade (CEBALLOS; GIRALDO; ORREGO, 2012). Como a quantidade de água que deverá ser removida nessa etapa está relacionada com a quantidade de água não congelável (água ligada), uma forma de aumentar a taxa de secagem é introduzindo uma fonte de calor adicional (WANG; CHEN; CHEN, 2012).

FIGURA 3.5 - EFEITO DE DIFERENTES MÉTODOS DE CONGELAMENTO E CONDIÇÕES DE PROCESSO NAS TAXAS DE SECAGEM POR LIOFILIZAÇÃO DE EXTRATO DE CAFÉ



LEGENDA: (a) método de congelamento; (b) espessura de camada; (c) temperatura inicial; (d) concentração da solução. S: taxa de secagem.

A espessura de camada de extrato de café afetou a taxa de secagem por liofilização, como pode ser observado na FIGURA 3.5b. As amostras com 4 mm de espessura submetidas à liofilização precedida de congelamento a vácuo (CV-L_{40,4,20}) atingiram taxas de secagem até 19 % superiores comparativamente às aquelas das amostras com 6 mm (CV-L_{40,6,20}). Com a redução da espessura, o vapor percorre uma distância menor entre a frente de sublimação e a superfície da camada de extrato, resultando em uma resistência menor ao transporte de massa.

O efeito da temperatura inicial do extrato de café na taxa de secagem por liofilização precedida por congelamento a vácuo pode ser observado na FIGURA 3.5c. As taxas de secagem foram até 39 % menores para as amostras com temperatura inicial de 0 °C (CV-L_{40,6,0}) em comparação com as amostras a 20 °C. Isso pode ser atribuído ao menor período em que as amostras submetidas ao processo CV-L_{40,6,0} permanecem no estágio evaporativo, *i.e.*, como elas são submetidas a uma baixa pressão com menor temperatura, congelam mais rápido.

Com relação à concentração do extrato de café, a redução de 40 (CV-L_{40,6,20}) para 20 °Brix (CV-L_{20,6,20}) intensificou o efeito evaporativo no início do

processo devido à maior quantidade de água livre e, com isso, a taxa de redução da umidade na etapa de congelamento foi até 2 vezes superior (FIGURA 3.5d). Na etapa posterior de sublimação, as taxas de secagem da amostra de menor concentração se mantiveram superiores em comparação com as da amostra mais concentrada. A diminuição da concentração do extrato de café (40 para 20 °Brix) causa a redução da tensão superficial, diminuindo a capacidade da solução de formar uma estrutura em camada de espuma estável e, com isso, após o congelamento, a camada de extrato de café de menor concentração se manteve com espessura similar à inicial. No entanto, a maior quantidade de água contribuiu para intensificação da ebulição e para formação de uma quantidade maior de cristais de gelo, constituindo uma matriz de poros grandes, conectados e homogeneamente distribuídos que reduziram a resistência à transferência de massa bem como aumentaram a área para que ela ocorresse.

3.3.2 Parâmetros Avaliados Para a Liofilização Precedida de Diferentes Métodos/Condições de Congelamento

Os parâmetros de processo avaliados para o extrato de café submetido à liofilização precedida de diferentes métodos de congelamento e condições de processo são apresentados na TABELA 3.1. O fim das etapas de congelamento e sublimação, bem como o início da etapa de dessecção foi determinado conforme critério descrito anteriormente, utilizando como parâmetro os perfis de temperatura das amostras (GHIO; BARRESI; ROVERO, 2000; MARQUES; FERREIRA; FREIRE, 2007). Observa-se uma elevada perda de massa (Δm_{wc}) para o método de congelamento a vácuo, independentemente das condições avaliadas. A umidade inicial das amostras foi reduzida em aproximadamente um terço em menos de meia hora de processo. Esse fator é extremamente vantajoso, visto que o objetivo é desidratar uma solução diluída.

As amostras submetidas ao processo CV-L_{40,6,20} atingiram o fim da etapa de sublimação em um período 47 % menor (~4 h) em comparação com as amostras submetidas ao CC-L_{40,6,20}. Além disso, nessa etapa as amostras submetidas ao CV-L_{40,6,20} atingiram um valor de umidade 41 % menor comparativamente com CC-L_{40,6,20}. Conforme discutido anteriormente, essa diferença pode ser atribuída a dois fatores: (i) a evaporação da água na etapa de congelamento a vácuo e (ii) as

diferenças na estrutura da matriz congelada formada durante os dois métodos de congelamento avaliados. De forma geral, aproximadamente 90% do conteúdo de água inicial das amostras foi removido após 15 h de processo e as amostras submetidas a CV-L_{40,6,20} atingiram umidade inferior comparativamente às amostras submetidas aos demais métodos/condições de congelamento avaliados. Vale ressaltar que somente a introdução de uma fonte de calor adicional no processo permitiria que as amostras atingissem a umidade desejável para o café solúvel ($\sim 0,05 \text{ g g}^{-1}$).

TABELA 3.1 – PARÂMETROS DE PROCESSO PARA A LIOFILIZAÇÃO DE EXTRATO DE CAFÉ CONGELADO POR DIFERENTES MÉTODOS E CONDIÇÕES DE PROCESSO

Processo	Etapa de congelamento			Etapa de sublimação			Etapa de dessorção		
	t_c (h)	Δm_{wc} (%)	x_{db} (g g ⁻¹)	t_s (h)	Δm_{ws} (%)	x_{db} (g g ⁻¹)	t_d (h)	Δm_{wd} (%)	x_{db} (g g ⁻¹)
CC-L _{40,6,20}	0,54±0,04	0±0	1,97±0,06	7,5±1	65,4±5,3	0,64±0,11	15	91,1±2,5	0,17±0,08
CV-L _{40,6,20}	0,25±0,11	24,5±4,8	1,4±0,1	4,0±0,5	74,7±5,0	0,38±0,01	15	90,7±2,6	0,11±0,03
CV-L _{40,4,20}	0,20±0,04	34,7±0,4	1,33±0,06	5,1±1,1	77,6±1,2	0,41±0,03	15	91,3±0,3	0,16±0,01
CV-L _{40,6,0}	0,15±0,07	13,4±3,1	1,7±0,1	7,6±1,8	75,8±3,5	0,53±0,08	15	86,6±1,5	0,25±0,04
CV-L _{20,6,20}	0,41±0,17	31,7±2,7	3,3±0,2	11,4±1	84,0±6,6	0,56±0,08	15	87,1±6,5	0,41±0,09

3.3.3 Avaliação dos Modelos Empíricos

Os resultados da análise de regressão para os sete modelos empíricos avaliados para descrever a secagem por liofilização de extrato de café precedida por congelamento por contato e a vácuo são apresentados na TABELA 3.2. Para o processo CC-L, todos os modelos apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais, com destaque para o modelo de Page ($R^2 \geq 0,999$). Por outro lado, apenas o modelo de Page e dois-termos apresentaram elevado coeficiente de determinação ($R^2 \geq 0,990$) na predição da cinética de secagem do processo CV-L. Resultados similares foram encontrados por Krzykowski et al. (2018) e Rudy et al. (2015) para liofilização de pimenta e cramberry, respectivamente. Portanto, com base nos resultados estatísticos, o modelo de Page pode ser utilizado para descrever o processo de secagem por liofilização de extrato de café para ambos os métodos de congelamento. Diversos trabalhos utilizaram esse modelo para representar a cinética de secagem por liofilização, resultando em um ajuste satisfatório aos dados experimentais (ACAR; SADIKOGLU; DOYMAZ, 2015; ERGÜN; ÇAHSKAN; DIRIM, 2016; KRZYKOWSKI et al., 2018; RUDY et al., 2015; WANG et al., 2019).

TABELA 3.2 – EQUAÇÕES DOS MODELOS EMPÍRICOS AJUSTADOS AOS DADOS DE SECAGEM POR LIOFILIZAÇÃO DE EXTRATO DE CAFÉ E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Modelo	Processo	Equação	R^2	X^2	RMSE
Page	CC-L	$MR = e^{-0,1228(t)^{1,0990}}$	0,999	$9,9 \times 10^{-5}$	0,01
	CV-L	$MR = e^{-0,8033(t)^{0,4889}}$	0,990	$1,8 \times 10^{-4}$	0,01
Newton	CC-L	$MR = e^{-0,1508t}$	0,996	$3,1 \times 10^{-4}$	0,02
	CV-L	$MR = e^{-0,4972t}$	0,729	0,005	0,07
Henderson e Pabis	CC-L	$MR = 1,0368e^{-0,1563t}$	0,997	$2,2 \times 10^{-4}$	0,01
	CV-L	$MR = 0,6185e^{-0,2505t}$	0,890	0,002	0,05
Logarítmico	CC-L	$MR = 1,0406e^{-0,1514t} - 0,0102$	0,997	$2,0 \times 10^{-4}$	0,01
	CV-L	$MR = 0,6799e^{-0,4348t} + 0,0592$	0,975	$1,1 \times 10^{-4}$	0,01
Dois-termos	CC-L	$MR = -0,1025e^{-3,7256t} + 1,0529e^{-0,1586t}$	0,998	$1,7 \times 10^{-4}$	0,01
	CV-L	$MR = 0,2194e^{-0,0872t} + 0,6175e^{-0,8099t}$	0,994	$1,1 \times 10^{-4}$	0,01

3.3.4 Análise de Retenção de Compostos Voláteis

A TABELA 3.3 apresenta o número total de compostos voláteis (C), a área total dos picos ($\sum A_i$), a área dos picos de compostos voláteis selecionados com base no seu impacto no aroma do café ($\sum A_i$) e a área do pico correspondente à cafeína (A_c) obtidos através da análise CG-MS das amostras de café solúvel liofilizado obtidas através dos processos CC-L_{40,6,20}, CV-L_{40,6,20} e CV-L_{40,6,0}. A temperatura inicial foi avaliada para o congelamento a vácuo, pois está relacionada com o tempo que a amostra é exposta à evaporação. Verifica-se na TABELA 3.3 que o número de compostos, bem como a área total dos picos e a área sobre os compostos selecionados e sobre a cafeína, são maiores para CV-L comparativamente com CC-L. A perda de compostos voláteis durante a etapa de congelamento por contato pode ser atribuída ao longo período que as amostras ficaram expostas ao ar. Outro fator que pode ter contribuído para esses resultados é a taxa de secagem inferior obtida durante CC-L comparativamente com CV-L, bem como o maior tempo para atingir o fim da etapa de sublimação (14 h adicionais), a qual é controlada majoritariamente pela difusão da umidade para a superfície. Vários autores relacionaram a perda de compostos voláteis durante a liofilização às taxas lentas de secagem e afirmam que a maior perda desses compostos ocorre na etapa de sublimação comparativamente à dessorção (KROKIDA; PHILIPPOPOULOS, 2006; THIJSSSEN, 1971). A retenção de compostos aromáticos é afetada por vários fatores, incluindo a pressão de vapor de cada composto e sua volatilidade relativa (KROKIDA; PHILIPPOPOULOS, 2006). Entretanto, a perda desses compostos durante a secagem é governada majoritariamente pela sua migração para a superfície de evaporação (KROKIDA; PHILIPPOPOULOS, 2006; PETERSEN; LORENTZEN; FLINK, 1973; THIJSSSEN, 1971; SCHMALKO; ALZAMORA, 2001). A taxa em que essa migração ocorre está diretamente relacionada com o coeficiente de difusão dos compostos voláteis, os quais são fortemente dependentes da concentração de água e diminuem à medida que a água é removida, até atingir um valor crítico de umidade em que o sistema se torna completamente impermeável aos compostos voláteis (THIJSSSEN, 1971). No caso da liofilização, a umidade crítica está relacionada com a diminuição da frente de sublimação e aumento da camada seca, a qual se torna uma barreira à difusão dos compostos voláteis. Os melhores resultados para a retenção de compostos voláteis foram obtidos para o processo

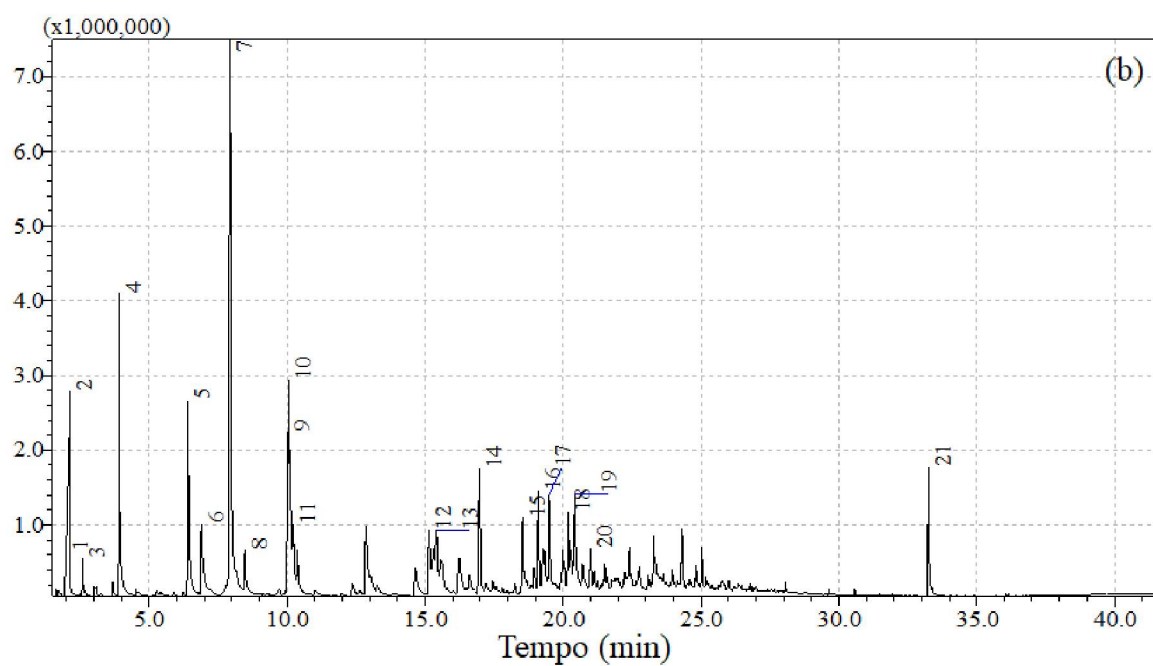
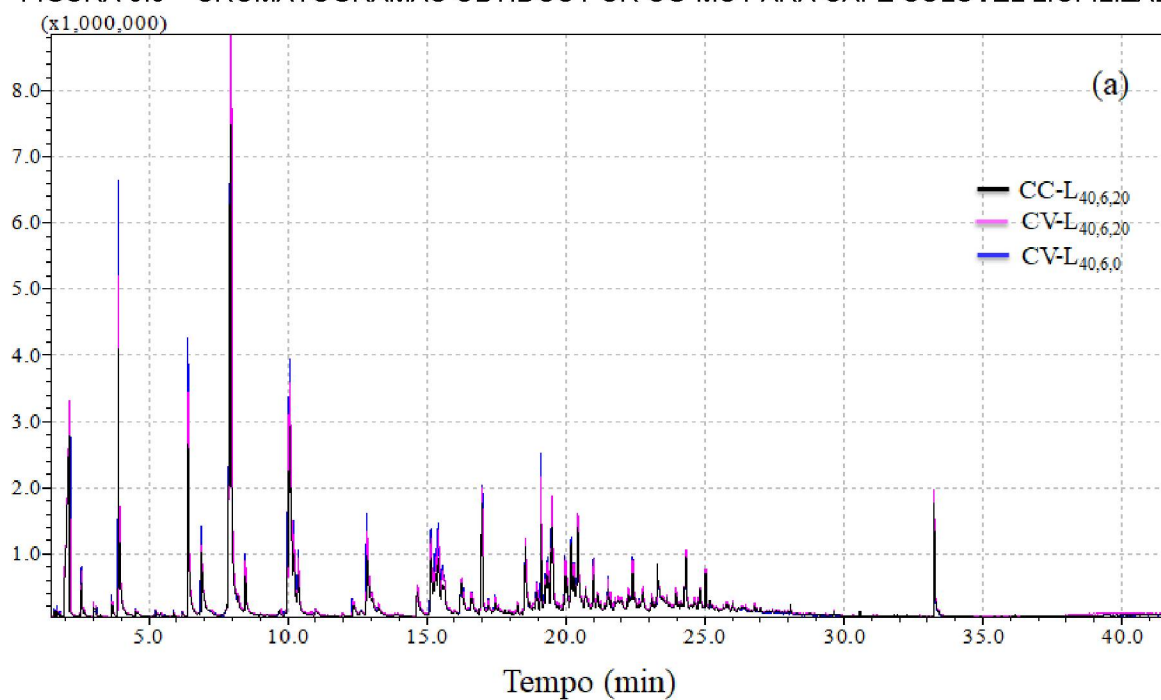
CV-L_{40,6,0}, como pode ser observado na TABELA 3.3. Conforme mencionado, a redução da temperatura inicial resultou em um período inferior da etapa de resfriamento evaporativo, e isso teve impacto positivo na retenção de voláteis.

TABELA 3.3 - NÚMERO TOTAL DE COMPOSTOS VOLÁTEIS (C), ÁREA TOTAL DOS PICOS ($\sum A_j$), ÁREA DOS PICOS SELECIONADOS DE COMPOSTOS AROMÁTICOS ($\sum A_i$) E ÁREA DO PICO CORRESPONDENTE À CAFEÍNA (A_c) OBTIDOS NA ANÁLISE CG-MS DE CAFÉ SOLÚVEL LIOFILIZADO

Processo	C	$\sum A_j$	$\sum A_i$	A_c
CC-L _{40,6,20}	71	$2,79 \times 10^8$	$1,25 \times 10^8$	$4,49 \times 10^6$
CV-L _{40,6,20}	78	$3,66 \times 10^8$	$1,66 \times 10^8$	$4,81 \times 10^6$
CV-L _{40,6,0}	80	$4,11 \times 10^8$	$1,91 \times 10^8$	$4,70 \times 10^6$

A FIGURA 3.6 apresenta os cromatogramas obtidos durante a análise CG-MS de café solúvel liofilizado obtido através dos processos CC-L_{40,6,20}, CV-L_{40,6,20} e CV-L_{40,6,0}. A FIGURA 3.6a ilustra a similaridade entre os cromatogramas obtidos para as amostras submetidas à liofilização precedida por diferentes condições de congelamento. Observa-se que as amostras submetidas ao congelamento a vácuo apresentam picos com uma área ligeiramente superior àqueles da amostra congelada por contato. Na FIGURA 3.6b são apresentados os picos utilizados para análise de retenção de compostos aromáticos e da cafeína para a amostra submetida ao CC-L. Esses compostos foram identificados por comparação com seu espectro de massa e aquele obtido da biblioteca NIST e estão apresentados na TABELA 3.4. A seleção desses compostos se baseou no seu impacto no aroma do café, bem como na representação desses aromas nas principais categorias de compostos encontrados no café: pirazinas, ácidos, cetonas, piridina, furanos e álcoois (CZERNY; GROSCH, 2000; CZERNY; MAYER; GROSCH, 1999; ISHWARYA; ANANDHARAMAKRISHNAN, 2015; WESCHENFELDER et al., 2015).

FIGURA 3.6 – CROMATOGRAMAS OBTIDOS POR CG-MS PARA CAFÉ SOLÚVEL LIOFILIZADO



LEGENDA: (a) Comparação entre diferentes condições de congelamento; (b) Picos dos compostos selecionados para análise de retenção.

TABELA 3.4 – COMPOSTOS IDENTIFICADOS NO CROMATOGRAMA DE EXTRATO DE CAFÉ POR COMPARAÇÃO COM O ESPECTRO DE MASSAS DISPONÍVEL NA BIBLIOTECA NIST

Número do pico	Composto	Tempo de retenção (min)
1	2,3-butanodiona	1,970
2	ácido acético	2,158
3	1-hidróxi-2-propanona	2,581
4	piridina	3,908
5	metil-pirazina	6,410
6	3-furaldeído	6,897
7	3-funometanol	7,964
8	1,2-diacetato-etanodiol	8,468
9	2,5-dimetil-pirazina	10,022
10	2,6-dimetil-pirazina	10,076
11	etil-pirazina	10,228
12	2-etil-6-metil-pirazina	15,152
13	trimetil-pirazina	15,421
14	2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	16,998
15	1-(1H-pirrol-2-il)-etanona	18,550
16	2,6-dietil-pirazina	19,112
17	2-metoxi-fenol	19,499
18	maltol	20,194
19	3-etil-2-hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona	20,434
20	5-metil-6,7-diidro-5H-ciclopentapirazina	21,001
21	Cafeína	33,248

3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados apresentados neste capítulo mostram que a utilização do congelamento a vácuo na etapa inicial da liofilização pode aumentar a taxa de secagem de extrato de café em relação ao congelamento convencional por contato com superfície fria, devido à geração de uma matriz congelada de estrutura extremamente porosa. Além disso, o produto desidratado utilizando o congelamento a vácuo apresentou retenção de compostos voláteis ligeiramente superior à obtida para o produto liofilizado congelado por contato com superfície fria, evidenciando sua viabilidade de utilização para soluções aromáticas. Essas vantagens somam-se à possibilidade de integração das operações de congelamento e secagem (sublimação e dessorção) em um mesmo equipamento, podendo reduzir os custos de produção e operação. Por outro lado, a formação de uma camada de espuma durante a evaporação das soluções de extrato de café pode reduzir a capacidade do equipamento, visto que somente uma parte do volume do recipiente poderá ser ocupado pela solução. Com relação às condições de congelamento a vácuo avaliadas, é possível concluir que a taxa de secagem diminui à medida que se aumenta a espessura da camada de extrato de café. O mesmo efeito é obtido com a redução da temperatura inicial. Em contrapartida, a utilização de soluções diluídas

permitted to reach high drying rates. In this way, desiccating the crude extract (~20 °Brix), with the vacuum freezing performing the function of water removal from the concentration stage, can be extremely advantageous for the soluble coffee industry. For validation of this new production route of soluble coffee, an economic analysis must be carried out. In this context, the production of soluble coffee by lyophilization using the vacuum freezing method as the initial stage presents itself as a viable alternative for reducing the drying time without compromising its aromatic profile.

CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO DO CAFÉ SOLÚVEL OBTIDO PELO PROCESSO INTEGRADO DE CONGELAMENTO A VÁCUO E LIOFILIZAÇÃO

O presente capítulo apresenta os resultados do efeito do congelamento a vácuo nas propriedades físicas, morfológicas, de reidratação e de estabilidade do café solúvel liofilizado. Para tal, as amostras obtidas por liofilização utilizando o congelamento a vácuo como etapa inicial (CV-L) foram caracterizadas quanto à higroscopicidade, densidade aparente e absoluta, porosidade, morfologia, cor, solubilidade, tempo de dispersão e isotermas de sorção. Complementando, as amostras obtidas por CV-L foram comparadas com amostras obtidas por liofilização utilizando o congelamento por contato indireto como etapa inicial (CC-L) e com amostras de café solúvel comerciais produzidas por atomização (AC) e liofilização (LC). Os resultados indicaram que é possível produzir café solúvel com características de qualidade e estabilidade similares ao café liofilizado comercial utilizando o congelamento a vácuo como etapa inicial da liofilização. Entretanto, os diferentes métodos de congelamento avaliados geraram produtos com aspectos físicos (cor, densidade e porosidade) e morfológicos distintos.

4.1 INTRODUÇÃO

O café é a segunda maior *commoditie* mundial e aproximadamente 50 % do grão produzido é destinado à produção de café solúvel (ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012). O Brasil é líder mundial na exportação do grão e do produto processado, o qual representa cerca de 37 % da produção (ABICS, 2019). Diante da importância do café solúvel no mercado global e a necessidade da indústria de implementar medidas que propiciem o aumento da eficiência dos seus processos para se manterem competitivas, novas tecnologias devem ser consideradas para sua produção. Neste contexto, o método de congelamento a vácuo desponta como uma alternativa interessante para a etapa de congelamento de produtos que serão liofilizados, como o extrato de café para produção de café solúvel. A partir desse método de congelamento é possível gerar uma matriz congelada extremamente porosa e, como consequência, propiciar altas taxas de secagem (GHIO; BARRESI; ROVERO, 2000). Estudos indicam que a utilização do congelamento a vácuo na etapa inicial da liofilização pode gerar uma redução de até 45 % no tempo de

processo em comparação com os métodos convencionalmente utilizados na indústria (congelamento por contato com superfície fria ou por ar frio) (GHIO; BARRESI; ROVERO, 2000). Como a sublimação do gelo origina os poros do produto, a formação de cristais de gelo pequenos gerados quando o congelamento ocorre sob altas taxas poderá afetar de maneira negativa as características de reidratação do produto final (CEBALLOS; GIRALDO; ORREGO, 2012). No entanto, apesar das altas taxas de congelamento obtidas com o método a vácuo, a geração de vapor no interior do produto forma uma matriz porosa que deverá favorecer a reidratação.

Em função dos elevados custos do processo de liofilização, novos métodos de secagem têm sido investigados para a produção de café solúvel com o objetivo de obter-se um produto com nível de qualidade similar ao liofilizado. Ishwarya e Anandharamakrishnan (2015) verificaram que a utilização do método alternativo de *spray-freeze-drying* (SFD) pode gerar um produto de características superiores ao café solúvel atomizado e liofilizado, quanto à retenção de compostos voláteis e propriedades de fluxo. O método de *refractance window* (RW) também se mostrou uma alternativa viável para produção de café solúvel. Segundo Parisotto et al. (2014), o produto obtido é mais escuro e apresenta menor tempo de dispersão em comparação com o café solúvel liofilizado e atomizado. No entanto, estudos sobre o efeito do congelamento a vácuo na qualidade de alimentos liofilizados em pó não foram encontrados na literatura. Diante disso, o objetivo do estudo apresentado neste capítulo foi avaliar o efeito do congelamento a vácuo utilizado como etapa inicial do processo de liofilização nas propriedades físicas, morfológicas, de reidratação e de estabilidade de café solúvel. Para tal, amostras de café solúvel obtidas a partir do processo proposto CV-L e do processo convencional CC-L foram caracterizadas quanto à higroscopicidade, cor, densidade aparente e absoluta, porosidade, morfologia, solubilidade, tempo de dispersão e isotermas de sorção. Adicionalmente, os resultados obtidos para as amostras submetidas ao processo CV-L foram comparados com os obtidos para amostras de café solúvel comerciais obtidas por atomização e liofilização.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Matéria-prima e Preparo das Amostras

Para obtenção de soluções com concentração de 40 °Brix, extrato de café concentrado (52 °Brix) foi diluído com água destilada a 20 °C. A aferição da concentração de sólidos solúveis foi realizada em triplicata através de um refratômetro (OPTIKA, modelo 2WAJ, EUA).

A umidade e a atividade de água das soluções foram determinadas em triplicata conforme descrito na Seção 2.2.1.1.

As amostras de café solúvel comerciais (liofilizado e atomizado - marca Café Iguaçu) foram adquiridas no comércio local da cidade de Curitiba – PR.

4.2.2 Procedimento Experimental

Para a produção dos pós, os seguintes processos foram avaliados: (i) liofilização utilizando como etapa inicial o congelamento a vácuo (CV-L) e (ii) liofilização com o congelamento por contato indireto com superfície fria como etapa inicial (CC-L). Os processos de secagem CV-L e CC-L foram conduzidos conforme descrito nas Seções 3.2.3.1 e 3.2.3.2, respectivamente.

A camada de café liofilizada foi submetida a dois tipos de moagem: (i) moagem em moinho de facas (Britânia, modelo Multi Pro, Brasil) e peneiramento em malha de 100 mesh ($dp \leq 0,150$ mm), obtendo-se amostras denominadas CV-Lp e CC-Lp e (ii) moagem grosseira ($dp > 0,250$ mm), obtendo-se café solúvel granulado denominado CV-Lg e CC-Lg.

4.2.3 Umidade e Atividade de Água

A umidade e a atividade de água dos pós foram determinadas em triplicata conforme descrito na Seção 2.2.1.1.

4.2.4 Higroscopicidade

A higroscopicidade (HG) consiste na capacidade do alimento desidratado de adsorver água a partir de um ambiente com umidade relativa superior (JAYA; DAS, 2004) e pode ser relacionado com sua estabilidade física, química e microbiológica (OLIVEIRA; CLEMENTE; COSTA, 2014). A HG foi determinada de acordo com a metodologia proposta por Tonon, Brabet e Hubinger (2008). Para tal, aproximadamente 1 g de amostra foi alocada em um recipiente hermético contendo uma solução saturada de NaCl ($a_w = 0,753$) a 25 °C. Após atingido o equilíbrio, a amostra foi pesada e a HG foi expressa como a porcentagem de umidade adsorvida em relação à massa seca inicial da amostra.

4.2.5 Densidade Aparente, Absoluta e Porosidade

A densidade aparente (ρ_a) das amostras de café solúvel foi obtida vertendo-se aproximadamente 5 g do pó no interior de uma proveta graduada certificada, a qual foi repetidamente batida sobre uma superfície reta até a observação de uma altura de leito constante. A partir da massa da amostra adicionada à proveta e do volume ocupado, a densidade aparente do leito de partículas foi determinada e expressa em g mL^{-1} .

Para a determinação da densidade absoluta (ρ_{abs}), aproximadamente 2,5 g de pó foi colocado em uma proveta e o volume vazio foi preenchido com tolueno (utilizado por sua habilidade de penetrar nos poros conectados à superfície do material sem haver dissolução do mesmo). A densidade absoluta do leito foi calculada por meio da Equação 4.1.

$$\rho_{abs} = \frac{m_s}{V_s} \quad (4.1)$$

em que m_s é a massa de sólidos (g), V_s é o volume ocupado pela massa de sólidos (mL).

A porosidade das amostras (ε) foi determinada a partir dos valores de densidade absoluta (ρ_{abs}) e aparente (ρ_a), conforme a Equação 4.2.

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_{abs}}\right) \cdot 100 \quad (4.2)$$

4.2.6 Cor

As medidas de cor das amostras de café solúvel foram realizadas por um colorímetro MiniScan (HunterLab, XE Plus, EUA). Foram utilizadas as coordenadas do sistema CIEL*a*b* (*Commission internationale de l'éclairage*), onde o L* representa a luminosidade, o a* a variação entre o vermelho (+a) e o verde (-a) e o b* a variação entre o amarelo (+b) e o azul (-b). A cromaticidade (C*) das amostras foi obtida de acordo com a Equação 4.3 e a diferença total de cor foi avaliada pelo parâmetro ΔE (Equação 4.4), utilizando como padrão o café liofilizado comercial.

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (4.3)$$

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4.4)$$

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

As microscopias das amostras de café solúvel foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JSM 6360 LV, Japão) sob aceleração de voltagem de 15 kV. Para as imagens, as amostras foram recobertas com ouro utilizando um metalizador (Balzers, SCD 030, EUA). Foram obtidas microscopias com ampliação de 200, 400 e 800 vezes.

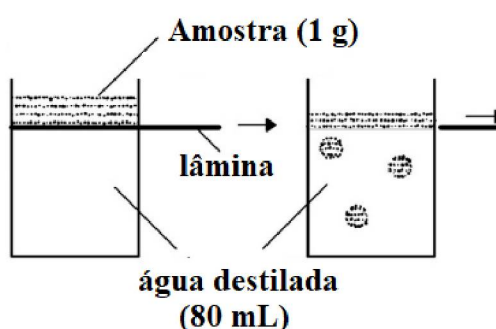
4.2.8 Solubilidade

A solubilidade foi determinada de acordo com o método descrito por Cano-Chauca et al. (2005). Tal método consistiu na adição de 1 g de amostra a um recipiente contendo 100 mL de água destilada, operando com agitação magnética a alta velocidade por 5 minutos, seguida por centrifugação a 3000 g também por 5 minutos. Posteriormente, uma alíquota de 25 mL do sobrenadante foi retirada e levada à estufa a 105 °C até massa constante. A solubilidade foi expressa como a porcentagem da variação da massa seca em relação à massa seca inicial.

4.2.9 Tempo de Dispersão

O tempo de dispersão é definido como o tempo necessário para a completa submersão das partículas de pó quando em contato com a superfície de um líquido (DACANAL; MENEGALLI, 2010). Esse foi determinado de acordo com a metodologia proposta por Hoge Kamp e Schubert (2003), utilizando o aparato experimental apresentado na FIGURA 4.1. Para tal, um recipiente foi preenchido com 80 mL de água destilada a 27 °C e aproximadamente 1 g de amostra foi depositada sobre uma lâmina, a qual foi colocada sobre a superfície do líquido. Essa lâmina foi rapidamente deslocada e o tempo necessário para que as partículas ficassem completamente imersas no líquido foi medido.

FIGURA 4.1 – APARATO UTILIZADO PARA DETERMINAR O TEMPO DE DISPERSÃO



FONTE: Adaptado de Dacanal e Menegalli (2010).

4.2.10 Isotermas de Sorção

As isotermas de sorção das amostras de café solúvel obtidas pelos métodos CV-L e CC-L foram determinadas pelo método gravimétrico estático. Nove soluções salinas saturadas foram preparadas (LiCl , CH_3COOK , K_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, KI , NaCl , KCl e BaCl_2) para fornecerem valores de umidade relativa entre 11,3 e 90,2 % na temperatura de 25 °C (GREENSPAN, 1977). Para a obtenção das isotermas, amostras de aproximadamente 1 g de café solúvel em pó foram pesadas em cápsulas de plástico e acondicionadas em potes herméticos contendo as soluções salinas a 25 °C. As amostras foram periodicamente pesadas em uma balança analítica, até que a massa se mantivesse constante. Depois de atingido o equilíbrio,

a umidade foi determinada através do método gravimétrico conforme metodologia descrita na Seção 2.2.1.1. Todas as análises foram realizadas em triplicada e os resultados expressos como a média obtida nas três repetições.

O modelo GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) foi ajustado aos dados da isoterma de sorção de umidade dos pós de café solúvel (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2005). Esse modelo é expresso pela Equação 4.5.

$$X_{eq} = \frac{(C - 1)Ka_w X_m}{1 + (C - 1)Ka_w} + \frac{Ka_w X_m}{1 - Ka_w} \quad (4.5)$$

em que X_{eq} é a umidade de equilíbrio (b.s.), X_m é a umidade adsorvida na monocamada (b.s.), C é a constante de Guggenheim (que pode ser relacionada com o calor total de sorção na primeira camada) e K é constante do modelo (que pode ser relacionada com o calor total de sorção de água na multicamada). Os parâmetros foram estimados ajustando-se o modelo matemático aos dados experimentais através de regressão não-linear, usando o método dos mínimos quadrados com o *software* MATLAB[®]. A adequação do modelo aos dados experimentais foi avaliada através do coeficiente de determinação (R^2) e da raiz do erro médio quadrático (RMSE).

4.2.11 Análise Estatística

O tratamento estatístico dos resultados obtidos foi realizado com o auxílio do *software* STATISTICA[®] 7.0. A fim de verificar a existência de diferenças significativas entre os parâmetros avaliados para as diferentes amostras de café solúvel foi realizada análise de variância simples (ANOVA). A comparação de médias para os fatores que apresentaram diferença significativa a um nível de significância de 5 % ($p < 0,05$) foi realizado pelo teste de Tukey.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Propriedades Físicas e Físico-Químicas do Café Solúvel

Na TABELA 4.1 estão apresentados os valores de umidade em base seca (x_{bs}), atividade de água (a_w) e higroscopicidade (HG) do café solúvel produzido por liofilização utilizando como etapa inicial o congelamento a vácuo (CV-L) e o congelamento por contato indireto com superfície fria (CC-L). Adicionalmente, os resultados desses parâmetros para as amostras de café solúvel atomizado (AC) e liofilizado (LC) comerciais também são apresentados.

TABELA 4.1 – UMIDADE, ATIVIDADE DE ÁGUA E HIGROSCOPICIDADE DO CAFÉ SOLÚVEL OBTIDO POR DIFERENTES PROCESSOS DE SECAGEM

Amostra	x_{bs} (g g ⁻¹)	a_w	HG (%)
CV-Lg	0,074±0,003 ^{b,c}	0,139±0,011 ^{a,b}	16,6±0,8 ^b
CV-Lp	0,093±0,001 ^d	0,202±0,013 ^b	18,5±1,2 ^{a,b}
CC-Lg	0,067±0,002 ^b	0,129±0,010 ^{a,b}	17,1±0,5 ^b
CC-Lp	0,072±0,003 ^{b,c}	0,196±0,004 ^b	19,5±0,5 ^a
LC	0,041±0,002 ^a	0,180±0,043 ^{a,b}	24,1±1,1 ^c
AC	0,037±0,001 ^a	0,248±0,047 ^a	20,6±0,3 ^a

LEGENDA: ^{a-c} Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$).

As amostras de café solúvel obtidas por CV-L e CC-L apresentaram valores médios de umidade e atividade de água inferiores a 0,093 g g⁻¹ (b.s.) e 0,20, respectivamente. Esses valores são significativamente superiores ($p < 0,05$) comparativamente às amostras comerciais. Os maiores valores de x_{bs} e a_w foram observados para as amostras submetidas à moagem e peneiramento (CV-Lp e CC-Lp), em função do longo período de exposição das amostras às condições ambientais e do aumento da superfície de contato das partículas (devido à redução no seu tamanho comparativamente com as demais amostras). Segundo Dupas-Langlet et al. (2016), produtos desidratados absorvem umidade do ar rapidamente e, com isso, os valores de x_{bs} e a_w determinados experimentalmente podem ser significativamente afetados.

Os valores de higroscopicidade (HG) observados para as amostras submetidas aos processos CC-L (17,1 a 19,5 %) e CV-L (16,6 a 18,5 %) foram significativamente menores do que aqueles obtidos para as amostras comerciais (valor médio de 22,6 %). Jaya e Das (2004) obtiveram valores inferiores de HG (9 a 10 %) em relação aos obtidos neste trabalho para café solúvel, utilizando metodologia diferente. Por outro lado, Caparino et al. (2012) obtiveram resultados similares aos obtidos neste trabalho na avaliação de HG de pó de manga obtido por liofilização, atomização, *refractance window* e *drum dryer* usando a mesma

metodologia. Essa similaridade entre os valores de HG de café e frutas é esperada, devido ambas as matrizes serem ricas em açúcares (principais responsáveis pela absorção de água em alimentos em pó) (OLIVEIRA; CLEMENTE; COSTA, 2014).

Na TABELA 4.2 estão apresentados os dados da densidade aparente (ρ_a), absoluta (ρ_{abs}) e a porosidade (ε) do leito de partículas de café solúvel obtidas por diferentes processos de congelamento/secagem.

TABELA 4.2 – DENSIDADE APARENTE, ABSOLUTA E POROSIDADE DO CAFÉ SOLÚVEL OBTIDO POR DIFERENTES PROCESSOS DE SECAGEM

Amostra	$\rho_a(\text{g mL}^{-1})$	$\rho_{abs}(\text{g mL}^{-1})$	ε (%)
CV-Lg	0,684±0,005 ^b	1,404±0,020 ^a	51,3±0,7 ^a
CV-Lp	0,700±0,003 ^a	1,520±0,076 ^{d,e}	54,9±2,3 ^c
CC-Lg	0,686±0,006 ^b	1,478±0,004 ^e	53,6±0,1 ^{a,c}
CC-Lp	0,720±0,007 ^{a,b}	1,604±0,016 ^{a,d}	55,1±0,4 ^c
LC	0,285±0,002 ^c	0,849±0,021 ^b	68,2±0,8 ^b
AC	0,270±0,010 ^c	0,609±0,020 ^c	53,3±1,5 ^{a,c}

LEGENDA:^{a-e} Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$).

Verifica-se na TABELA 4.2 que as amostras de café solúvel obtidas por CC-L e CV-L apresentaram maiores valores de densidade aparente e menores valores de porosidade em comparação com a amostra comercial de café liofilizado (LC). Essas características implicam em menor quantidade de ar entre as partículas de pó, o que pode retardar a degradação do produto durante o armazenamento. Além disso, valores de densidade aparente elevados podem ser interessantes para o dimensionamento de embalagens (possibilitando um maior grau de empacotamento) (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2005). Ishwarya e Anandharamakrishnan (2015) apresentaram valores similares para densidade aparente de café solúvel produzido por *spray-freeze-drying* em comparação aos obtidos neste trabalho para as amostras submetidas ao processo CV-L.

A diferença significativa ($p > 0,05$) observada entre os valores de porosidade da amostra comercial liofilizada e das obtidas experimentalmente (CC-L e CV-L) pode ser atribuída à compactação das partículas, como consequência do processo de moagem realizado depois da secagem, ao contrário do que ocorre no processamento industrial (TABELA 4.2). Na indústria, o fracionamento da camada congelada e a classificação das partículas é realizada após a etapa de congelamento. Ainda na TABELA 4.2 observa-se que as amostras de café solúvel com tamanho de partícula menor (CV-Lp e CC-Lp) densidade aparente maior

comparativamente às partículas maiores submetidas aos mesmos processos (CC-Lg e CV-Lg). Caparino et al. (2012) também observaram essa relação entre o tamanho da partícula e a densidade aparente.

Os valores dos parâmetros de cor das amostras de café solúvel (L^* , a^* , b^* , C^* , ΔE) submetidas aos diferentes processo de congelamento/secagem estão apresentados na TABELA 4.3. Os parâmetros de cor L^* , a^* , b^* , C^* adotados como base para uma boa aceitação no mercado de café solúvel são de $35,44 \pm 0,26$, $13,75 \pm 0,09$, $25,4 \pm 0,33$, $28,94 \pm 0,33$, respectivamente (ISHWARYA; ANANDHARAMAKRISHNAN, 2015).

TABELA 4.3 – PARÂMETROS DE COR DO CAFÉ SOLÚVEL OBTIDO POR DIFERENTES PROCESSOS DE SECAGEM

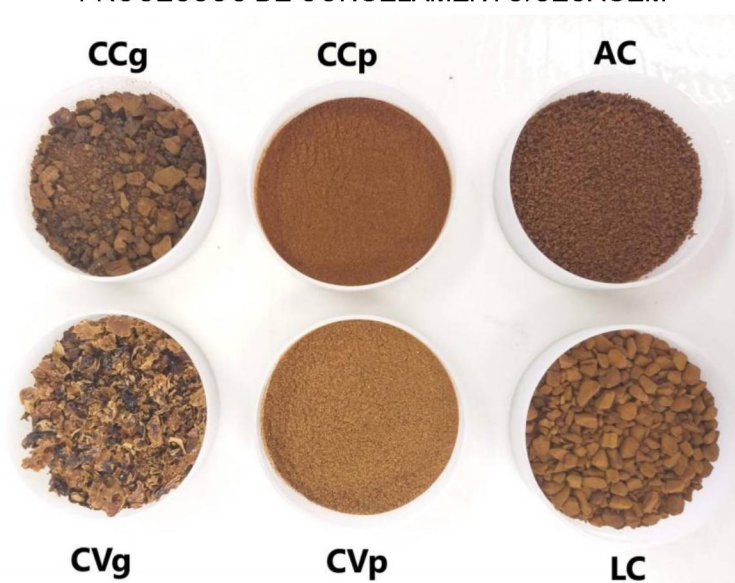
Amostra	L^*	a^*	b^*	C^*	ΔE
CV-Lg	$37,0 \pm 0,2^a$	$12,1 \pm 0,3^b$	$21,0 \pm 0,5^b$	$29,6 \pm 0,6^b$	9,3
CV-Lp	$37,3 \pm 0,9^a$	$13,44 \pm 0,05^a$	$28,5 \pm 0,5^a$	$31,5 \pm 0,5^a$	10,3
CC_Lg	29 ± 1^b	$13,6 \pm 0,2^{a,c}$	$23,2 \pm 0,2^c$	$26,9 \pm 0,3^{c,d}$	1,2
CC-Lp	$29,8 \pm 0,8^b$	$14,1 \pm 0,1^c$	$23,3 \pm 0,4^c$	$27,2 \pm 0,4^c$	1,8
LC	$28,9 \pm 0,5^{b,c}$	$12,72 \pm 0,03^d$	$22,4 \pm 0,5^c$	$25,8 \pm 0,4^{d,e}$	–
AC	$27,1 \pm 0,2^c$	$13,3 \pm 0,2^a$	$20,8 \pm 0,2^b$	$24,7 \pm 0,3^e$	2,5

LEGENDA: ^{a-e} Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$).

Observa-se na TABELA 4.3 que, para todas as condições de secagem, as amostras de café solúvel em pó e granular obtidas por liofilização utilizando o congelamento a vácuo como etapa inicial (CV-Lp e CV-Lg), apresentaram valores de L^* significativamente ($p > 0,05$) maiores que as amostras congeladas por métodos convencionais. Isso fica evidente observando as imagens das amostras de café solúvel obtidos pelos diferentes processos avaliados (FIGURA 4.2). Ceballos, Giraldo e Orrego (2012) e Ishwarya e Anandharamakrishnan (2015) indicaram que o emprego de altas taxas de congelamento na etapa inicial da liofilização implicam no aumento de L^* , corroborando com os resultados obtidos neste estudo (uma vez que o método a vácuo alcançou taxas de congelamento muito superiores ao congelamento por contato indireto com superfície fria) (CHENG; LIN, 2007; GHIO; BARRESI; ROVERO, 2000). No que diz respeito à coordenada a^* , apenas valores positivos foram observados, indicando a tendência ao vermelho (12,1 a 14,1). O método de congelamento e de secagem afetaram significativamente ($p > 0,05$) os valores de a^* . O menor valor obtido (12,1) foi das amostras CV-Lg que passaram pelo congelamento a vácuo. As condições de secagem também afetaram

significativamente ($p > 0,05$) o parâmetro b^* . Os valores positivos indicam a tendência ao amarelo, e verifica-se que a amostra CV-Lp apresentou o maior valor (28,5). Os valores de b^* das amostras liofilizadas submetidas ao congelamento convencional (CC-Lg, CC-Lp e LC) não apresentaram diferença significativa. De forma geral, os valores de C^* obtidos ficaram próximos do valor utilizado como parâmetro de aceitação para o mercado consumidor (ISHWARYA; ANANDHARAMAKRISHNAN, 2015). A maior diferença de cor em relação à amostra liofilizada comercial (ΔE), adotada como padrão, foi obtida para as amostras submetidas ao congelamento a vácuo. As amostras submetidas ao CV-L apresentaram valores para os parâmetros de cor próximos ao café solúvel obtido por SFD (ISHWARYA; ANANDHARAMAKRISHNAN, 2015), mas distantes dos obtidos por RW (PARISOTTO et al., 2014). Segundo Parisotto et al. (2014), o café solúvel desidratado por RW apresenta características físicas completamente diferentes de qualquer outro produto disponível no mercado.

FIGURA 4.2 – FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE CAFÉ SOLÚVEL OBTIDAS POR DIFERENTES PROCESSOS DE CONGELAMENTO/SECAGEM

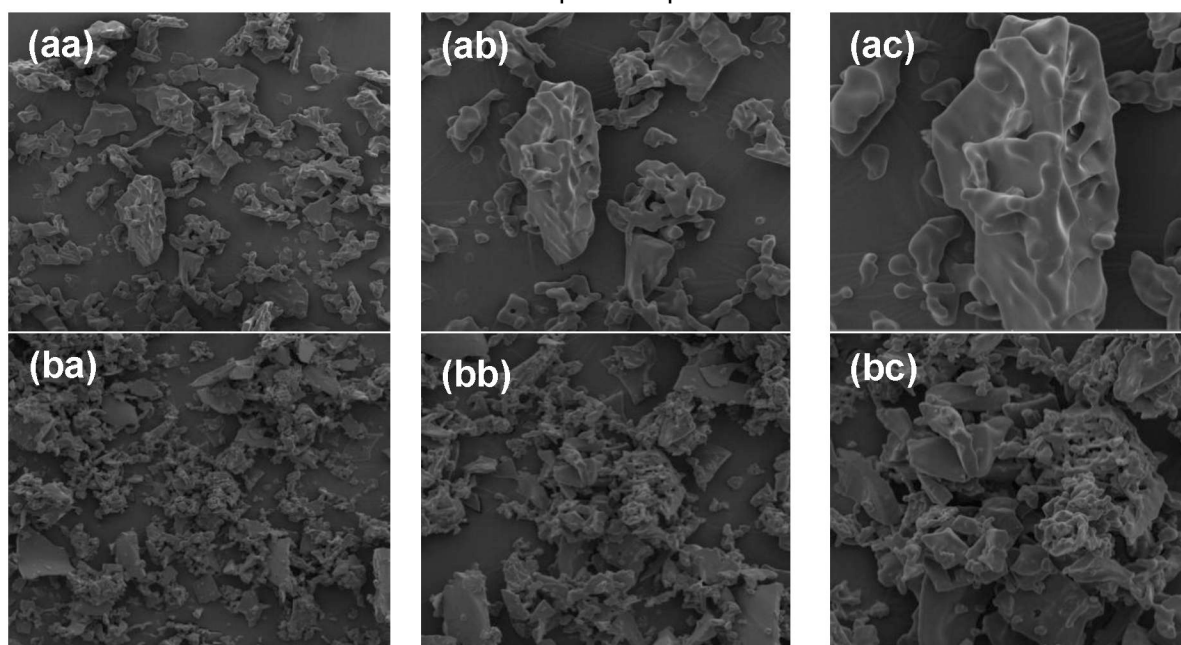


4.3.2 Morfologia do Café Solúvel

Nas FIGURAS 4.3 a 4.5 são apresentadas as micrografias com ampliação de 200, 400 e 800 vezes das amostras de café solúvel (granuladas e em pó) obtidas por CV-L e CC-L e das amostras comerciais obtidas por liofilização (LC) e atomização (AC). Observa-se na FIGURA 4.3 que todas as amostras apresentaram

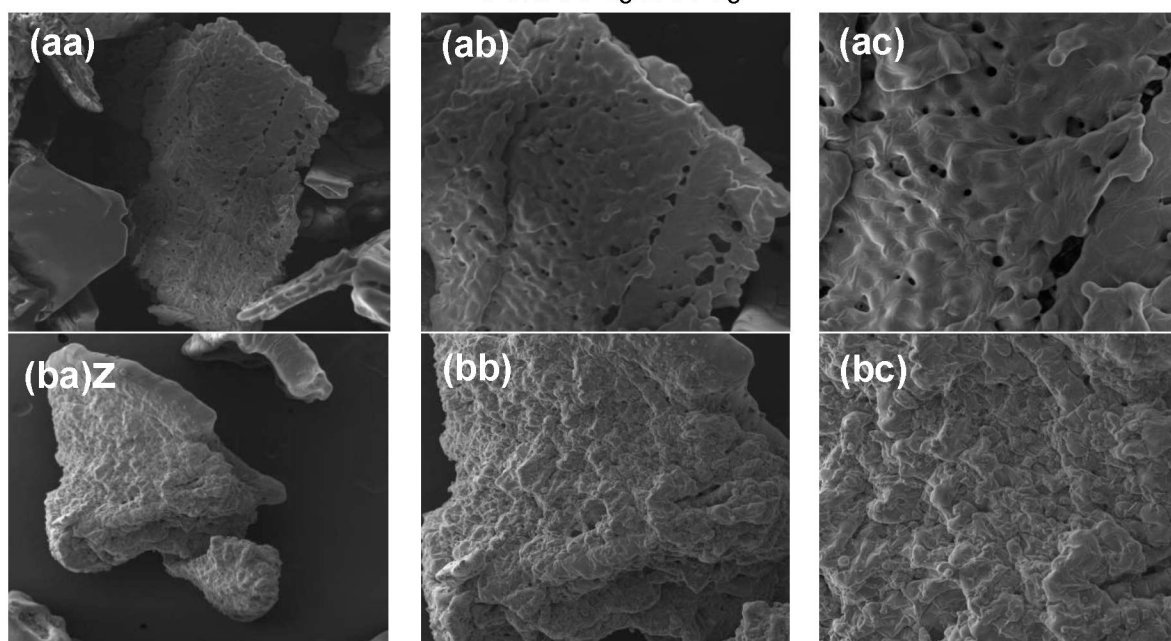
estrutura irregular e compacta (com poucos poros), que pode ser atribuída à moagem. O café solúvel obtido por CV-L aparenta maior porosidade comparativamente com CC-L, corroborando os valores de porosidade apresentados na TABELA 4.2. No congelamento a vácuo, a morfologia da matriz é influenciada pela evaporação, o que propicia a formação de uma fase congelada em camada de espuma. O efeito da evaporação no aumento da porosidade das amostras congeladas sob vácuo comparativamente às amostras congeladas por contato indireto com superfície fria fica mais claro observando a FIGURA 4.4, em que são apresentadas as micrografias das amostras de café solúvel granulado obtidas por CC-L e CV-L. As amostras granuladas mantiveram a microestrutura formada no congelamento melhor preservada em comparação com as amostras em pó. Comparando as FIGURAS 4.3 e 4.4, é verificada a diferença de tamanho entre as partículas das amostras de café solúvel em pó ($dp \leq 0,150$ mm) e granulado ($dp > 0,250$ mm).

FIGURA 4.3 – MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE CAFÉ SOLÚVEL EM PÓ OBTIDAS POR CC-Lp E CV-Lp



LEGENDA: (aa) CC-Lp - 200 x; (ab) CC-Lp - 400 x; (ac) CC-Lp - 800 x; (ba) CV-Lp - 200 x; (bb) CV-Lp - 400 x; (bc) CV-Lp - 800 x.

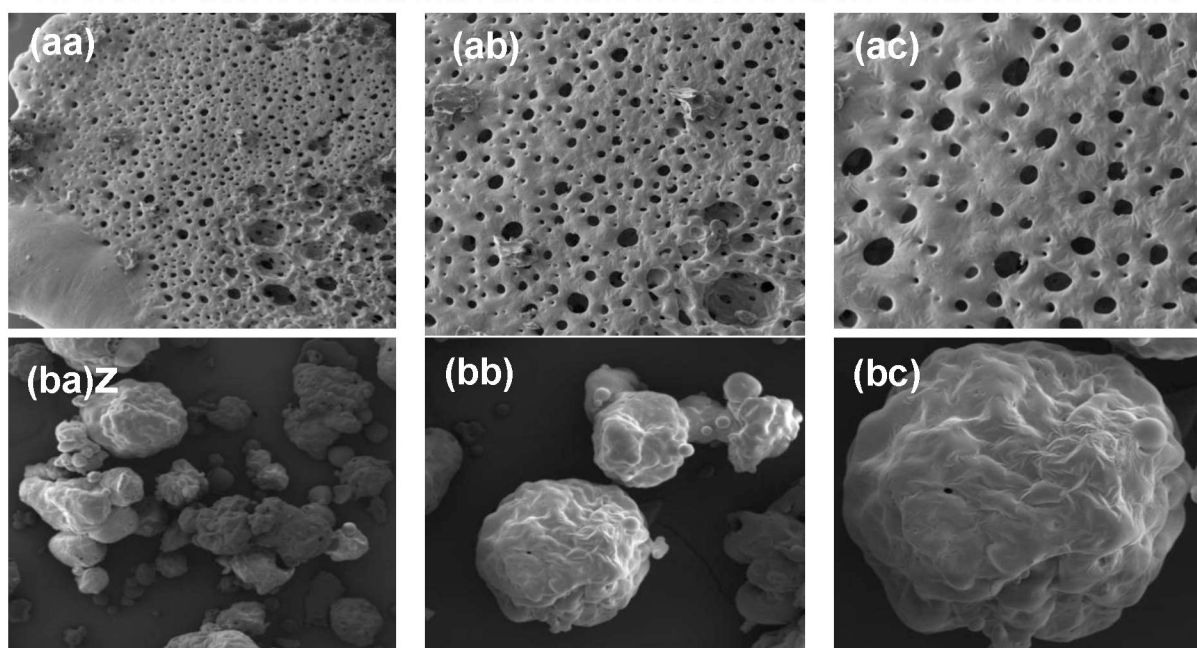
FIGURA 4.4 - MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE CAFÉ SOLÚVEL GRANULADO OBTIDAS POR: CC-Lg E CV-Lg



LEGENDA: (aa) CC-Lg - 200 x; (ab) CC-Lg - 400 x; (ac) CC-Lg - 800 x; (ba) CV-Lg - 200 x; (bb) CV-Lg - 400 x; (bc) CV-Lg - 800 x.

Observado as micrografias das amostras de café solúvel comercial obtido por liofilização (FIGURA 4.5) fica evidenciado sua maior porosidade comparativamente às amostras submetidas ao CC-L e CV-L (FIGURA 4.4). Como a moagem e a classificação das partículas é realizada com as amostras congeladas e a etapa posterior é a sublimação do gelo, a estrutura é preservada após a secagem, ao contrário do que foi realizado neste trabalho (moagem após a sublimação). Com relação à amostra obtida por atomização, verifica-se na FIGURA 4.5 que as amostras apresentaram formato esférico e encontravam-se parcialmente aglomeradas.

FIGURA 4.5 - MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE CAFÉ SOLÚVEL OBTIDAS POR: LC E AC



LEGENDA: (aa) LC - 200 x; (ab) LC - 400 x; (ac) LC - 800 x; (ba) AC - 200 x; (bb) AC - 400 x; (bc) AC - 800 x.

4.3.3 Características de Reidratação

Na TABELA 4.4 são apresentados os valores de solubilidade e tempo de dispersão das amostras de café solúvel obtidas por CV-L e CC-L (granuladas e em pó) e das amostras de café solúvel comerciais produzidas por atomização (AC) e liofilização (LC). Os valores de solubilidade obtidos para as amostras de café solúvel foram superiores a 89 %, e não foram verificadas diferenças estatísticas ($p < 0,05$) entre os valores obtidos para LC e as amostras obtidas através dos processos CV-L e CC-L. O tamanho da partícula teve efeito significativo ($p < 0,05$) na solubilidade das amostras obtidas por CV-L. Segundo Ishwarya e Anandharamakrishnan (2015), à medida que diminui o tamanho da partícula a solubilidade aumenta, devido ao aumento da área superficial.

TABELA 4.4 – SOLUBILIDADE E TEMPO DE DISPERSÃO DO CAFÉ SOLÚVEL OBTIDO POR DIFERENTES PROCESSOS DE SECAGEM

Amostra	Solubilidade (%)	Tempo de dispersão (s)
CV-Lg	89±2 ^c	10,9±1,0 ^a
CV-Lp	96±1 ^{a,b}	7,7±0,8 ^b
CC-Lg	91,1±0,6 ^{b,c}	11,1±0,5 ^a
CC-Lp	97±3 ^{a,b}	4,1±0,8 ^c
LC	91,6±0,4 ^{a,b,c}	10,4±0,5 ^a
AC	97,1±0,3 ^a	4,5±1,5 ^c

LEGENDA: ^{a-c} Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$).

O tempo para que 1 g de café solúvel estivesse completamente submerso em água foi determinado através do tempo de dispersão (TABELA 4.4). Segundo Hoge Kamp e Schubert (2003) a estrutura da partícula (tamanho, densidade, morfologia) é o fator mais relevante na análise dos resultados do tempo de dispersão. Embora partículas grandes e irregulares sejam mais favoráveis à molhabilidade (DACANAL; MENEGALLI, 2010), o menor tempo de dispersão para as partículas menores (em pó) observado neste estudo está relacionado com a aglomeração das partículas (FORNY; MARABI; PALZER, 2011), evidenciada nas micrografias (FIGURA 4.3). Dacanal e Menegalli, (2010) conseguiram reduzir o tempo de dispersão de proteína isolada de soja desidratada de 5 min para menos de 4 s por meio da aglomeração das partículas, em que o tamanho foi aumentado em 3 vezes. Para as amostras granuladas (LC, CV-Lg e CC-Lg) não foi observado diferença significativa ($p < 0,05$) no tempo de dispersão. Entre as amostras em pó, as submetidas aos processos CC-Lp e AC apresentaram os menores valores (4,1 e 4,5 s), seguidas por CV-Lp (7,7 s). No caso de CC-Lp e CV-Lp, a facilidade de imersão pode ser resultado da sua elevada densidade e, conforme discutido, a aglomeração das partículas, aumentando a velocidade de penetração na água. O formato esférico da amostra submetida à atomização e seu grau de aglomeração, favoreceram a molhabilidade (DACANAL; MENEGALLI, 2010). Parisotto et al., (2014) obtiveram valores similares de tempo de dispersão para café solúvel desidratado por RW (7,6 a 8,5 s). Utilizando uma metodologia diferente, Ishwarya e Anandharamkrishnan (2015) obtiveram um tempo de 11 s para que café produzido por SFD estivesse completamente imerso em água.

4.3.4 Isotermas de Sorção

Os valores de umidade de equilíbrio do café solúvel obtido por CV-L, CC-L e das amostras comerciais obtidas por atomização e liofilização para diferentes condições de umidade relativa estão apresentados na TABELA 4.5.

TABELA 4.5 – UMIDADES DE EQUILIBRIO DAS AMOSTRAS DE CAFÉ SOLÚVEL OBTIDO POR DIFERENTES MÉTODOS DE CONGELAMENTO/SECAGEM

a_w	Umidade de equilíbrio (g g^{-1})			
	CV-L	CC-L	AC	LC
0,113	0,055±0,001 ^{a,b}	0,059±0,001 ^b	0,040±0,001 ^c	0,050±0,002 ^a
0,226	0,082±0,007 ^a	0,091±0,005 ^a	0,059±0,002 ^b	0,066±0,001 ^b
0,432	0,099±0,001 ^a	0,098±0,001 ^a	0,093±0,002 ^b	0,105±0,001 ^c
0,529	0,140±0,001 ^a	0,146±0,003 ^{a,b}	0,129±0,000 ^c	0,152±0,002 ^d
0,689	0,211±0,005 ^{a,b}	0,209±0,001 ^a	0,222±0,002 ^{b,c}	0,232±0,004 ^c
0,753	0,264±0,001 ^a	0,264±0,006 ^a	0,271±0,000 ^a	0,287±0,005 ^b
0,843	0,411±0,004 ^a	0,406±0,004 ^{a,b}	0,386±0,009 ^b	0,415±0,008 ^a
0,902	0,638±0,004 ^a	0,626±0,003 ^a	0,650±0,030 ^{a,b}	0,730±0,030 ^b

LEGENDA: ^{a-c} Letras diferentes na mesma linha indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$).

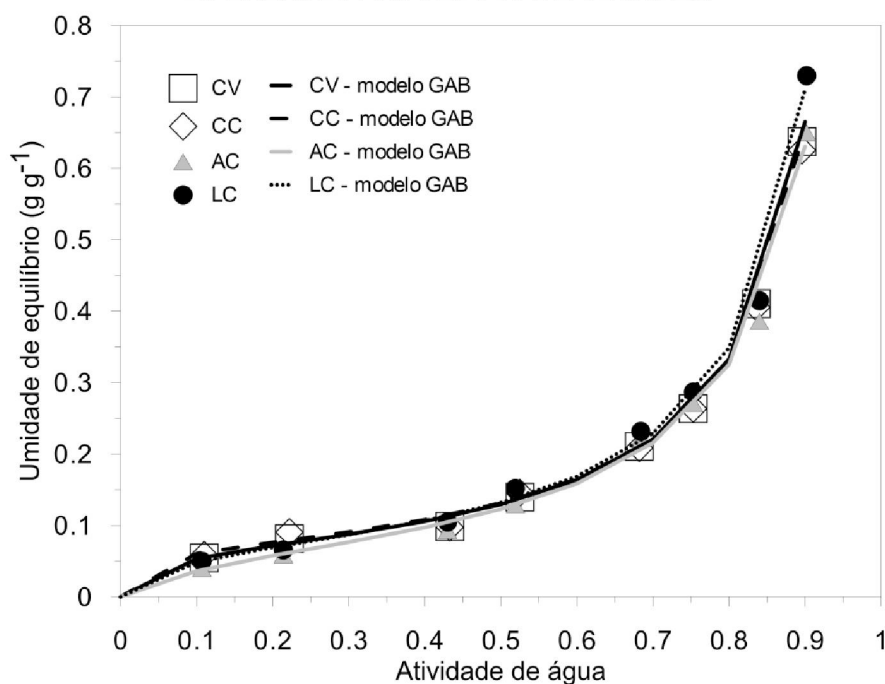
Os valores dos parâmetros do modelo GAB determinados a partir de um ajuste de regressão não-linear aos dados experimentais da isoterma de sorção estão apresentados na TABELA 4.6. Verifica-se que o modelo GAB se ajustou bem aos dados experimentais das diferentes amostras de café solúvel avaliadas, com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,997 e RMSE inferiores a 0,015. O modelo de GAB é baseado no conceito de umidade da monocamada molecular (X_m), que é um indicativo de valor de umidade segura para a preservação de alimentos desidratados (KIRANOUDIS et al., 1993). Os valores de X_m estimados para todas as amostras de café solúvel foram similares, variando entre 0,068 a 0,070 g g^{-1} (b.s). Esses valores são maiores que aqueles disponíveis na literatura para café solúvel liofilizado (0,039 a 0,046 g g^{-1}) (RAHMAN, 2009; HAYAKAWA; MATAS; HWANG, 1978), indicando que os pós avaliados neste trabalho são estáveis em uma faixa maior de umidade.

TABELA 4.6 – PARÂMETROS ESTIMADOS DO MODELO GAB PARA CAFÉ SOLÚVEL OBTIDO POR DIFERENTES PROCESSOS DE SECAGEM

Parâmetro	CV-L	CC-L	LC	AC
<i>K</i>	0,999	0,996	1,002	0,999
<i>X_m</i> (<i>g g⁻¹</i>)	0,068	0,068	0,070	0,070
<i>C</i>	22,47	38,22	14,71	7,95
<i>R²</i>	0,999	0,998	0,997	0,997
RMSE	0,008	0,010	0,013	0,015






















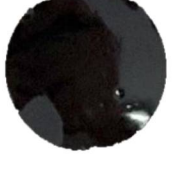










Na FIGURA 4.6 são apresentados os ajustes do modelo GAB aos dados experimentais de umidade de equilíbrio em função da atividade de água para as amostras de café liofilizadas utilizando diferentes métodos de congelamento e para as amostras de café solúvel atomizado e liofilizado comerciais. A amostra LC apresentou maior capacidade de adsorção de umidade, visto que alcançou o maior valor de umidade de equilíbrio. No entanto, de maneira geral, as isotermas de sorção das diferentes amostras avaliadas foram bastante similares. Segundo a classificação de Brunauer et al. (1940), o comportamento obtido para as isotermas é similar ao tipo II, conhecida como isoterma sigmoide, característica de materiais amorfos ricos em componentes hidrofílicos (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2004). O mesmo comportamento foi observado por Goula et al. (2008) para polpa de tomate atomizado. A isoterma de sorção tipo III é a mais comum entre alimentos ricos em açúcares e higroscópicos, características esperadas para o café solúvel e o tomate em pó. Segundo Goula et al. (2008), o comportamento obtido para as isotermas pode ser explicado pela elevada quantidade de proteína da matriz, que em baixos valores de a_w estaria diminuindo a área disponível para sorção da água, ocupando os sítios dos grupamentos hidroxílicos. Sabe-se que o café solúvel contém de 9 a 12 % de proteína. Este composto é essencial para o sabor e aroma do café, visto sua importância na reação de Maillard e na formação de compostos voláteis (furanos, piridinas, pirazinas, pirrois, aldeídos) (FARAH, 2012).

FIGURA 4.6 – ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE DE CAFÉ SOLÚVEL OBTIDO POR DIFERENTES PROCESSOS DE SECAGEM



No QUADRO 4.1 são apresentadas as fotografias das amostras de café solúvel obtidas por liofilização e atomização e submetidas a diferentes umidades relativas a 25 °C. Verifica-se que as mudanças no aspecto visual das amostras são bastante similares com a variação da umidade relativa, seguindo o comportamento das isotermas (FIGURA 4.6). A partir da umidade relativa de 43 %, observa-se o início do processo de aglomeração, e as amostras ficam mais compactas e escuras. Acima desse valor de umidade, ocorre a transição vítrea das amostras que passam do estado vítreo para o gomoso. Como consequência, as mudanças físicas se tornam mais evidentes e as amostras passam a apresentar sinais de compactação e dissolução gradual dos açúcares, até uma exsudação completa em umidades relativas mais altas (GOULA et al., 2008). No ponto em que é verificada a exsudação, ocorre a liquefação das amostras, com o rompimento das pontes que ligam as partículas e solubilização das frações de baixa massa molecular (TONON et al., 2009).

QUADRO 4.1 – FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE CAFÉ SOLÚVEL OBTIDAS POR DIFERENTES PROCESSOS DE SECAGEM E SUBMETIDAS A DIFERENTES UMIDADES RELATIVAS SOB TEMPERATURA DE 25 °C

Sais	Amostras			
	CVp	CCp	LC	AC
LiCl aw=0,112				
CH ₃ COOK aw=0,226				
K ₂ CO ₃ aw=0,432				
Mg(NO ₃) ₂ aw=0,529				
KI aw=0,689				
NaCl aw=0,753				
KCl aw=0,843				
BaCl ₂ aw=0,902				

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O café solúvel liofilizado obtido a partir de uma nova rota de produção, onde o congelamento a vácuo é utilizado na etapa inicial da liofilização, foi caracterizado e comparado com amostras obtidas a partir de liofilização precedida de congelamento por contato com superfície fria e amostras comerciais. Os resultados apontam para a geração de um produto de propriedades físicas diferentes do encontrado comercialmente, porém com aspectos mais atrativos, como elevada densidade aparente e maior luminosidade. Com relação às características de reidratação, o café solúvel liofilizado utilizando o congelamento a vácuo na etapa inicial apresenta tempo de dispersão e solubilidade similares àqueles do café liofilizado comercial. Os dados obtidos a partir das isotermas de sorção apontam que o congelamento a vácuo teve efeito positivo na estabilidade do produto desidratado, uma vez que adsorveram menos umidade que a amostra liofilizada comercial. A avaliação da morfologia das diferentes amostras de café solúvel revelou que o processo de secagem e a operação de moagem afetam a microestrutura, sendo que o uso do congelamento a vácuo gerou um produto de estrutura mais porosa e irregular que as demais amostras avaliadas, favorecendo a capacidade de reidratação. O tamanho da partícula influenciou nos parâmetros avaliados, devendo ser escolhida com cautela. Dessa forma, a aplicação do processo proposto para produção de café solúvel liofilizado é uma alternativa viável para obtenção de um produto com características de qualidade e estabilidade similar às obtidas pelo processo de liofilização convencional.

CAPÍTULO 5 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO E DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E TERMOFÍSICAS DO EXTRATO DE CAFÉ

Neste capítulo são apresentados os resultados para as propriedades físicas e termofísicas de extrato de café com diferentes concentrações obtidas na faixa de temperatura entre 20 e -40 °C. Para tal, a densidade, calor específico, entalpia e condutividade térmica foram determinadas utilizando técnicas clássicas como a picnometria, a calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a sonda linear de aquecimento. Além disso, modelos empíricos apresentados na literatura, e comumente utilizados para alimentos, foram avaliados para predição do comportamento dessas propriedades com a temperatura. Os resultados indicaram que todas as propriedades termofísicas analisadas foram afetadas pela temperatura e concentração das soluções devido sua relação com a quantidade de água/gelo da amostra. De forma geral, verificou-se que os modelos empíricos utilizados descreveram bem o comportamento das propriedades avaliadas de extrato de café para faixa de temperatura de 20 a -40 °C. Além disso, a partir de processos de regressão considerando os dados experimentais foram propostos outros modelos para predição dos valores de densidade, calor específico, entalpia e fração de gelo resultando em coeficientes de determinação superiores a 0,95. Dessa forma, esses podem ser utilizados na resolução de problemas de transferência de calor envolvidos no resfriamento e congelamento de extrato de café, bem como na modelagem matemática e simulação do processo de congelamento a vácuo.

5.1 INTRODUÇÃO

O café solúvel é o produto resultante da desidratação do extrato aquoso de café obtido a partir da percolação de café torrado e moído e água potável, sem quaisquer aditivos. Durante a produção de café solúvel, o extrato é submetido a diversas operações, como evaporação ou crio-concentração e atomização ou liofilização (com etapa inicial de congelamento), que envolvem aquecimento, vaporização, resfriamento e congelamento (TELIS-ROMERO et al., 2000). Sabendo que o aroma é o principal atrativo do café, tecnologias que operam sob baixas temperaturas são preferíveis para a indústria, como a crio-concentração, a liofilização e o *spray-freeze-drying* (ISHWARYA; ANANDHARAMAKRISHNAN,

2015). Dessa forma, o conhecimento das propriedades termofísicas do extrato de café sob baixas temperaturas e em uma ampla faixa de concentração é fundamental para um dimensionamento adequado de equipamentos e para a modelagem e simulação de processos que envolvam resfriamento e congelamento (COGNÉ et al., 2003b; HAMDAMI; MONTEAU; LE BAIL, 2004; LIND, 1991; MATUDA; PESSÔA FILHO; TADINI, 2011; RENAUD et al., 1992; TELIS-ROMERO et al., 2000; MORENO et al., 2015).

A densidade é uma propriedade física essencial nos cálculos de transporte de uma substância e pode ser determinada por picnometria, a qual é uma técnica consolidada na literatura e relativamente simples (RAHMAN, 2009; MORENO et al., 2015; TELIS-ROMERO et al., 2000). As propriedades térmicas de principal interesse nos cálculos de transferência de calor são o calor específico, a entalpia e a condutividade térmica, uma vez que fornecem informações sobre a quantidade de calor absorvido ou liberado por uma substância e sobre a sua habilidade em conduzir calor (RAHMAN, 2009). As técnicas mais usadas para determinar o calor específico e a entalpia de alimentos são a calorimetria adiabática e a calorimetria diferencial de varredura (DSC) (TOCCI; FLORES; MASCHERONI, 1997; WANG; KOLBE, 1991). No entanto, enquanto o primeiro necessita de períodos longos de análise e um cuidado especial com o isolamento do sistema, para o DSC as medições são rápidas e simples. Uma única curva de DSC permite obter informações sobre o calor específico, entalpia, entalpia de fusão, fração de gelo e fração de água não congelável (COGNÉ et al., 2003b; HAMDAMI; MONTEAU; LE BAIL, 2004; WANG; KOLBE, 1991). Com relação à medição da condutividade térmica, existem numerosas técnicas que são divididas principalmente em: estado estacionário e estado transiente (MURAKAMI; OKOS, 1989; NESVADBA, 1982). Ambos os métodos utilizam a equação de condução simplificada, porém para o método estacionário o período que as análises requerem para atingir o equilíbrio é longo (várias horas) e não é indicado para alimentos com alto teor de água (RAHMAN, 2009). O método transiente mais aplicado para alimentos é o da sonda linear de aquecimento (COGNÉ et al., 2003b). Esse método de medição consiste no fornecimento de calor através de uma sonda inserida no centro geométrico de um material homogêneo infinito. A variação temporal da temperatura é utilizada para determinar a condutividade térmica do material de interesse (COGNÉ et al., 2003a; HAMDAMI; MONTEAU; LE BAIL, 2004; LIND, 1991). Para o método da sonda, a

grande vantagem é o tempo de análise (entre um e dois minutos) e a relativa simplicidade do aparato experimental e da própria sonda (MURAKAMI; OKOS, 1989; NESVADBA, 1982). No entanto, erros experimentais podem ser gerados devido aos desvios do sistema real em relação as condições teóricas utilizadas para o cálculo da condutividade térmica, conforme apontado por Lind (1991), Murakami e Okos (1989) e Nesvadba (1982).

A determinação experimental das propriedades termofísicas durante o congelamento é mais complexa devido a mudança de fase da água da matriz e, como consequência, os estudos que avaliam essas propriedades em baixas temperaturas se concentram em desenvolver ou validar modelos matemáticos preditivos capazes de descrever o comportamento dessas propriedades em função da temperatura e da composição dos alimentos. Assim, as propriedades termofísicas de diversos alimentos congelados foram investigadas, como pão (HAMDAMI; MONTEAU; LE BAIL, 2004; LIND, 1991; MATUDA; PESSÔA FILHO; TADINI, 2011), sorvete (COGNÉ et al., 2003a, 2003b), diferentes tipos de carnes (LIND, 1991; TOCCI; FLORES; MASCHERONI, 1997; TOCCI; MASCHERONI, 1998), kiwi (TOCCI; MASCHERONI, 2008), surimi (WANG; KOLBE, 1991) e soluções modelo de duas fases (RENAUD et al., 1992; RESENDE; SILVEIRA, 2002). Por outro lado, existem poucos dados disponíveis na literatura para as propriedades termofísicas de extrato de café durante o congelamento. Moreno et al. (2015) mediram a densidade de extrato de café em diferentes concentrações sob baixas temperaturas (0 a 20 °C) e desenvolveram uma equação para descrever a densidade como função do conteúdo de água e de sólidos. Considerando a importância do café solúvel no mercado global, é essencial disponibilizar para a indústria dados consistentes das propriedades termofísicas da sua matéria-prima em uma ampla faixa de temperatura e de concentração. Nesse contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento da densidade, calor específico, entalpia e condutividade térmica de extrato de café com concentração variando de 10 a 60 °Brix (0,1 a 0,5 g g⁻¹ de sólidos) na faixa de temperatura de -40 a 20 °C. Além disso, avaliar a capacidade de predição dessas propriedades por diferentes modelos empíricos disponíveis na literatura, bem como propor outros modelos através de processos de regressão considerando os dados experimentais.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1 Matéria-prima e Preparo das Amostras

O extrato de café concentrado (52 °Brix) foi diluído com água destilada a 20 °C para obtenção de soluções com concentração variando de 10 a 40 ± 1 °Brix. Para obtenção de uma solução de 60 ± 1 °Brix, café solúvel em pó foi adicionado ao extrato com 52 °Brix. A aferição da concentração de sólidos solúveis foi realizada utilizando um refratômetro (OPTIKA, modelo 2WAJ, EUA). A umidade e a atividade de água das soluções foram determinadas conforme descrito na Seção 2.2.1.1.

5.2.2 Caracterização do Extrato de Café

O extrato de café concentrado (52 °Brix) foi caracterizado em relação aos teores de cinzas, umidade, lipídeos, proteínas, fibras e açúcares totais de acordo com a metodologia da AOAC (2005). Para as demais concentrações avaliadas, as frações mássicas de fibras, lipídeos, cinzas, proteínas e açúcares foram calculadas com base na percentagem que esses componentes representam na fração de sólidos totais obtida na caracterização.

5.2.3 Densidade

5.2.3.1 Determinação experimental

A determinação da densidade do extrato de café com diferentes concentrações (10 a 60 °Brix) sob temperaturas de 0, 5, 10 e 20 °C foi realizada por picnometria (MORENO et al., 2015). As soluções de café foram mantidas em um banho ultratermostático com circulação (Quimis, modelo Q214M2, Brasil) até atingirem a temperatura de interesse. Em seguida, a amostra foi colocada em um picnômetro e sua massa foi aferida. A água foi usada como líquido de referência. A densidade foi calculada por meio da Equação 5.1. As medições foram conduzidas em triplicata.

$$\rho = \frac{m_a}{m_w} \rho_w \quad (5.1)$$

onde ρ é a densidade da amostra (g cm^{-3}), m_a é a massa de amostra (g), m_w é a massa de água (g) e ρ_w é a densidade da água (g cm^{-3}) a uma dada temperatura.

5.2.3.2 Modelo empírico para determinação da densidade

Para a predição do comportamento da densidade em função da temperatura e da concentração do extrato foi usado o modelo aditivo, em que os alimentos são considerados sistemas multifásicos. Assim, para o cálculo deve-se considerar a contribuição da densidade de cada componente do sistema (água, gelo, lipídeos, proteínas e carboidratos), conforme apresentado na Equação 5.2. Os valores de densidade dos componentes do sistema foram determinados por meio das correlações empíricas apresentadas por Choi e Okos (1986), válidas para a faixa de temperatura entre -40 e 150 °C.

$$\rho = \frac{1}{\sum_i x_i / \rho_i} \quad (5.2)$$

em que o subscrito i representa os diferentes componentes (água, gelo, lipídeos, proteínas e carboidratos), x_i é fração mássica e ρ_i é a densidade do componente i .

5.2.4 Calor específico

5.2.4.1 Determinação experimental

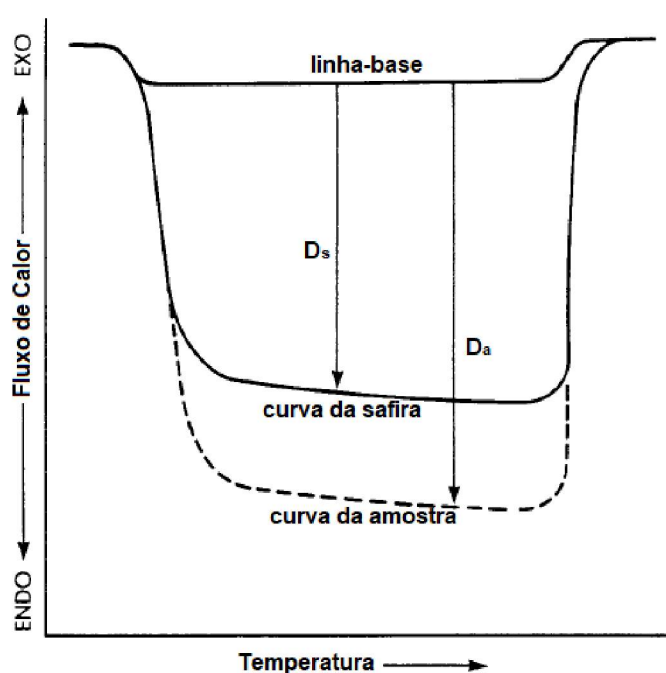
A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi utilizada para determinar o calor específico das amostras de extrato de café com concentração variando de 10 a 60 °Brix na faixa de temperatura de -40 a 20 °C. Para tal, foi utilizado um calorímetro diferencial de varredura (Perkin Elmer, modelo DSC 8500, EUA), previamente calibrado com metal índio (ponto de fusão: $156,61$ °C; ΔH_f : $28,54$ J g^{-1} ; c_p : $0,233$ J $(\text{g } ^\circ\text{C})^{-1}$). As análises foram realizadas pelo método das três corridas, seguindo as recomendações da norma da ASTM (E 1269-05). Nesse

método, a quantidade de energia necessária para alterar a temperatura da amostra é comparada com a energia necessária para mudar a temperatura de um material de referência sob a mesma taxa de aquecimento (LIND, 1991). Assim, após a calibração do equipamento, primeiro foi obtida a linha-base, em seguida a curva do material de referência e por último a curva da amostra (todas empregando o mesmo programa de aquecimento). A linha de base foi obtida a partir da corrida de duas panelinhas de DSC vazias (50 µL), previamente pesadas. O material de referência utilizado foi safira e para obtenção da sua curva, aproximadamente 30 mg de material foi pesado e alocado em uma panelinha de DSC. Uma panelinha de DSC vazia foi utilizada como referência. O mesmo procedimento foi utilizado para obtenção das curvas das amostras, onde aproximadamente 10 mg de extrato de café em diferentes concentrações foi utilizado. O programa de aquecimento empregado durante as análises foi: i) isoterma por 5 min a 20 °C; ii) taxa de resfriamento de 2 °C min⁻¹ entre 20 °C até -40 °C; iii) isoterma de 5 min a -40 °C; iv) taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ entre -40 °C até 20 °C; v) isoterma de 5 min a 20 °C. O congelamento das amostras foi realizado utilizando um sistema de refrigeração por compressão de três estágios e nitrogênio como gás de purga com vazão de 20 mL min⁻¹. O calor específico da amostra foi calculado pelo deslocamento das curvas da amostra e do padrão em relação à linha-base por meio da Equação 5.3, conforme ilustrado na FIGURA 5.1. O *software* Pyris® (Perkin Elmer, versão 11.0.0.0449, EUA) foi utilizado para o tratamento dos dados. Os ensaios foram conduzidos em triplicata para cada concentração avaliada.

$$c_p = \frac{m_a D_a}{m_s D_s} c_{ps} \quad (5.3)$$

em que m_a é a massa de amostra (mg), m_s é a massa de safira (mg), D_a é o deslocamento vertical da linha-base para linha da amostra a uma dada temperatura (mW), D_s é o deslocamento vertical da linha-base para linha da safira a uma dada temperatura (mW), c_{ps} é o calor específico da safira (J (g °C)⁻¹) e c_p é o calor específico da amostra (J (g °C)⁻¹).

FIGURA 5.1 – DETERMINAÇÃO DO CALOR ESPECÍFICO UTILIZANDO O MÉTODO DAS TRÊS CORRIDAS



FONTE: Adaptado da norma da ASTM (E 1269-05).

5.2.4.2 Modelos empíricos para determinação do calor específico

Para a predição do calor específico do extrato de café a diferentes concentrações e temperaturas foram usados três modelos comumente empregados para alimentos: (i) modelo aditivo, (ii) modelo de Schwartzberg e (iii) modelo de Chen.

Para o cálculo do modelo aditivo foram consideradas as contribuições do calor específico intrínseco de cada componente do alimento e o calor latente de fusão liberado durante a mudança de fase, conforme apresentado na Equação 5.4 (COGNÉ et al., 2003b).

$$c_p = \sum_i x_i c_{pi} - L_f(T_c) \frac{dx_g(T)}{dT} \quad (5.4)$$

em que o subscrito i representa os diferentes componentes (água, gelo, lipídeos, proteínas e carboidratos), x_i é a fração mássica, c_{pi} é o calor específico intrínseco ($\text{J (g } ^\circ\text{C)}^{-1}$) calculado através das funções apresentadas por Choi e Okos (1986), T_c é a temperatura de congelamento ($^\circ\text{C}$) e T é a temperatura da amostra ($^\circ\text{C}$). O termo

dx_g/dT foi calculado utilizando o modelo de Miles (Equação 5.5) para predição da fração de gelo (x_g). O calor latente de fusão do gelo, representado por L_f ($J g^{-1}$), pode ser calculado pela Equação 5.6.

$$x_g(T) = x_w \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) \quad (5.5)$$

$$L_f(T) = 333,802 + 2,1165T \quad (5.6)$$

em que x_w é fração mássica de água.

Os modelos apresentados por Schwartzberg (1976) e Chen (1985) se baseiam na lei de Raoult. No primeiro modelo, assume-se que o calor específico é constante com a temperatura e é calculado em função da fração de sólidos e de água e da temperatura de congelamento, conforme apresentado na Equação 5.7. Chen (1985) desenvolveu um modelo através da expansão da equação de Siebel (Equação 5.8) e assumiu que o calor específico do material congelado é uma função linear da concentração e não é afetada pela entalpia de fusão.

$$\begin{aligned} T > T_c & \quad c_p = x_s c_{ps} + x_w c_{pw} \\ T < T_c & \quad c_p = x_s c_{ps} + x_w c_{pw} + [x_w - x_b (1 - x_w)] \left(c_{pg} - c_{pw} - \frac{L_{f0} T_c}{T^2} \right) \end{aligned} \quad (5.7)$$

$$\begin{aligned} T > T_c & \quad c_p = 4,19 - 2,30x_s - 0,628x_s^3 \\ T < T_c & \quad c_p = 1,55 + 1,26x_s + \frac{x_s}{M_s} \frac{RT_0^2}{T^2} \end{aligned} \quad (5.8)$$

em que os subscritos *s* representam os sólidos (lipídeos, proteínas e carboidratos), *w* representa a água, *g* o gelo e *b* a água não congelável. x_i é a fração mássica, c_{pi} é o calor específico, R é a constante universal dos gases ($8,314 J (mol \text{ } ^\circ C)^{-1}$), L_{f0} é entalpia de fusão da água pura ($J g^{-1}$), T_0 é a temperatura de congelamento da água pura (K) e M_s é a massa molecular dos sólidos ($g mol^{-1}$), o qual foi estimado a partir da temperatura de congelamento das soluções utilizando o modelo descrito por Chen (1986). Dessa forma, o valor obtido para M_s foi de $361,04 g mol^{-1}$.

5.2.5 Entalpia

5.2.5.1 Determinação experimental

A entalpia das amostras de extrato de café em diferentes concentrações foi determinada a partir do calor específico, por meio da Equação 5.9. O *software* Pyris® (Perkin Elmer, Pyris versão 11.0.0.0449, EUA) foi utilizado para o tratamento dos dados. Neste estudo, a entalpia da amostra foi considerada igual a zero na temperatura de referência de -40 °C (onde praticamente toda água congelável está no estado sólido) (COGNÉ et al., 2003b, 2003a; TOCCI; FLORES; MASCHERONI, 1997; WANG; KOLBE, 1991).

$$H = \int_{T_R}^T cp(T)dT \quad (5.9)$$

em que T_R é a temperatura de referência (-40 °C).

5.2.5.2 Modelos empíricos para determinação da entalpia

Os modelos empíricos para a entalpia foram obtidos a partir da integração das expressões usadas para determinação do calor específico na faixa de temperatura avaliada (-40 a 20 °C). Assim, as Equações 5.10, 5.11 e 5.12 representam as expressões obtidas para a predição da entalpia por meio do modelo aditivo, modelo de Schawrtzberg e modelo de Chen, respectivamente.

$$H = \sum_i (x_i H_i) = \sum_i x_i c_{pi} (T - T_R) - L_f(T_c) x_g(T) + C \quad (5.10)$$

$$T > T_c \quad H = H(T_c) + c_{pl}(T - T_R) \quad (5.11)$$

$$T < T_c \quad H = (T - T_R) \left[x_w (1 - x_b) - x_b \right] \left(c_{pg} - c_{pw} + \frac{L_{f0}}{T_c - T_R} \frac{T_c}{T} \right)$$

$$T > T_c \quad H = (T - T_R)(4,19 - 2,30x_s - 0,628x_s^3) \quad (5.12)$$

$$T < T_c \quad H = (T - T_R) \left(1,55 + 1,26x_s + \frac{x_s}{M_s} \frac{RT_0^2}{TT_R} \right)$$

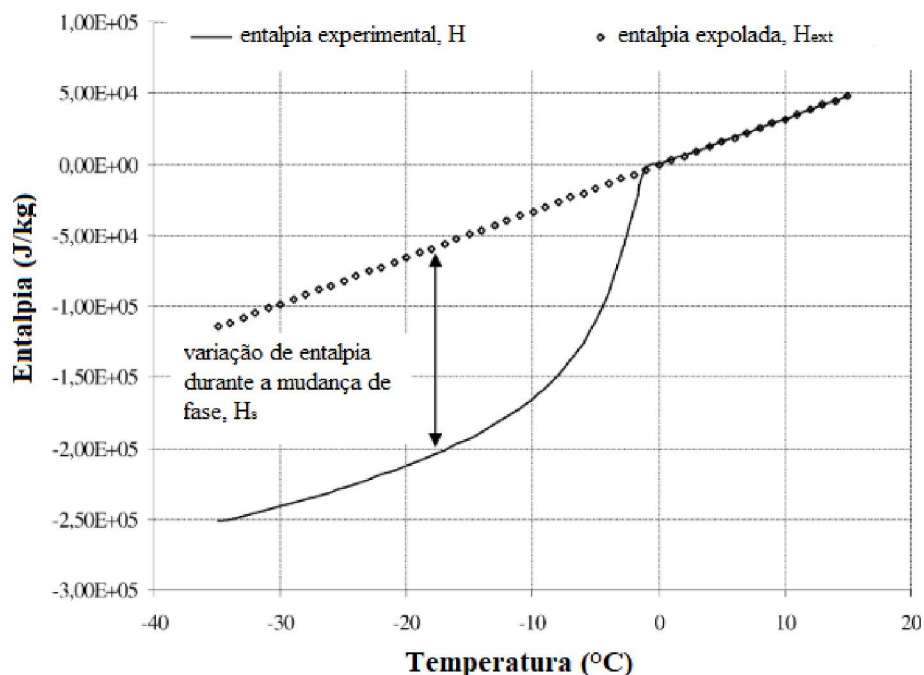
em que H é a entalpia da amostra (J g^{-1}), H_i é a entalpia intrínseca dos componentes do alimento (J g^{-1}), $x_g(T)$ foi calculado utilizando a Equação 5.5, C é uma constante de integração e c_{pl} é o calor específico da amostra líquida ($\text{J (g }^\circ\text{C)}^{-1}$).

5.2.6 Fração de Gelo

5.2.6.1 Determinação experimental

A determinação da quantidade total de gelo das amostras de extrato de café em diferentes concentrações se baseou nas curvas de entalpia-temperatura obtidas experimentalmente. Para tal, foi considerado que durante a mudança de fase apenas o congelamento da água pura é responsável por promover alterações térmicas no sistema. Assim, é possível expressar a entalpia da amostra (H) em termos da soma da entalpia absorvida devido à fusão da água e devido ao resfriamento dos componentes da amostra (COGNÉ et al., 2003b; CINDIO; CORRERA; HOFF, 1995). Dados experimentais de entalpia (H) acima da temperatura de congelamento aumentam linearmente com a temperatura e, portanto, uma linha reta pode ser extrapolada para temperaturas abaixo da temperatura de congelamento, como pode ser observado na FIGURA 5.2. Os valores obtidos da extrapolação (H_{ext}) representam a entalpia absorvida devido ao resfriamento dos componentes da amostra em um estado aparente de líquido super-resfriado. Assim, utilizando a Equação 5.13 é possível obter a entalpia corresponde somente à variação de calor latente de fusão da água (H_s) (CINDIO; CORRERA; HOFF, 1995). Dessa forma, a fração de gelo pode ser estimada por meio da razão entre a entalpia de fusão da amostra e o calor latente de fusão (Equação 5.14).

FIGURA 5.2 – DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO DE GELO A PARTIR DAS CURVAS DE ENTALPIA-TEMPERATURA



FONTE: Adaptado de Cogné et al. (2003b).

$$H_s = H_{ext} - H \quad (5.13)$$

$$x_g = \frac{H_s(T)}{L_f(T)} \quad (5.14)$$

5.2.6.2 Modelos empíricos para determinação da fração de gelo

Para a predição da fração de gelo em função da temperatura foram usados três modelos que se baseiam na lei de Raoult e são calculados a partir da temperatura de congelamento (COGNÉ et al., 2003b; RAHMAN, 2009; CHEN, 1985): (i) modelo de Raoult, (ii) modelo de Miles e (iii) modelo de Chen, conforme apresentado nas Equações 5.15, 5.16 e 5.17, respectivamente.

$$x_g = (x_w - x_b) \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) \quad (5.15)$$

$$x_g = x_{wd} \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) \quad (5.16)$$

$$x_g = \frac{x_s R T_0^2 (T_c - T)}{M_s L_{f0} T_c T} \quad (5.17)$$

em que x_b é a fração mássica de água não congelável, obtida a partir da subtração da fração de gelo em -40 °C (determinada experimentalmente) do conteúdo de água total (HAMDAMI; MONTEAU; LE BAIL, 2004).

5.2.7 Condutividade Térmica

5.2.7.1 Determinação experimental

O método da sonda linear de aquecimento foi utilizado para medição da condutividade térmica de extrato de café em diferentes concentrações (10 a 60 °Brix) sob temperatura de -15 , -5 , 0 e 20 °C. Esse método se baseia na solução simplificada da equação de Fourier para um sistema ideal composto por uma fonte de calor linear em um meio de geometria cilíndrica de comprimento infinito e com fluxo de calor axial desprezível (RAHMAN, 2009). O fornecimento de energia à sonda é realizado através da circulação de uma corrente elétrica, provocando o aumento da temperatura da amostra. Os dados da variação da temperatura em função do logaritmo do tempo (Equação 5.18) torna-se linear após um curto período de tempo em regiões próximas a sonda. Assim, os dados de temperatura da amostra são ajustados a uma regressão linear e a condutividade térmica do material pode ser determinada através do coeficiente angular da reta (Equação 5.19) (COGNÉ et al., 2003b; HAMDAMI; MONTEAU; LE BAIL, 2004; LIND, 1991; RENAUD et al., 1992; RESENDE; SILVEIRA, 2002).

$$\Delta T(t) = \frac{Q}{4\pi k} \ln t \quad (5.18)$$

$$k = \frac{Q}{4\pi m} \quad (5.19)$$

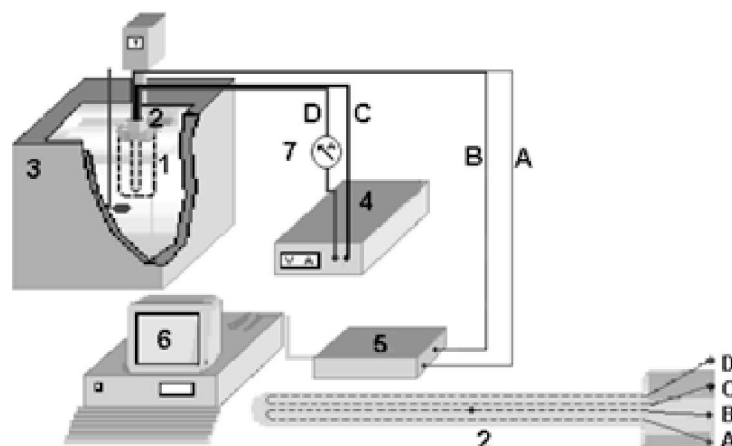
em que k é a condutividade térmica ($\text{W (m } ^\circ\text{C)}^{-1}$), m é a coeficiente angular da reta, Q é o taxa de calor gerado pela sonda (W m^{-1}) calculado por meio da Equação 5.20.

$$Q=i^2R \quad (5.20)$$

em que i é a corrente elétrica (A) e R é a resistência elétrica ($\Omega \text{ m}^{-1}$).

A sonda de aquecimento linear foi construída com uma agulha hipodérmica de 100 mm de comprimento e 2 mm de diâmetro, no interior da qual foi colocada uma resistência elétrica de aquecimento (níquel-cromo) de 0,2 mm de diâmetro e resistência de $48 \Omega \text{ m}^{-1}$, juntamente com um termopar tipo T localizado exatamente no centro da sonda. Todos estes componentes foram cuidadosamente isolados com resina epóxi. O recipiente utilizado para alocar as amostras consiste de um cilindro de alumínio (100 mm de comprimento e diâmetro interno de 37 mm) isolado nas extremidades com PVC. Uma potência de aquecimento linear de 12 W m^{-1} fornecida por uma fonte de alimentação (Power Suply, EMG 18131, Hungria) foi aplicada à resistência por meio de uma corrente fixa (0,5 A) monitorada por um multímetro (Minipa, ET-1100A, Brasil). O aumento da temperatura foi registrado em um intervalo de 1 s através de um sistema de aquisição de dados. Para manter as amostras na temperatura de interesse foi utilizado um banho ultratermostático com circulação (Quimis, modelo Q214M2, Brasil) com uma mistura de água e álcool etílico (50 % m/m). Antes das medições foi adicionado 0,5 % de ágar (m/m) às soluções de extrato de café para diminuir o efeito convectivo nas amostras durante o aquecimento da sonda. Os experimentos foram realizados em triplicata. A FIGURA 5.3 apresenta um esquema simplificado do aparato experimental utilizado nas medições da condutividade térmica pelo método da sonda linear de aquecimento.

FIGURA 5.3 – ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA PELO MÉTODO DA SONDA LINEAR DE AQUECIMENTO



FONTE: Adaptado de Resende eSilveira (2002).

LEGENDA: (1) amostra; (2) sonda linear de aquecimento; (3) banho com circulação; (4) fonte de alimentação; (5) sistema de aquisição de dados; (6) computador; (7) multímetro; (A) fio constantan; (B) fio cobre; (C e D) alimentação da resistência.

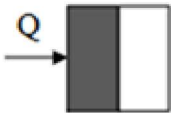
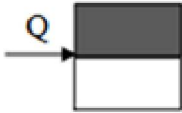
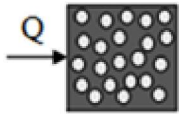
A sonda foi calibrada com materiais de condutividade térmica conhecida, como glicerina ($0,285 \text{ W (m K)}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) e solução de sacarose 10 % e ágar 5 % ($1,71 \text{ W (m K)}^{-1}$ a $-15 \text{ }^\circ\text{C}$). Foram realizadas três repetições para cada material de calibração. A partir da calibração, um fator de correção foi definido (dado pela razão entre o valor teórico e o experimental) e utilizado nos cálculos da condutividade térmica das amostras de extrato de café.

5.2.7.2 Modelos empíricos para determinação da condutividade térmica

Para a predição do comportamento da condutividade térmica do extrato de café em diferentes concentrações foram usados três modelos comumente empregados para alimentos: (i) modelo série, (ii) modelo paralelo e (iii) modelo de Maxwell-Eucken (COGNÉ et al., 2003a, 2003b; LIND, 1991; RENAUD et al., 1992; RESENDE; SILVEIRA, 2002). A condutividade térmica é uma propriedade não aditiva e, portanto, embora o alimento seja considerado um sistema multifásico nesses modelos, sua estrutura irá afetar o tipo de formulação matemática para a predição dessa propriedade (RESENDE; SILVEIRA, 2002). No modelo série, as fases se encontram na direção perpendicular ao fluxo de calor e apresentam alta resistência (Equação 5.21). No modelo paralelo, as fases estão distribuídas paralelamente em relação à direção do fluxo de calor (Equação 5.22). O modelo de

Maxwell-Eucken fundamenta-se na hipótese que os materiais são formados por esferas descontínuas distribuídas aleatoriamente, suficientemente distantes e que não interagem entre si (RAHMAN, 2009). Para esse modelo, foi considerado que o gelo está disperso em uma segunda fase composta de água não congelada e sólidos, conforme Equação 5.23 (COGNÉ et al., 2003b). Um resumo da formulação dos modelos empíricos utilizados na determinação da condutividade térmica do extrato de café é apresentado no Quadro 5.1.

QUADRO 5.1 – MODELOS EMPÍRICOS PARA DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Série		$k = \frac{1}{\sum_i x_i^v / k_i} \quad (5.21)$
Paralelo		$k = \sum_i x_i^v k_i \quad (5.22)$
Maxwell-Eucken		$k = k_c \left[\frac{k_d + 2k_c - 2x_d^v (k_c - k_d)}{k_d + 2k_c + x_d^v (k_c - k_d)} \right] \quad (5.23)$

em que x_i^v é a fração volumétrica do componente i calculado através da Equação 5.24, k_i é a condutividade térmica intrínseca ($(W (m \text{ } ^\circ C)^{-1})$) calculada através das funções apresentadas por Choi e Okos (1986) e os subscritos c e d correspondem as fases continua e dispersa, respectivamente.

$$x_i^v = \frac{x_i / \rho_i}{\sum_i x_i / \rho_i} \quad (5.24)$$

5.2.8 Ajuste de Equações Empíricas

Diversas equações empíricas disponíveis na literatura foram ajustadas aos dados experimentais obtidos para as propriedades físicas e termofísicas do extrato de café como função da concentração na faixa de 10 a 60 °Brix e da temperatura.

Para tal, regressões não-lineares foram conduzidas usando o MATLAB[®]. As equações, bem como a faixa de temperatura empregadas no ajuste são apresentadas no Quadro 5.2.

QUADRO 5.2 - EQUAÇÕES EMPÍRICAS UTILIZADAS NA ANÁLISE DE REGRESSÃO NÃO-LINEAR

Propriedade	Temperatura (°C)	Equação
Densidade	0 a 20	$\rho = a - bT + cx_s$
		$T > T_c \quad c_p = a - bT - cx_s$
Calor específico	-40 a 20	$T < T_c \quad c_p = (d + ex_s) + \frac{f + gx_s}{(T+h)^2} + \frac{i + jx_s}{(T+k)^3}$
		$T > T_c \quad H = a + bT + cx_s$
Entalpia	-40 a 20	$T < T_c \quad H = (d + ex_s)(T - T_R) + \frac{f + gx_s}{(T-1)} + \frac{h + ix_s}{(T-1)^2} + j$
Fração de gelo	-40 a 20	$x_g = (a + bx_w) + \frac{c + dx_w}{(T-e)^2} + \frac{f + gx_w}{(T-h)^3}$

em que as letras a até j são coeficientes das equações.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Caracterização do Extrato de Café

A caracterização físico-química do extrato de café (52 °Brix) utilizado para o preparo das soluções é apresentada na TABELA 5.1. Os valores correspondem a média de no mínimo três repetições.

TABELA 5.1 – CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO DE CAFÉ

Componente	Teor (g g ⁻¹)
Umidade	0,556±0,085
Fibras	0,004±0,054
Lipídeos	0,014±0,086
Cinzas	0,039±0,222
Proteínas	0,116±0,142
Açúcares totais	0,271±0,211

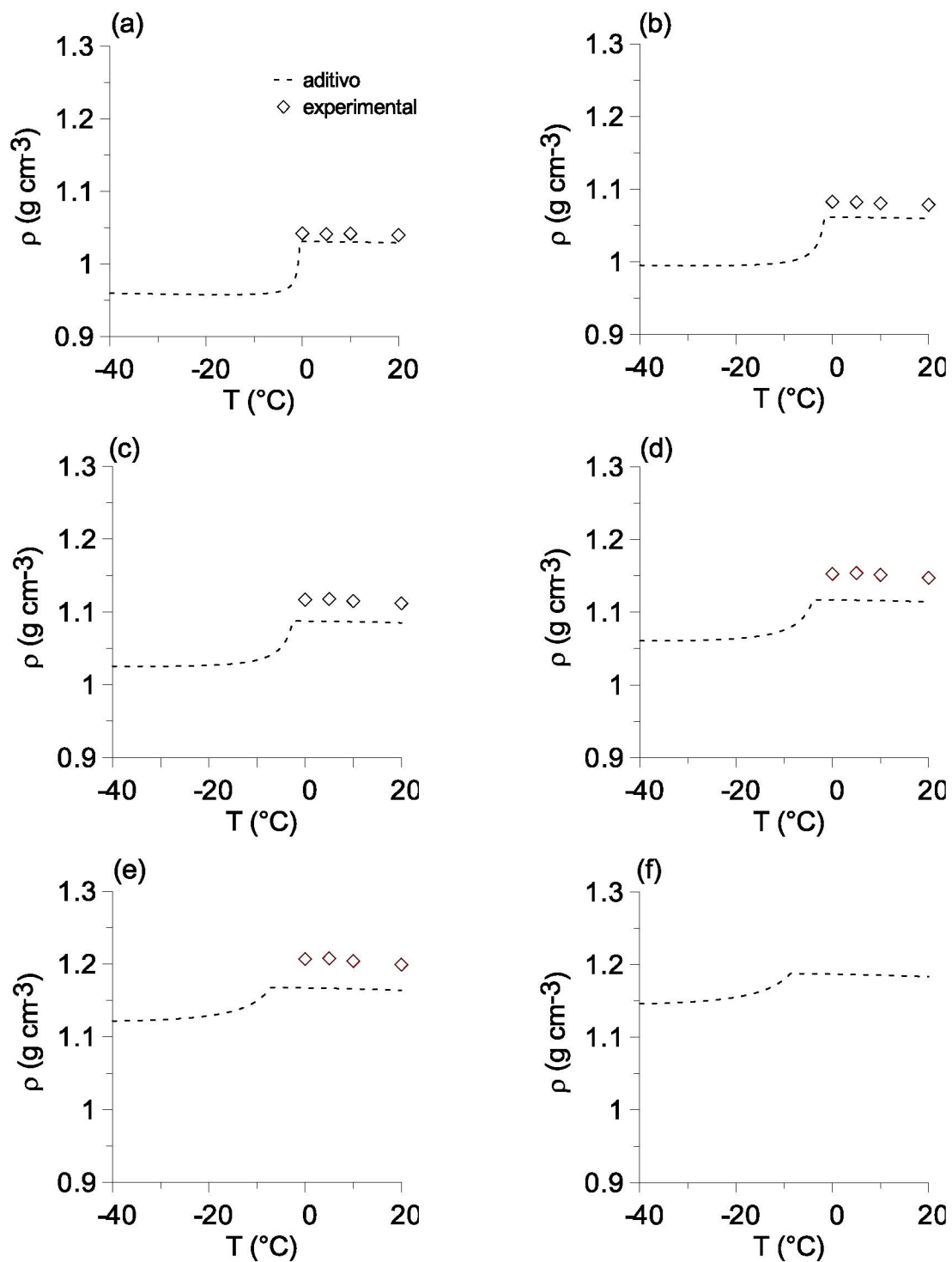
5.3.2 Densidade: Dados Experimentais e Modelos Empíricos

Os valores da densidade (ρ) do extrato de café em diferentes concentrações como função da temperatura, obtidos por picnometria e por meio do modelo aditivo (Equação 5.2), são apresentados na FIGURA 5.4. Como esperado, a densidade diminuiu para temperaturas inferiores a de congelamento da solução e aumentou em função do aumento da concentração de sólidos. Os valores obtidos experimentalmente (0 a 20 °C) variaram entre 1,04 a 1,21 g cm⁻³. Resultados similares foram obtidos por Moreno et al. (2015) para extrato de café na mesma faixa de concentração e temperatura. O modelo aditivo descreveu bem o comportamento da densidade do extrato de café, especialmente a baixas concentrações. Os resultados demonstram que para o mesmo estado físico essa propriedade é mais dependente da fração de sólidos do que da temperatura.

Para a predição da densidade do extrato de café como função da concentração na faixa de 10 a 60 °Brix e da temperatura na faixa de 0 a 20 °C, uma equação de 1º grau com duas variáveis foi ajustada aos dados experimentais (Equação 5.25). O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,999, mostrando um bom ajuste.

$$\rho = 0,9952 - 2,7 \times 10^{-4} T + 0,4844 x_s \quad (5.25)$$

FIGURA 5.4 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE DENSIDADE DE EXTRATO DE CAFÉ COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E POR MEIO DE MODELOS EMPÍRICOS

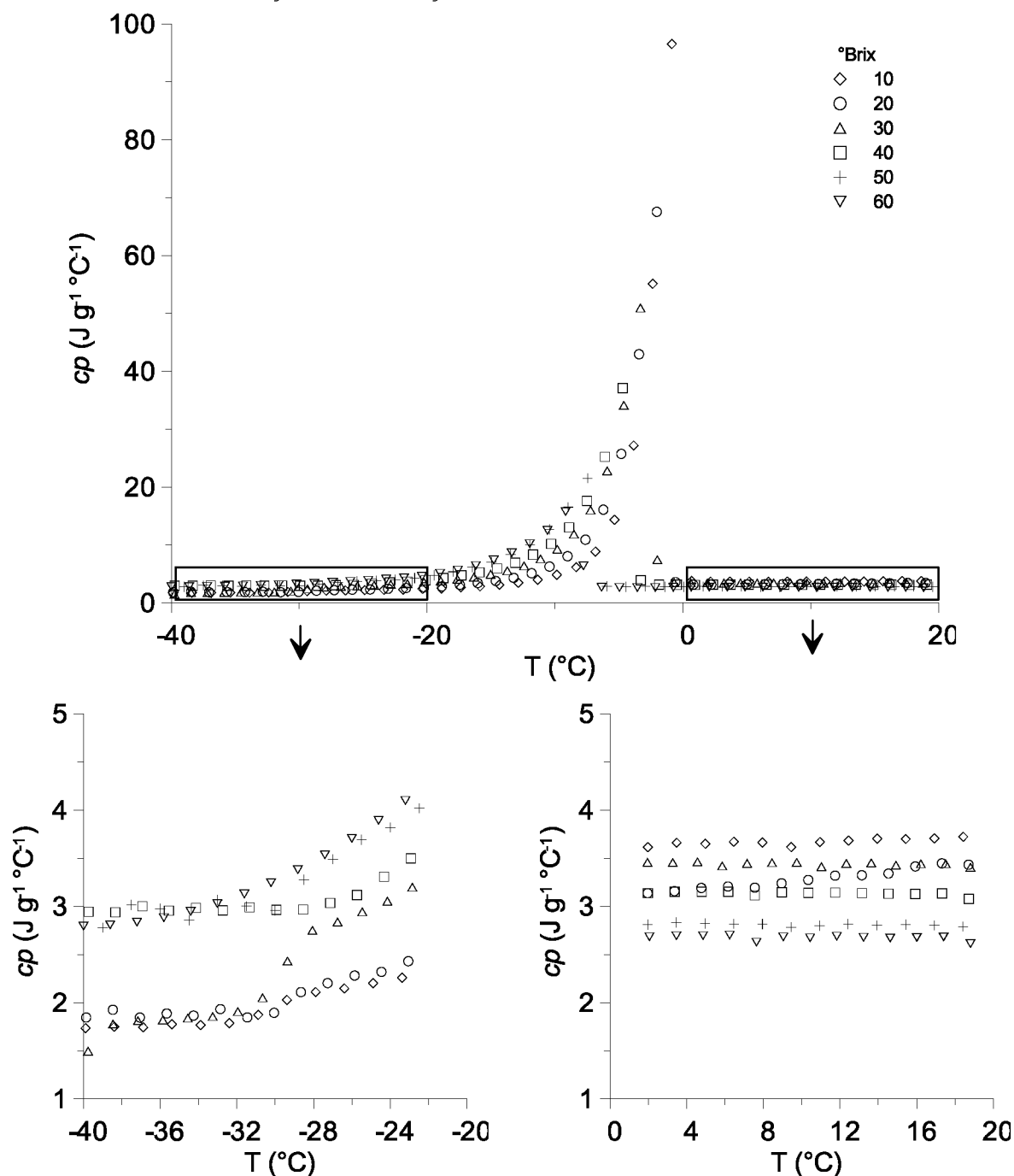


LEGENDA: (a) 10 °Brix; (b) 20 °Brix; (c) 30 °Brix; (d) 40 °Brix; (e) 50 °Brix; (f) 60 °Brix.

5.3.3 Calor Específico: Dados Experimentais e Modelos Empíricos

A FIGURA 5.5 apresenta os valores médios do calor específico (c_p) das amostras de extrato de café em diferentes concentrações obtida pela técnica de DSC na faixa de temperatura de 20 a -40 °C utilizando a metodologia das três corridas (Equação 5.3). Observa-se na FIGURA 5.5a uma variação maior do calor específico das amostras entre -5 e -15 °C, que corresponde ao intervalo de mudança de fase. A liberação de calor latente em temperaturas próximas à temperatura de congelamento da amostra gera uma instabilidade numérica na determinação dessa propriedade nessa região (COGNÉ et al., 2013). As amostras com maior umidade apresentaram instabilidades maiores do que aquelas mais concentradas, uma vez que a quantidade de calor latente liberado na fusão do gelo está relacionada com o teor de água. Com o progresso do congelamento, o calor específico diminuiu até atingir um valor estável. Comparando as regiões de congelamento (ver detalhe correspondente a faixa de temperatura de -20 a -40 °C da FIGURA 5.5) e resfriamento (ver detalhe correspondente a faixa de temperatura de 20 a 0 °C da FIGURA 5.5), verifica-se uma relação inversa entre o calor específico e a concentração com exceções (20 e 30 °Brix entre 0 e 20 °C). No congelamento, as amostras mais concentradas apresentam os maiores valores de calor específico, ao contrário do que foi observado para as amostras resfriadas. Além disso, o efeito da temperatura no calor específico do extrato de café descongelado é praticamente desprezível. Por outro lado, abaixo do ponto de congelamento o efeito da temperatura foi observado [ver detalhe (-20 a -40 °C) da FIGURA 5.5]. Vários autores reportaram comportamento similar para o calor específico de diferentes alimentos (HAMDAMI; MONTEAU; LE BAIL, 2004; RENAUD et al., 1992; TOCCI; FLORES; MASCHERONI, 1997; TOCCI; MASCHERONI, 1998, 2008; WANG; KOLBE, 1991). Os valores do calor específico das amostras variaram de 1,7 a 4,5 J (g °C)⁻¹ e de 2,6 a 3,7 J (g °C)⁻¹ na faixa de temperatura de congelamento e resfriamento, respectivamente. Telis-Romero et al. (2000) mediram o calor específico de extrato de café em diferentes concentrações em altas temperaturas (30 a 80 °C) e reportaram valores próximos aos obtidos neste trabalho para as amostras em temperatura acima da temperatura de congelamento.

FIGURA 5.5 – CALOR ESPECÍFICO DE EXTRATO DE CAFÉ COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDO POR DSC



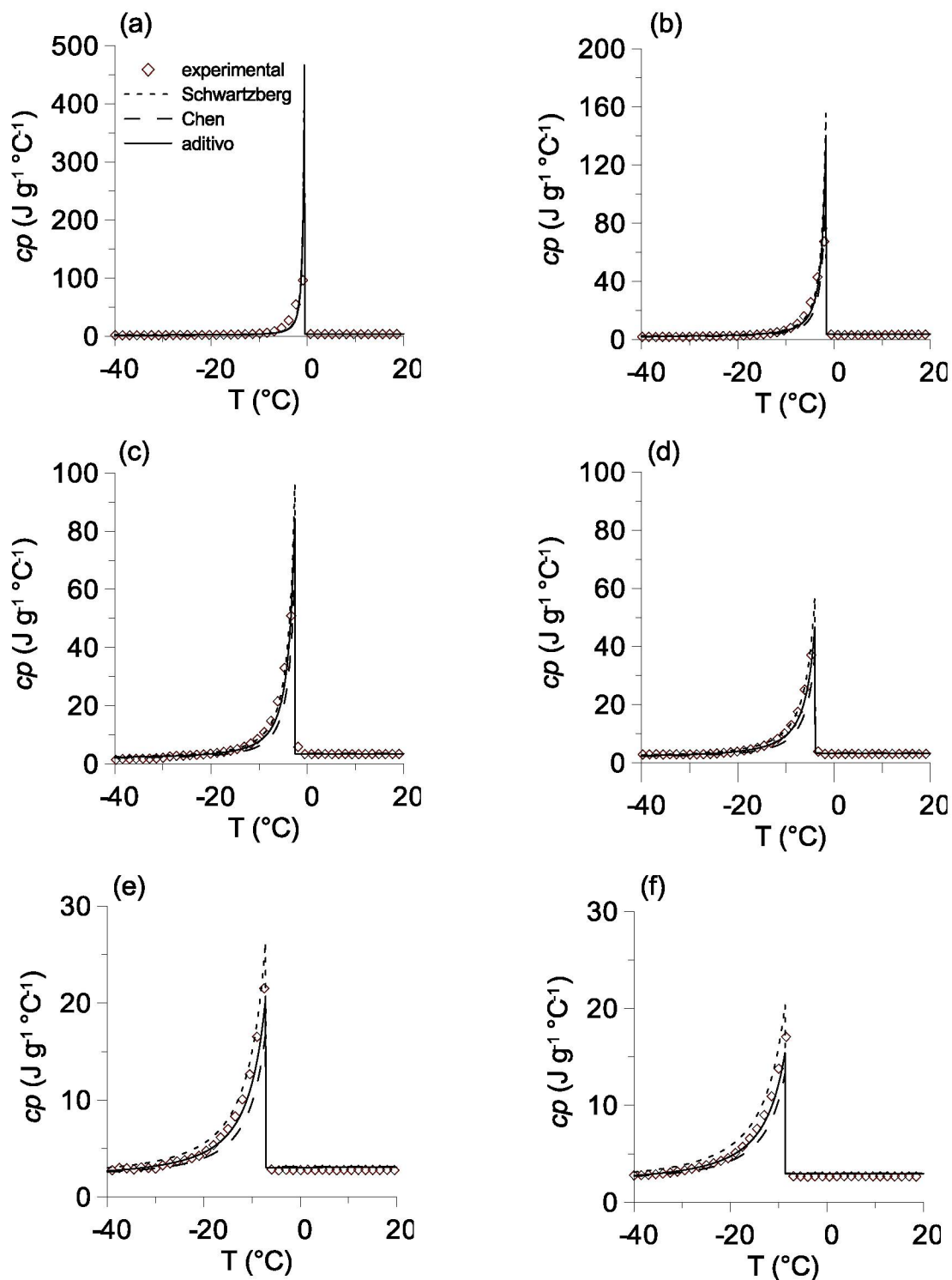
A equação sugerida por Tocci, Flores e Mascheroni (1997) foi ajustada aos dados obtidos experimentalmente para predição do calor específico do extrato de café como função da concentração e da temperatura, resultando na Equação 5.26. O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,992 para a faixa de temperatura de congelamento analisada (T_c a -40 °C) e de 0,970 para a faixa de resfriamento (20 °C a T_c), mostrando um ajuste satisfatório.

$$T > T_c \quad c_p = 4,02 + 2,0 \times 10^{-4} T - 2,694 x_s \quad (5.26)$$

$$T < T_c \quad c_p = (-3,002 - 0,03259 x_s) + \frac{4,9 \times 10^4 - 211,5 x_s}{(T - 8,391)^2} + \frac{3,1 \times 10^6 + 1,98 \times 10^4 x_s}{(T - 18,07)^3}$$

A comparação entre os valores do calor específico de extrato de café em função da temperatura obtido experimentalmente (valor médio) e por meio dos modelos empíricos é apresentada na FIGURA 5.6. Observa-se que os perfis teóricos representam bem os resultados experimentais. Os modelos utilizados descreveram bem o comportamento do calor específico na etapa de resfriamento (20 °C a T_c). O mesmo é observado para a amostra congelada (-40 °C até T_c), sendo o modelo aditivo aquele que melhor se ajustou aos dados experimentais, principalmente para as amostras de maior concentração. Como o comportamento das amostras durante o congelamento é fortemente dependente da fração de gelo, esse resultado implica que as frações de água congelável e não congelável das amostras coincidem com os valores estimados utilizados nos modelos preditivos (TOCCI; MASCHERONI, 1998). Na zona de fusão do gelo das amostras (área do pico), os valores preditos diferiram dos valores obtidos experimentalmente, especialmente para as amostras de menor concentração. Segundo Tocci, Flores e Mascheroni (1997) essa diferença pode ser atribuída à origem das equações preditivas, as quais foram baseadas em determinações calorimétricas usando uma maior quantidade de amostra submetida a taxas lentas de congelamento, ao contrário do que ocorre nas análises pela técnica de DSC. Essa maior quantidade de amostra congelada lentamente tende a se comportar como água pura devido à formação de cristais de gelo grandes, gerando um pico de fusão acentuado, e essa tendência se torna mais evidente para soluções de maior umidade (como consequência do aumento da quantidade de gelo formado). Portanto, para as amostras com elevado teor de umidade, na faixa de temperatura de mudança de fase, nenhum dos modelos preditivos empregados foi adequado para descrever o comportamento do calor específico.

FIGURA 5.6 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE CALOR ESPECÍFICO DE EXTRATO DE CAFÉ COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E POR MEIO DE MODELOS EMPÍRICOS

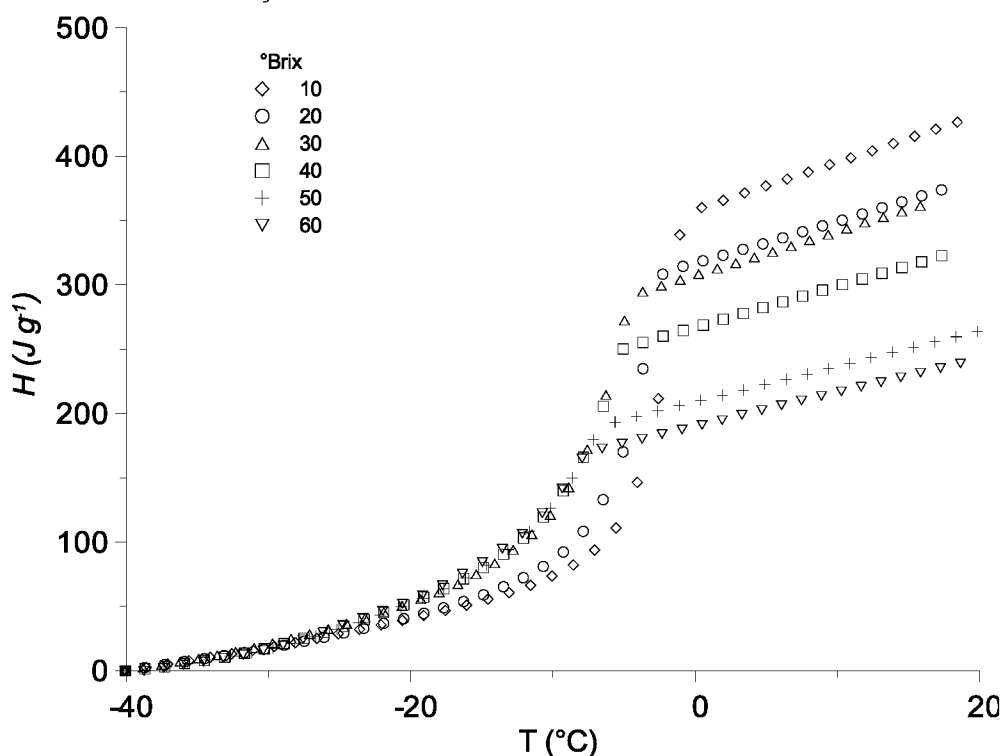


LEGENDA: (a) 10 °Brix; (b) 20 °Brix; (c) 30 °Brix; (d) 40 °Brix; (e) 50 °Brix; (f) 60 °Brix.

5.3.4 Entalpia: Dados Experimentais e Modelos Empíricos

Os valores médios da entalpia de extrato de café em diferentes concentrações obtidos a partir da integração do calor específico na faixa de temperatura de -40 a 20 °C são apresentados na FIGURA 5.7. Vale ressaltar que, neste estudo, a entalpia da amostra foi considerada igual a zero na temperatura de referência de -40 °C. Como esperado, o aumento da concentração das amostras acarretou na diminuição da entalpia devido a menor disponibilidade de água livre. Durante o período de resfriamento, a entalpia das amostras assume um comportamento linear em função da temperatura e da concentração, ao contrário do que é observado para temperaturas inferiores à de congelamento. Nessa faixa, a entalpia da amostra corresponde à soma da entalpia absorvida devido à mudança de fase e devido ao resfriamento dos componentes da amostra (COGNÉ et al., 2013). Para temperaturas inferiores a -20 °C, a concentração do extrato de café praticamente não afetou a entalpia total, corroborando os resultados obtidos por outros autores para diferentes alimentos (HAMDAMI; MONTEAU; LE BAIL, 2004; TOCCI; FLORES; MASCHERONI, 1997; TOCCI; MASCHERONI, 1998, 2008; WANG; KOLBE, 1991).

FIGURA 5.7 - ENTALPIA DE EXTRATO DE CAFÉ COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDA POR DSC



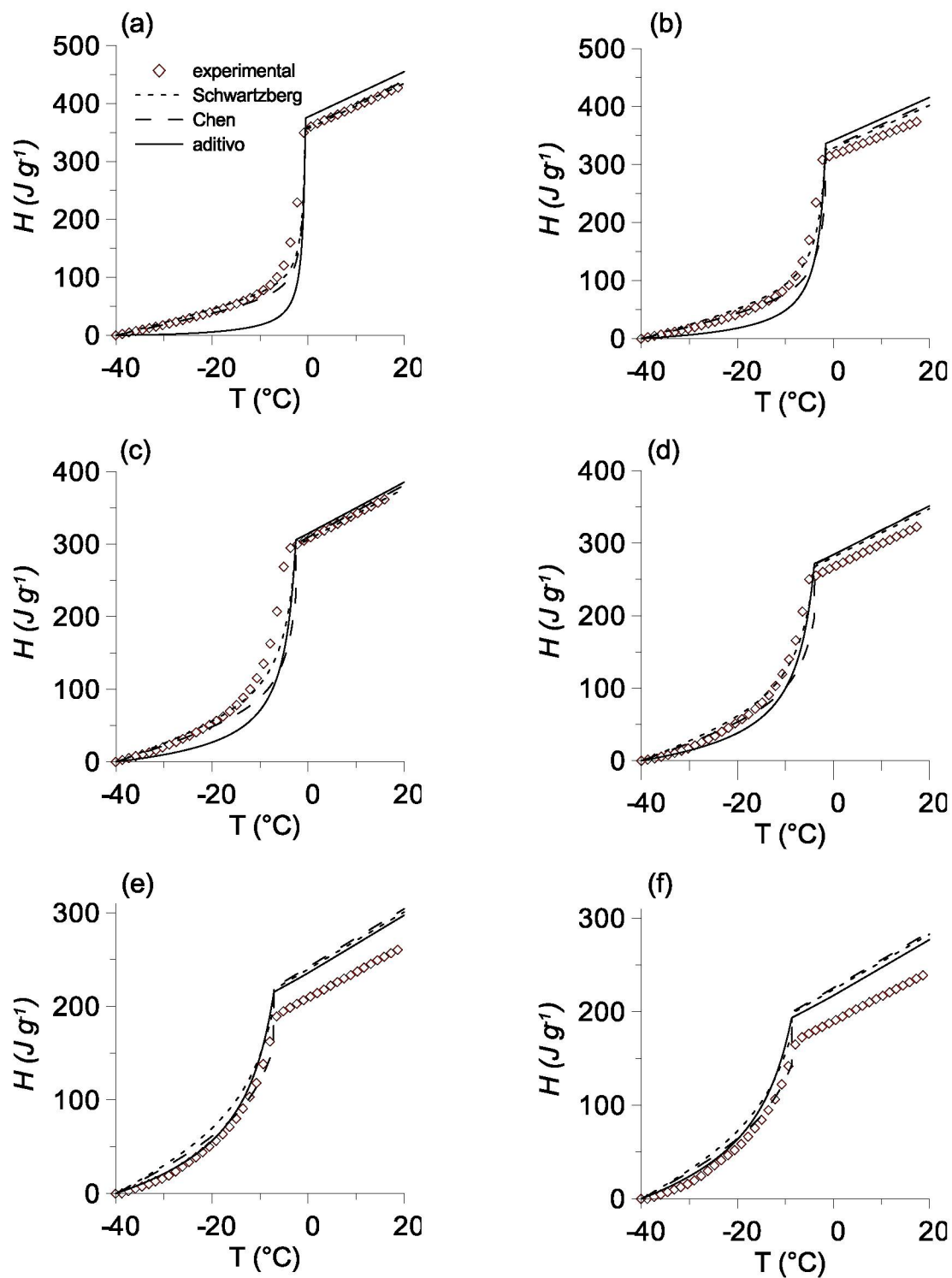
A equação sugerida por Tocci, Flores e Mascheroni (1997) foi ajustada aos dados obtidos experimentalmente para a predição da entalpia do extrato de café como função da concentração e da temperatura, resultando na Equação 5.27. O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,945 para a faixa de temperatura de congelamento analisada (T_c a -40 °C) e de 0,986 para a faixa de resfriamento (20 °C a T_c), mostrando um ajuste satisfatório.

$$T > T_c \quad H = 411 + 3,169T - 457,1x_s \quad (5.27)$$

$$T > T_c \quad H = (0,3237 + 1,032x_s)(T - T_R) + \frac{-824,6 - 2562x_s}{(T - 1)} + \frac{591,7 - 6246x_s}{(T - 1)^2} + 12,86$$

A comparação entre a entalpia de extrato de café obtido experimentalmente e por meio dos modelos empíricos é apresentada na FIGURA 5.8. De forma geral, verifica-se um ajuste satisfatório dos modelos avaliados aos dados experimentais. O modelo de Schwartzberg foi o que melhor descreveu o comportamento da entalpia das amostras até 40 °Brix, seguido pelo modelo de Chen. Como esses modelos são válidos somente para soluções ideais, esse resultado pode ser atribuído ao elevado conteúdo de água do extrato entre 10 e 40 °Brix (maior que 66 %), resultando em comportamento semelhante ao da água. Vale ressaltar que esses modelos não contam com nenhum parâmetro ajustável. Para as amostras mais concentradas (50 e 60 °Brix), nenhum dos modelos preditivos empregados foi adequado para descrever o comportamento da entalpia na faixa de temperatura de T_c a 20 °C. Para a etapa de congelamento, o modelo aditivo foi o que melhor se ajustou.

FIGURA 5.8 - COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE ENTALPIA DE EXTRATO DE CAFÉ COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E POR MEIO DE MODELOS EMPÍRICOS



LEGENDA: (a) 10 °Brix; (b) 20 °Brix; (c) 30 °Brix; (d) 40 °Brix; (e) 50 °Brix; (f) 60 °Brix.

5.3.5 Fração de Gelo: Dados Experimentais e Modelos Empíricos

A fração de gelo experimental foi determinada pela metodologia proposta por Cogné et al. (2003b), a qual se baseia nas curvas experimentais de entalpia-temperatura. A FIGURA 5.9 ilustra o comportamento típico das frações de gelo, água não congelável, sólidos e água descongelada de extrato de café com 50 °Brix sob temperatura variando entre 20 e -40 °C. Abaixo da temperatura de congelamento, ocorre o aumento contínuo da fração de gelo até que toda água congelável cristaliza. A fração de água não congelável foi calculada por meio da subtração do conteúdo de água inicial da fração de gelo a -40 °C (HAMDAMI; MONTEAU; LE BAIL, 2004). Os valores obtidos para todas as concentrações avaliadas estão apresentados na TABELA 5.2. Verifica-se que, para o intervalo de concentração avaliado de 10 a 60 °Brix (0,1 a 0,5 g g⁻¹ de sólidos), a fração de água não congelável variou de 0,066 a 0,169. Dessa forma, para a amostra de maior concentração avaliada, aproximadamente 33 % do conteúdo de água da solução está presente na forma de água ligada e, portanto, não cristaliza. Esse comportamento é comum para matrizes complexas como os alimentos, que quando congelados resultam em uma matriz semi-sólida que contém água líquida e gelo distribuídos (RAHMAN, 2009).

FIGURA 5.9 – COMPORTAMENTO DOS COMPONENTES DO EXTRATO DE CAFÉ COM 50 °Brix NAS ETAPAS DE RESFRIAMENTO E CONGELAMENTO

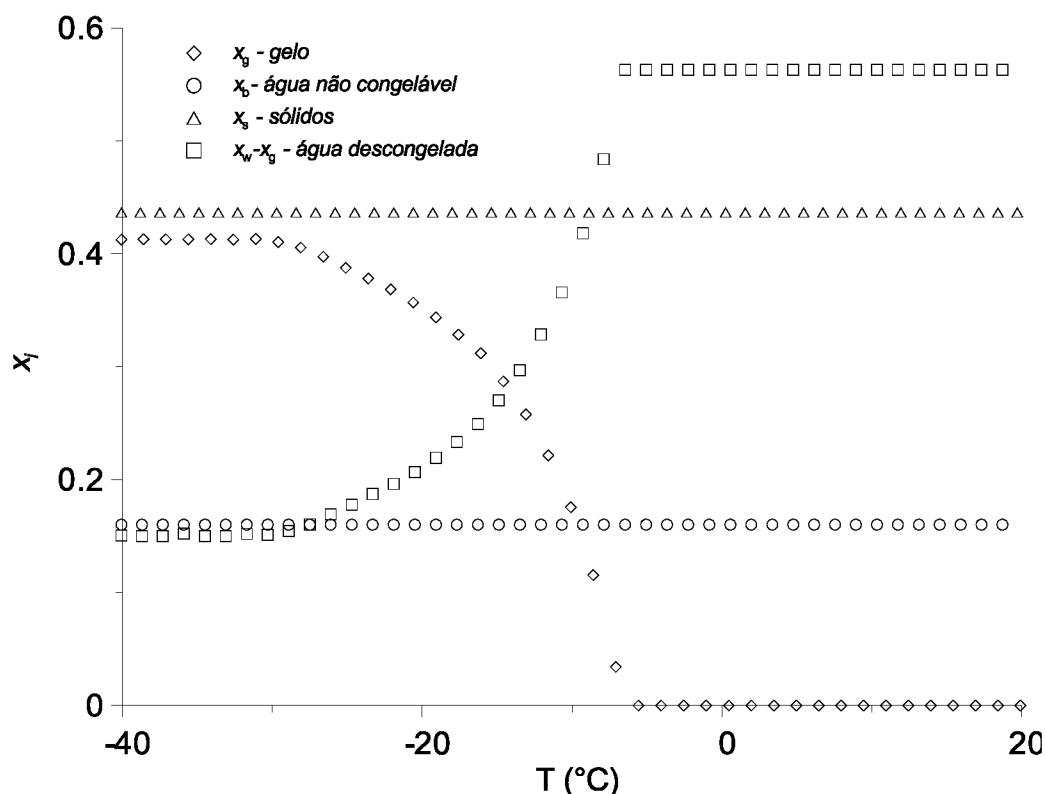
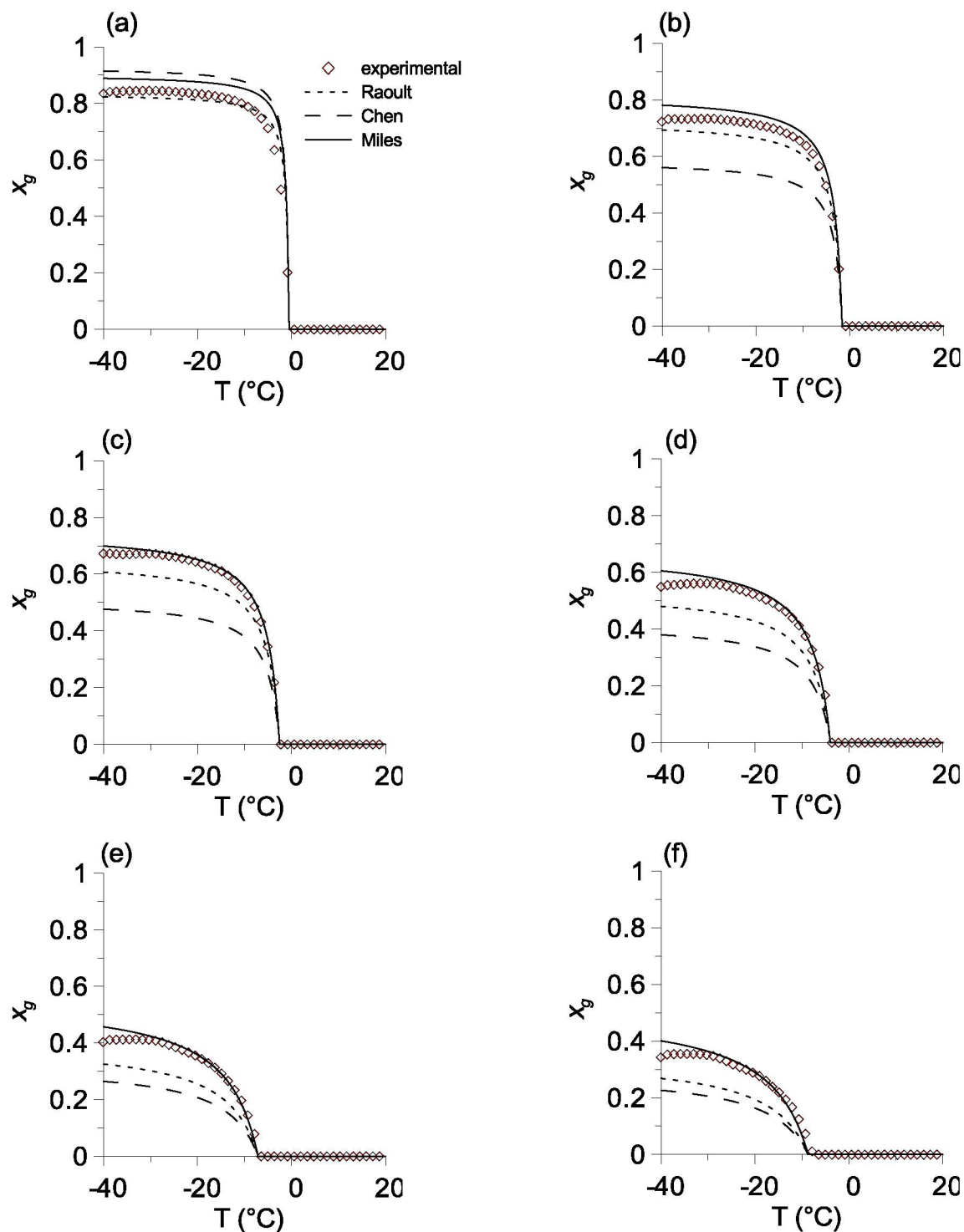


TABELA 5.2 – FRAÇÕES MÁSSICAS DE GELO, ÁGUA, SÓLIDOS, E ÁGUA NÃO CONGELÁVEL DE EXTRATO DE CAFÉ EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES

Fração	Concentração (°Brix)					
	10	20	30	40	50	60
x_g	0,835	0,724	0,649	0,534	0,403	0,343
x_b	0,066	0,091	0,098	0,139	0,160	0,169
x_w	0,902	0,815	0,747	0,673	0,563	0,512
x_s	0,098	0,185	0,253	0,327	0,437	0,488

Os dados da fração de gelo obtidos por meio dos modelos preditivos derivados da lei de Raoult em comparação com os dados da fração de gelo de extrato de café em diferentes concentrações experimentais são apresentados na FIGURA 5.10. Para as soluções com maior conteúdo de água (10 e 30 °Brix) o modelo de Raoult apresentou um bom ajuste. Para as demais concentrações, o modelo de Miles foi o que melhor descreveu o comportamento da fração de gelo em função da temperatura. A vantagem da utilização desses modelos é que eles não dependem da composição do alimento e de parâmetros ajustáveis (COGNÉ et al., 2003b).

FIGURA 5.10 - COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE FRAÇÃO DE GELO DE EXTRATO DE CAFÉ COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E POR MEIO DE MODELOS EMPÍRICOS



LEGENDA: (a) 10 °Brix; (b) 20 °Brix; (c) 30 °Brix; (d) 40 °Brix; (e) 50 °Brix; (f) 60 °Brix.

Uma equação empírica foi ajustada aos dados obtidos experimentalmente para fração de gelo na faixa de temperatura de congelamento (T_c até -40 °C). Dessa forma, a Equação 5.28 pode ser utilizada para predição da fração de gelo do extrato

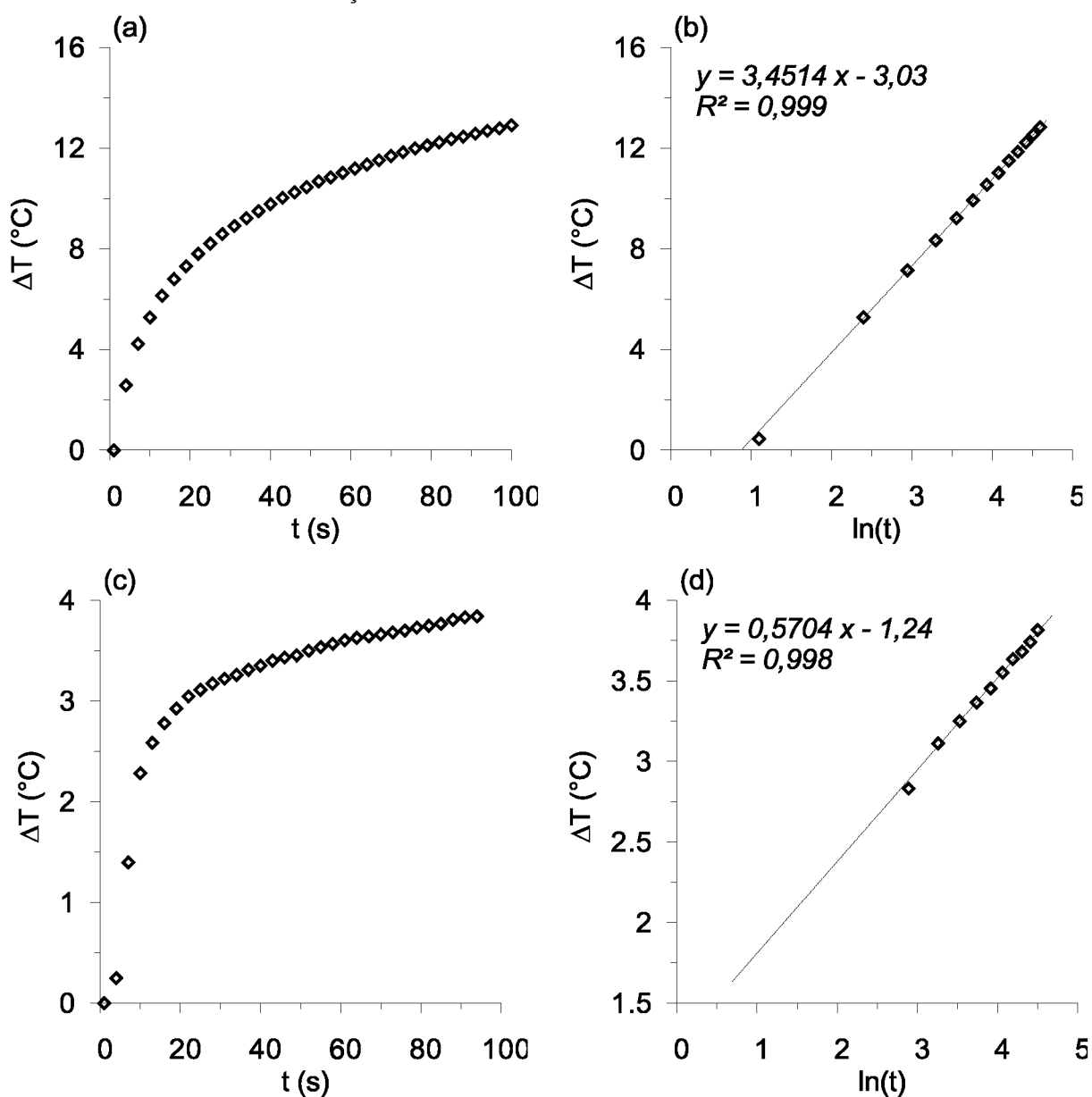
de café como função da concentração e da temperatura. O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,995, mostrando um bom ajuste.

$$x_g = (-0,1446 + 1,104x_w) + \frac{-264,1 + 298,4x_w}{(T - 6,174)^2} + \frac{-1422 + 1901x_w}{(T - 6,203)^3} \quad (5.28)$$

5.3.6 Condutividade Térmica: Dados Experimentais e Modelos Empíricos

A condutividade térmica do extrato de café em diferentes concentrações foi determinada pelo método da sonda linear de aquecimento, utilizando as Equações 5.18 a 5.20. A sonda construída foi calibrada com materiais de referência de condutividade térmica conhecida. Na FIGURA 5.11 é apresentada a variação de temperatura em função do tempo e do logaritmo do tempo obtida durante a calibração da sonda linear de aquecimento para a glicerina a 25 °C e para a solução de sacarose 10 % e ágar 5 % a -15 °C. Para uma melhor visualização dos dados, são apresentados apenas os resultados de uma repetição. O valor médio obtido para a condutividade térmica da glicerina e das soluções de sacarose 10 % e ágar 5 % foi de $0,281 \pm 0,004 \text{ W (m } ^\circ\text{C)}^{-1}$ e de $1,687 \pm 0,088 \text{ W (m } ^\circ\text{C)}^{-1}$, respectivamente. O fator de correção para a sonda, dado pela média da razão entre a condutividade térmica obtida experimentalmente e aquela citada na literatura para glicerina ($0,285 \text{ W (m } ^\circ\text{C)}^{-1}$) e para solução de sacarose 10 % ($1,71 \text{ W (m } ^\circ\text{C)}^{-1}$) foi de 1,014. Os valores de condutividade térmica obtidos para o extrato de café foram multiplicados por este fator.

FIGURA 5.11 – VARIAÇÃO DE TEMPERATURA DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA DURANTE A CALIBRAÇÃO DA SONDA LINEAR DE AQUECIMENTO



LEGENDA: (a) Glicerina: $\Delta T(t)$; (b) Glicerina: $\Delta T(\ln t)$; (c) Solução de sacarose 10 % e ágar 5 %: $\Delta T(t)$; (d) Solução de sacarose 10 % e ágar 5 %: $\Delta T(\ln t)$.

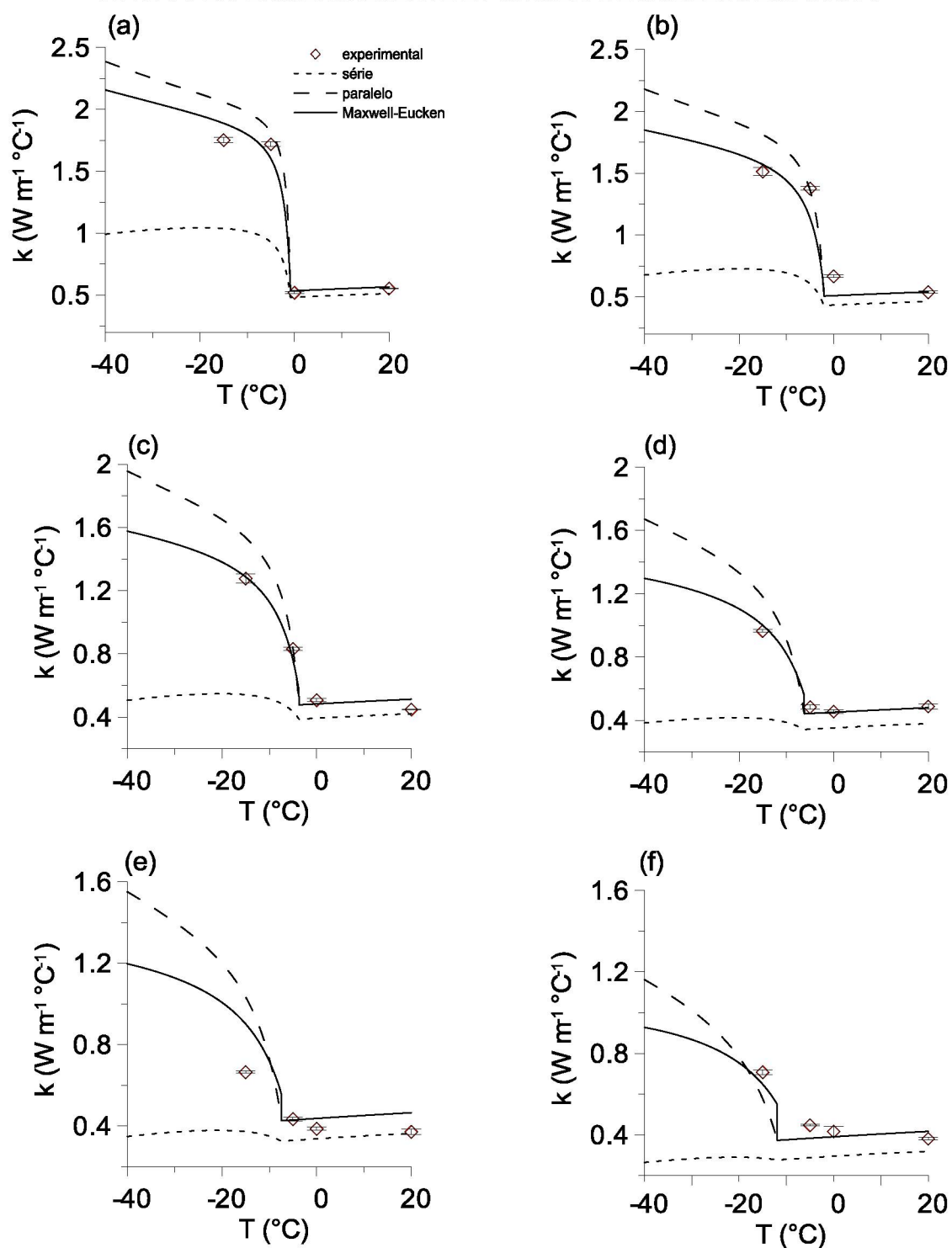
Os valores médios obtidos experimentalmente para a condutividade térmica de extrato de café em diferentes concentrações e corrigidos pelo fator de correção em função da temperatura são apresentados na FIGURA 5.12. Esses valores foram comparados com os valores obtidos por meio de três modelos preditivos. Devido a adição de ágar nas soluções de extrato de café, houve um aumento na concentração das amostras e com isso a faixa de concentração avaliada foi de 16 a 68 °Brix. Verifica-se na FIGURA 5.12 que as amostras congeladas (-15 °C) apresentaram valores de condutividade térmica superiores do que aqueles obtidos

para as amostras resfriadas (20 °C). Segundo Cogné et al. (2003b), a temperatura é um dos fatores que mais afeta essa propriedade devido seu efeito na fração de gelo (ver FIGURA 5.9), visto que a condutividade térmica do gelo é aproximadamente 5 vezes maior que a da água líquida. Analisando os valores da condutividade térmica das amostras para uma mesma temperatura, observa-se que quanto maior a concentração de água, maior o valor da condutividade térmica. Isso ocorre porque as condutividades térmicas da água e do gelo são maiores do que a soma das condutividades dos demais componentes. Para a amostra a 20 °C, a condutividade térmica experimental variou de 0,539 a 0,381 W (m °C)⁻¹ para a faixa de concentração de 10 a 60 °Brix. Telis-Romero et al. (2000) obtiveram valores similares para amostras de extrato de café a 30 °C na mesma faixa de concentração. Para o extrato congelado (-15 °C), os valores variaram de 1,753 a 0,708 W (m °C)⁻¹ para a faixa de concentração de 10 a 60 °Brix. Renaud et al. (1992) determinaram a condutividade térmica de soluções de sacarose com concentração variando entre 10 a 50 % (m/m) pelo método da sonda linear de aquecimento e obtiveram valores próximos aos valores apresentados neste trabalho para a faixa de temperatura entre 20 e -40 °C. Como os açúcares correspondem a maior fração dos sólidos nas soluções de extrato de café (cerca de 71 %), o comportamento dessas soluções pode ser aproximado ao de sistemas mais simples, compostos por duas fases: sacarose e água.

Ainda na FIGURA 5.12, verifica-se que o modelo de Maxwell-Eucken foi o que melhor descreveu a variação da condutividade térmica do extrato de café em função da temperatura, para todas as concentrações (erro máximo de 7,2 %). O mesmo resultado foi obtido por Lind (1991) e Handami, Monteau e Le Bail (2004) para pães e por Renaud et al. (1992) para diferentes sistemas modelo de alimentos (água e sacarose e géis de amido). Esse resultado pode ser explicado pela estrutura do sistema multifásico (alimento) considerado na formulação matemática para a predição dessa propriedade. Enquanto no modelo de Maxwell-Eucken esse sistema assume a estrutura de esferas distribuídas aleatoriamente (gelo) em um meio contínuo (água e sólidos), nos modelos série e paralelo são consideradas duas fases (água/gelo e sólidos) distribuídas em série ou em paralelo com relação à direção do fluxo de calor (MURAKAMI; OKOS, 1989). Esses modelos simples foram propostos para fornecer os limites superior e inferior da condutividade térmica de um sistema de duas fases (RAHMAN, 2009; MURAKAMI; OKOS, 1989; RENAUD et al.,

1992). O modelo em série fornece alta resistência à condução de calor, ao contrário do que ocorre para o modelo em paralelo (COGNÉ et al., 2003b; HAMDAMI; MONTEAU; LE BAIL, 2004).

FIGURA 5.12 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE EXTRATO DE CAFÉ COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E POR MEIO DE MODELOS EMPÍRICOS



LEGENDA: (a) 10 °Brix; (b) 20 °Brix; (c) 30 °Brix; (d) 40 °Brix; (e) 50 °Brix; (f) 60 °Brix.

5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As propriedades termofísicas de extrato de café com diferentes concentrações e em uma ampla faixa de temperatura foram determinadas através de técnicas consolidadas na literatura para esse fim, como a calorimetria diferencial de varredura e a sonda linear de aquecimento. Os resultados mostraram que todas as propriedades avaliadas apresentaram maior variação na faixa de mudança de fase. A densidade do extrato de café, para um mesmo estado físico, é mais dependente da concentração de sólidos do que da temperatura. Para o calor específico, na faixa de resfriamento os maiores valores observados foram para as amostras de menor concentração, o oposto do que foi verificado no congelamento. Além disso, para essa propriedade, a liberação de calor latente na zona de fusão gera um pico. Como consequência, há uma instabilidade numérica na sua determinação nessa região. Por isso, o uso da entalpia é preferível na solução de problemas de transferência de calor que envolva congelamento. Para determinação da condutividade térmica, as soluções de extrato de café podem ser aproximadas a sistemas de duas fases (água e açúcar), visto a similaridade encontrada neste estudo entre esses sistemas e as soluções de extrato de café. De maneira geral, os diferentes modelos empíricos avaliados descreveram bem o comportamento da densidade, calor específico, entalpia, fração de gelo e condutividade térmica do extrato de café com diferentes concentrações em função da temperatura, com limitações para zona de mudança de fase. A vantagem da utilização desses modelos é que eles não contam com parâmetros ajustáveis. Além disso, os modelos propostos obtidos através de regressão não-linear considerando os dados experimentais também podem descrever de forma satisfatória a variação das propriedades avaliadas na faixa de concentração e temperatura estudadas. Portanto, esses modelos podem ser utilizados na modelagem matemática e simulação dos processos de resfriamento e congelamento de extrato de café.

CONCLUSÃO

O desenvolvimento de novas rotas para o processamento de produtos liofilizados, que diminuam o tempo de processo e mantenham/melhem as características de qualidade do produto final, é de extrema importância para a indústria de alimentos. Nesse sentido, os resultados apresentados neste trabalho têm relevância e podem contribuir para o aumento da competitividade das indústrias processadoras de café solúvel. A partir dos resultados discutidos e das considerações finais de cada capítulo podem ser destacadas as seguintes conclusões:

- A integração do método de congelamento a vácuo à liofilização mostrou-se como uma excelente alternativa para redução do tempo da etapa de congelamento, proporcionando elevada perda de massa em comparação aos métodos de congelamento convencionais. Além disso, a porosidade da estrutura congelada é majoritariamente definida pela evaporação no interior do produto. O comportamento do extrato de café durante o congelamento a vácuo é afetado pelas condições de processo, como a concentração, espessura de camada, taxa de queda de pressão e temperatura inicial da amostra.
- A aplicação da operação de congelamento a vácuo na etapa inicial da liofilização é capaz de aumentar as taxas de secagem, devido à geração de uma matriz congelada de estrutura extremamente porosa. O produto desidratado utilizando o congelamento a vácuo apresenta retenção de compostos voláteis ligeiramente superior à obtida para o produto liofilizado congelado por contato indireto, evidenciando sua viabilidade de utilização para extratos aromáticos. Por outro lado, a formação da camada de espuma durante a evaporação pode reduzir a capacidade do equipamento, visto que somente uma parte do volume do recipiente pode ser ocupado pela solução. Em contrapartida, o congelamento a vácuo/liofilização de soluções diluídas pode alcançar altas taxas de secagem. Dessa forma, desidratar o extrato bruto com o congelamento a vácuo exercendo a função de remoção de água da etapa de concentração pode ser extremamente vantajoso no processamento de café solúvel. No entanto, em função do aumento da carga do condensador, uma análise econômica é necessária.

- O café solúvel obtido a partir da integração do congelamento a vácuo e da liofilização apresenta propriedades físicas diferentes do encontrado comercialmente, porém com aspectos mais atrativos, como elevada densidade aparente e maior luminosidade. Com relação às características de reidratação, o produto obtido pela operação de congelamento a vácuo apresenta tempo de dispersão e solubilidade similares aos obtidos para a amostra liofilizada comercial. Além disso, o congelamento a vácuo tem efeito positivo na estabilidade do produto desidratado, uma vez que adsorve menos umidade que a amostra liofilizada comercial.
- A temperatura e a concentração afetam o comportamento das propriedades termofísicas de extrato de café, especialmente na zona de mudança de fase. Para o calor específico, a liberação de calor latente nessa zona gera um pico e, como consequência, há uma instabilidade numérica na sua determinação. Assim, o uso da entalpia é preferível na solução de problemas de transferência de calor que envolva congelamento. Com relação aos modelos empíricos avaliados para predição das propriedades termofísicas do extrato de café a diferentes concentrações e temperatura, conclui-se: (i) a condutividade térmica de extrato de café pode ser predita de forma satisfatória utilizando o modelo de Maxwell-Eucken e o comportamento dessa propriedade pode ser aproximado a um sistema simples de duas fases (água e açúcar); (ii) o modelo aditivo pode ser utilizado para predição do calor específico e entalpia (com limitações para predição do calor específico na zona de mudança de fase); (iii) o modelo de Miles pode ser utilizado para predição da variação da fração de gelo durante o congelamento de extrato de café. Dessa forma, esses resultados serão úteis na modelagem e simulação do processo de congelamento a vácuo.

TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver e validar um modelo matemático fenomenológico que descreva a transferência de calor e massa durante o congelamento a vácuo de extrato de café, incluindo o fenômeno de super-resfriamento.
- Conduzir uma análise exérgica e termoeconômica para o processo de congelamento a vácuo e para o processo integrado à liofilização e comparar com o processo convencional, com o objetivo de validar o processo proposto do ponto de vista econômico.
- Avaliar o congelamento a vácuo como método de concentração de soluções aromáticas, com o objetivo de substituir a crio-concentração na produção de café solúvel por liofilização.

PRODUÇÕES VINCULADAS

Artigos publicados em periódicos

SILVA, A. C. C.; SCHMIDT, F. C. Vacuum freezing of coffee extract under different process conditions. **Food and Bioprocess Technology**. 2019. DOI:10.1007/s11947-019-02314-x. **Qualis:** A1.

SCHMIDT, F. C.; SILVA, A. C. C.; ZANOELO, E.; LAURINDO, J. B. Kinetics of vacuum and air cooling of chicken breasts arranged in stacks. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, p. 2288–2297, 2018. DOI:<https://doi.org/10.1007/s13197-018-3146-6>. **Qualis:** A2.

Trabalhos publicados em anais de congressos

SILVA, A. C. C.; MEDEIROS, P.; SCHMIDT, F. C. Avaliação do congelamento a vácuo como alternativa aos métodos de congelamento utilizados na etapa inicial da liofilização de extrato de café. In: **XII Iberoamerican Congress of Food Engineering**, 2019, Faro, Portugal. Anais do XII CIBIA.

SILVA, A. C. C.; SILVA, A.; MEDEIROS, P.; SCHMIDT, F. C. Influência de diferentes variáveis de processo na cinética de congelamento a vácuo de extrato de café. In: **XII Iberoamerican Congress of Food Engineering**, 2019, Faro, Portugal. Anais do XII CIBIA.

SILVA, A. C. C.; SCHMIDT, F. C. Modelagem matemática e análise de viabilidade termoeconômica de um sistema de resfriamento a vácuo. In: **II Encontro do Programa de Engenharia de Alimentos UFPR**, 2015, Curitiba. Anais do II EPEAL.

REFERÊNCIAS

- ABIC (Associação Brasileira da indústria de Café). **Indicadores da indústria do café**. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/>>. Acesso em: 25 jul. 2019.
- ABICS (Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel). **Desempenho do café solúvel do Brasil**. Disponível em: <<http://www.abics.com.br/>>. Acesso em: 25 jul. 2019.
- ACAR, B.; SADIKOGLU, H.; DOYMAZ, I. Freeze-drying kinetics and diffusion modeling of saffron (*Crocus Sativus* L.). **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 39, p. 142–149, 2015.
- AKYURT, M.; ZAKI, G.; HABEEBULLAH, B. Freezing phenomena in ice – water systems. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 1773–1789, 2002.
- AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders Part 1: mathematical description of experimental data. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 297–307, 2004.
- AOAC (Association of Official Analytical Chemists). **Official Methods of Analysis**, 18 ed. Gaithersburg, Maryland, 2005.
- AULEDA, J. M.; RAVENTÓS, M.; SÁNCHEZ, J.; HERNÁNDEZ, E. Estimation of the freezing point of concentrated fruit juices for application in freeze concentration. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 2, p. 289–294, 2011.
- AYEL, V.; LOTTIN, O.; FAUCHEUX, M.; SALLIER, D.; PEERHOSSAINI, H. Crystallisation of undercooled aqueous solutions : Experimental study of free dendritic growth in cylindrical geometry. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 49, p. 1876–1884, 2006.
- AYEL, V.; LOTTIN, O.; POPA, E.; PEERHOSSAINI, H. Using undercooling to measure the freezing points of aqueous solutions. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 44, p. 11–20, 2005.
- BAI, Y.; RAHMAN, M. S.; PERERA, C. O.; SMITH, B.; MELTON, L. D. State diagram of apple slices: Glass transition and freezing curves. **Food Research International**, v. 34, n. 2–3, p. 89–95, 2001.
- BAINY, E. M.; CORAZZA, M. L.; LENZI, M. K. Measurement of freezing point of tilapia fish burger using differential scanning calorimetry (DSC) and cooling curve method. **Journal of Food Engineering**, v. 161, p. 82–86, 2015.
- BANDEIRA, R. D. C. C.; TOCI, A. T.; TRUGO, L. C. Composição volátil dos defeitos intrínsecos do café por CG/EM-headspace. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 309–314, 2009.

- BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; ORTEGA-RIVAS, E.; JULIANO, P.; YAN, H. **Food Powders**: Physical properties, processing, and functionality. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2005.
- BENINCÁ, C.; ORTIZ, R. P.; GONÇALVES, F. F.; MARTINS, M. L.; MANGRICH, A. S.; ZANOELO, E. F. Pressure cycling extraction as an alternative to percolation for production of instant coffee. **Separation and Purification Technology**, v. 164, p. 163–169, 2016.
- BERK, Z. **Food Process Engineering and Technology**. London: Academic Press, 2009.
- BOAS, B. V.; LICCIARDI, R.; MORAIS, A.; CARVALHO, V. Seleção de extratores e tempo de extração para determinação de açúcares em café torrado. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 25, n. 5, p. 1169–1173, 2001.
- BRANCO, I. G.; KIKUCHI, T. T.; ARGANDO, E. J. S.; MORAES, I. C. F.; HAMINIUK, C. W. I. Drying kinetics and quality of uvaia (*Hexachlamys edulis* (O. Berg)) powder obtained by foam-mat drying. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 7, p. 1703–1710, 2016.
- BRASIL. Resolução - CNNPA nº 12, de 24 de julho de 1978. Fixa os padrões de identidade e qualidade para os alimentos (e bebidas). **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, n. 986, 24 de jul. 1978.
- BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of American Chemical Society**, v. 7, n. 66, p. 1723–1732, 1940.
- CAMPBELL-PLATT, G. **Food Science and Technology**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.
- CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P. C.; RAMOS, A. M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, n. 4, p. 420–428, 2005.
- CAPARINO, O. A.; TANG, J.; NINDO, C. I.; et al. Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine “Carabao” var.) powder. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 1, p. 135–148, 2012.
- CEBALLOS, A. M.; GIRALDO, G. I.; ORREGO, C. E. Effect of freezing rate on quality parameters of freeze dried soursop fruit pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 2, p. 360–365, 2012.
- CHEIDIG, C. L. S.; ZERNY, M. I. C.; CHIEBERLE, P. E. S. changes in key odorants of raw coffee beans during storage under defined conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 5768–5775, 2007.
- CHEN, C. S. Effective molecular weight of aqueous solutions and liquid foods calculated from the freezing point depression. **Journal of Food Science**, v. 51, n. 6, p. 1537–1539, 1986.

- CHEN, C. S. Thermodynamic analysis of the freezing and thawing of foods: enthalpy and apparent specific heat. **Journal of Food Science**, v. 50, n. 4, p. 1158–1162, 1985.
- CHEN, F.; GALLSTEDT, M.; OLSSON, R. T.; GEDDE, U.; HEDENQVIST, M. S. A novel chitosan/wheat gluten biofoam fabricated by spontaneous mixing and vacuum-drying. **RSC Advances**, p. 94191–94200, 2015.
- CHEN, P.; CHEN, X. D.; FREE, K. W. Measurement and data interpretation of the freezing point depression of milks. **Journal of Food Engineering**, v. 30, n. 1–2, p. 239–253, 1996.
- CHEN, X. D.; CHEN, P. Freezing of aqueous solution in a simple apparatus designed for measuring freezing point. **Food Research International**, v. 29, n. 8, p. 723–729, 1997.
- CHEN, Y.; PAN, B. S. U. N. Freezing tilapia by air blast and liquid nitrogen - freezing point and freezing rate. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 30, p. 167–173, 1995.
- CHENG, H. P.; LIN, C. T. The morphological visualization of the water in vacuum cooling and freezing process. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 2, p. 569–576, 2007.
- CHENG, Q.; SUN, D. W. Feasibility assessment of vacuum cooling of cooked pork ham with water compared to that without water and with air blast cooling. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 41, n. 8, p. 938–945, 2006.
- CHOI, Y.; OKOS, M. R. Effects of the temperature and composition on the thermal properties of foods. **Food Engineering and Process Applications**, p. 93–101, 1986.
- CHOUVENC, P.; VESSOT, S.; ANDRIEU, J.; VACUS, P. Optimization of pharmaceuticals freeze-drying cycles: the pressure rise analysis model. **Drying Technology**, v. 7, p. 1–25, 2004.
- CHOW, R.; BLINDT, R.; CHIVERS, R.; POVEY, M. A study on the primary and secondary nucleation of ice by power ultrasound. **Ultrasonics**, v. 43, n. 4, p. 227–230, 2005.
- CHU, Y-F. **Coffee: Emerging Health Effects and Disease Prevention**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.
- CINDIO, B.; CORRERA, S.; HOFF, V. Low temperature sugar-Water equilibrium curve by a rapid calorimetric method. **Journal of Food Engineering**, v. 24, p. 405–415, 1995.
- CLARKE, R. J.; MACRAE, R. **Coffee: Technology**. New York: Elsevier, 1987.

- COGNÉ, C.; ANDRIEU, J.; LAURENT, P.; BESSON, A.; NOCQUET, J. Experimental data and modelling of thermal properties of ice creams. **Journal of Food Engineering**, v. 58, n. 4, p. 331–341, 2003a.
- COGNÉ, C.; LAURENT, P.; ANDRIEU, J.; FERRAND, J. Experimental data and modelling of ice cream freezing. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 81, n. October, p. 1129–1135, 2003b.
- COGNÉ, C.; NGUYEN, P. U.; LANOISELLÉ, J. L.; VAN HECKE, E.; CLAUSSE, D. Modeling heat and mass transfer during vacuum freezing of puree droplet. **International Journal of Refrigeration**, v. 36, n. 4, p. 1319–1326, 2013.
- CZERNY, M.; GROSCH, W. Potent odorants of raw arabica coffee . their changes during roasting. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 868–872, 2000.
- CZERNY, M.; MAYER, F.; GROSCH, W. Sensory study on the character impact odorants of roasted arabica coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 695–699, 1999.
- DACANAL, G. C.; MENEGALLI, F. C. Selection of operational parameters for the production of instant soy protein isolate by pulsed fluid bed agglomeration. **Powder Technology**, v. 203, n. 3, p. 565–573, 2010.
- DIRISIO, T. Vacuum cooling in food processing. **Prepared Foods**, v. 159, p. 195-197, 1990
- DOSTAL, M.; PETERA, K. Vacuum cooling of liquids: Mathematical model. **Journal of Food Engineering**, v. 61, n. 4, p. 533–539, 2004.
- DRUMMOND, L.; MEINERT, L.; KOCH, A. G.; et al. Safety and quality evaluation of large meat joints cooled by a pre-commercial immersion vacuum cooling prototype. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 50, n. 9, p. 2066–2073, 2015.
- DRUMMOND, L.; ZHENG, L.; SUN, D.-W. Vacuum cooling of foods. In: SUN, D-W. (Ed.), **Emerging Technologies for Food Processing**. United Kingdom: Elsevier, 2014. p. 477-494
- DUPAS-LANGLLET, M.; DUPAS, J.; SAMAIN, S.; et al. A new method to determine “equilibrated” water activity and establish sorption isotherm by erasing surface history of the samples. **Journal of Food Engineering**, v. 184, p. 53–62, 2016.
- ERGÜN, K.; ÇAHSKAN, G.; DIRIM, S. N. Determination of the drying and rehydration kinetics of freeze dried kiwi (*Actinidiadeliciosa*) slices. **Heat and Mass Transfer**, v. 52, n. 12, p. 2697–2705, 2016.
- ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, v. 46, n. 2, p. 488–495, 2012.

- FARAH, A. Coffee Constituents. **Coffee: Emerging Health Effects and Disease Prevention**, p. 21–58, 2012.
- FENG, C. H.; SUN, D. W. Optimisation of immersion vacuum cooling operation and quality of Irish cooked sausages by using response surface methodology. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 49, n. 8, p. 1850–1858, 2014.
- FENG, C.; DRUMMOND, L.; ZHANG, Z.; SUN, D.-W.; WANG, Q. Vacuum Cooling of Meat Products: Current State-of-the-Art Research Advances. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 52, n. 11, p. 1024–1038, 2012.
- FLAMENT, I. **Coffee flavor chemistry**. London: Wiley, 2002.
- FORNY, L.; MARABI, A.; PALZER, S. Wetting, disintegration and dissolution of agglomerated water soluble powders. **Powder Technology**, v. 206, n. 1–2, p. 72–78, 2011.
- FRANCO, T. S.; PERUSSELLO, C. A.; ELLENDERSEN, L. N.; MASSON, M. L. Effects of foam mat drying on physicochemical and microstructural properties of yacon juice powder. **LWT - Food Science and Technology**, v. 66, p. 503–513, 2016.
- GHIO, S.; BARRESI, A. A.; ROVERO, G. A comparison of evaporative and conventional freezing prior to freeze-drying of fruits and vegetables. **Food and Bioproducts Processing**, v. 78, n. 4, p. 187–192, 2000.
- GOULA, A. M.; KARAPANTSIOS, T. D.; ACHILIAS, D. S.; ADAMOPOULOS, K. G. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 1, p. 73–83, 2008.
- GREE, R.; DOSTAL, M.; HOUSKA, M. Vacuum cooling of foods in pieces. **PotravinarskeVedy**, v. 13, p. 39-154, 1995.
- GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research of the National Bureau of Standards – Physics and Chemistry**, v.81, p.89–96, 1977.
- HAJARE, A.; MORE, H.; PISAL, S. Vacuum foam drying: New technology for preservation of sensitive biomolecules **Pharma times**, v. 38, n. 6, p. 28–30, 2006.
- HAMDAMI, N.; MONTEAU, J. Y.; LE BAIL, A. Thermophysical properties evolution of French partly baked bread during freezing. **Food Research International**, v. 37, n. 7, p. 703–713, 2004.
- HAYAKAWA, K.-I.; MATAS, J.; HWANG, M. P. Moisture sorption isotherms of coffee products. **Journal of Food Science**, v. 43, p. 1026–1027, 1978.
- HE, S. Y.; LI, Y. F. Theoretical simulation of vacuum cooling of spherical foods. **Applied Thermal Engineering**, v. 23, n. 12, p. 1489–1501, 2003.

- HENDERSON, S. M., PABIS, S. Grain drying theory. II. Temperature effects on drying coefficients. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 6, p. 169-174, 1961.
- HIDAKA, F.; SATOH, T.; FUJIOKA, A.; et al. Controlling the drying process in vacuum foam drying under low vacuum conditions by inducing foaming by needle stimulation of the solution. **Drying Technology**, v. 37, n. 12, p. 1520–1527, 2018.
- HINDMARSH, J. P.; RUSSELL, A. B.; CHEN, X. D. Experimental and numerical analysis of the temperature transition of a freezing food solution droplet. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 12, p. 2503–2515, 2004.
- HOGKAMP, S.; SCHUBERT, H. Rehydration of food powders. **Food Science and Technology International**, v. 9, n. 3, p. 223–235, 2003.
- HOTTOT, A.; NAKAGAWA, K.; ANDRIEU, J. Effect of ultrasound-controlled nucleation on structural and morphological properties of freeze-dried mannitol solutions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 86, n. 2, p. 193–200, 2008.
- HOTTOT, A.; VESSOT, S.; ANDRIEU, J. Determination of mass and heat transfer parameters during freeze-drying cycles of pharmaceutical products. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 59, n. 2, p. 1–16, 2005.
- HOTTOT, A.; VESSOT, S.; ANDRIEU, J. Freeze drying of pharmaceuticals in vials: Influence of freezing protocol and sample configuration on ice morphology and freeze-dried cake texture. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 46, n. 7, p. 666–674, 2007.
- HOUSKA, M., PODLOUCKY, S., ZITNY, R., GREE, R., SESTAK, J., DOSTAL, M., BURFOOT, D. Mathematical model of the vacuum cooling of liquids. **Journal of Food Engineering**, v.29, p.339-348, 1996.
- HUANG, L.L.; ZHANG, M.; MUJUMDAR, A.S.; SUN, D.F.; TAN, G.W.; TANG, S. Studies on decreasing energy consumption for a freeze-drying process of apple slices. **Drying Technology**, v. 27, p. 938-946, 2009.
- HUMBERT, S.; LOERINCIK, Y.; ROSSI, V.; MARGNI, M.; JOLLIET, O. Life cycle assessment of spray dried soluble coffee and comparison with alternatives (drip filter and capsule espresso). **Journal of Cleaner Production**, v. 17, n. 15, p. 1351–1358, 2009.
- IBARZ, A.; BARBOSA-CASANOVAS, G. V. **Unit Operations in Food Engineering**. London: CRC Press, 2003.
- INADA, T.; ZHANG, X.; YABE, A.; KOZAWA, Y. Active control of phase change from supercooled water to ice by ultrasonic vibration 1. Control of freezing temperature. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 44, n. 23, p. 4523-4531, 2001.

- ISHWARYA, S. P.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Spray-Freeze-Drying approach for soluble coffee processing and its effect on quality characteristics. **Journal of Food Engineering**, v. 149, p. 171–180, 2015.
- JAMES, C.; PURNELL, G.; JAMES, S. J. A review of novel and innovative food freezing technologies. **Food and Bioprocess Technology**, v. 8, n. 8, p. 1616–1634, 2015.
- JAMES, S. J. Secondary chilling of meat and meat products. In: **Meat Refrigeration e Why and How?**. United Kingdom: University of Bristol, 1997. p. 1-4.
- JAMES, S. J.; BURFOOT, D.; BAILEY, C. The engineering aspects of ready meal production. In: FIELD, R.W.; HOWELL, J.A. (Ed.). **Process Engineering in the Food Industry: Development and Opportunities**. London: Elsevier Applied Science, 1987. p. 43-58.
- JANGLE, R. D.; PISAL, S. S. Vacuum Foam Drying: An Alternative to Lyophilization for Biomolecule Preservation. **Indian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 74, n. 2, p. 91–100, 2012.
- JAYA, S.; DAS, H. Effect of maltodextrin, glycerol monostearate and tricalcium phosphate on vacuum dried mango powder properties. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 125–134, 2004.
- JENKINS, R. W.; STAGEMAN, N. E.; FORTUNE, C. M.; CHUCK, C. J. Effect of the type of bean, processing, and geographical location on the biodiesel produced from waste coffee grounds. **Energy and Fuels**, v. 28, n. 2, p. 1166–1174, 2014.
- JIN, T. X.; XU, L. Development and validation of moisture movement model for vacuum cooling of cooked meat. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 3, p. 333–339, 2006.
- JIN, T. X.; ZHU, H. M.; XU, L. Moisture movement characteristics and their effect on the ultrastructure of cooked meat during vacuum cooling. **Biosystems Engineering**, v. 95, n. 1, p. 111–118, 2006.
- KASPER, J. C.; FRIESS, W. The freezing step in lyophilization: Physico-chemical fundamentals, freezing methods and consequences on process performance and quality attributes of biopharmaceuticals. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 78, n. 2, p. 248–263, 2011.
- KHUSNATDINOV, N. N.; PETRENKO, V. F. Fast-growth technique for ice single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 163, n. 4, p. 420–425, 1996.
- KIANI, H.; SUN, D-W. Water crystallization and its importance to freezing of foods: a review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 22, n. 8, p. 407-426, 2011.
- KIM, B. S.; SHIN, H. T.; LEE, Y. P.; JURNG, J. Study on ice slurry production by water spray. **International Journal of Refrigeration**, v. 24, p. 176–184, 2001.

- KIRANOUDIS, C. T.; MAROULIS, Z. B.; TSAMI, E.; MARINOS-KOURIS, D. Equilibrium moisture content and heat of desorption of some vegetables. **Journal of Food Engineering**, v. 20, p. 55–74, 1993.
- KOCHS, M.; KÖRBER, C.; NUNNER, B.; HESCHEL, I. The influence of the freezing process on vapor transport during sublimation in vacuum-freeze-drying. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 34, n. 9, p. 2395–2408, 1991.
- KOCHS, M.; KÖRBER, C.; HESCHEL, I.; NUNNER, B. The influence of the freezing process on vapor transport during sublimation in vacuum-freeze-drying of macroscopic samples. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 36, n. 7, p. 1727–1738, 1993.
- KONDAMUDI, N.; MOHAPATRA, S. K.; MISRA, M. Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 24, p. 11757–11760, 2008.
- KONSTANTINIDIS, K. A.; KUU, W.; OTTEN, L.; STEVEN, L. N.; ROBERT, R. S. Controlled Nucleation in Freeze-drying: Effects on Pore Size in the Dried Product Layer, Mass Transfer Resistance, and Primary Drying Rate. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 100, p. 3453–3470, 2011.
- KRAMER, M.; SENNHENN, B.; LEE, G. Freeze-drying using vacuum-induced surface freezing. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 91, n. 2, p. 433–443, 2002.
- KROKIDA, M. K.; PHILIPPOPOULOS, C. Volatility of apples during air and freeze drying. **Journal of Food Engineering**, v. 73, p. 135–141, 2006.
- KRZYKOWSKI, A.; DZIKI, D.; RUDY, S.; et al. Effect of pre-treatment conditions and freeze-drying temperature on the process kinetics and physicochemical properties of pepper. **LWT - Food Science and Technology**, v. 98, p. 25–30, 2018.
- KWON, E. E.; YI, H.; JEON, Y. J. Sequential co-production of biodiesel and bioethanol with spent coffee grounds. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 475–480, 2013.
- LATERNSER, P. Vacuum cooling for baked goods. **Lebensmittel-Industrie**, n. 3/4, 2009.
- LI, B.; SUN, D-W. Effect of power ultrasound on freezing rate during immersion freezing of potatoes. **Journal of Food Engineering**, v. 55, n. 3, p. 277–282, 2002.
- LIAPIS, A. I., BRUTTINI, R. A theory for the primary and secondary drying stages of stages of the “freeze drying” of pharmaceutical crystalline and amorphous solutes comparison between experimental data and theory. **Separation Technology**, v.4, p. 144–155, Jul. 1994.

- LIAPIS, A. I., SADIKOGLU, H. Mathematical modelling of the primary and secondary drying stages of bulk solution freeze-drying in trays: parameter estimation and model discrimination by comparison of the theoretical results with experimental data. **Drying Technology**, v. 15, n 3-4, p. 791- 810, 1997.
- LICHTFIELD, R. J., LIAPIS, A. I. Optimal control of a freeze dryer – Theoretical Development and quasi steady state analysis. **Chemical Engineering Science**, v. 34, n. 7, p. 975-981, 1979.
- LIND, I. The measure and prediction of thermal properties of food during freezing and thawing - A review with particular reference to meat and dough. **Journal of Food Engineering**, v. 13, p. 285–319, 1991.
- LIU, E.; HU, X.; LIU, S. Theoretical Simulation and Experimental Study on Effect of Vacuum Pre-Cooling for Postharvest Leaf Lettuce. **Journal of Food and Nutrition Research**, v. 2, n. 8, p. 443–449, 2014.
- MACLEOD, C. S.; MCKITTRICK, J. A.; HINDMARSH, J. P.; JOHNS, M. L.; WILSON, D. I. Fundamentals of spray freezing of instant coffee. **Journal of Food Engineering**, v. 74, n. 4, p. 451–461, 2006.
- MAFART, P. Génieindustrielalimentaire. Les procédésphysiques de conservation. **Lavosier**, v. 1, 1991.
- MARQUES, L. G.; FERREIRA, M. C.; FREIRE, J. T. Freeze-dryingof acerola (Malpighia glabra L.). **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, p. 451–457, 2007.
- MATUDA, T. G.; PESSÔA FILHO, P. A.; TADINI, C. C. Experimental data and modeling of the thermodynamic properties of bread dough at refrigeration and freezing temperatures. **Journal of Cereal Science**, v. 53, n. 1, p. 126–132, 2011.
- MCDONALD, K.; SUN, D. W. Effect of evacuation rate on the vacuum cooling process of a cooked beef product. **Journal of Food Engineering**, v. 48, n. 3, p. 195–202, 2001.
- MCDONALD, K.; SUN, D. Vacuum cooling technology for the food processing industry: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 45, n. 2, p. 55–65, 2000.
- MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z. A new model for single-layer drying. **Drying Technology**, v. 20, n. 7, p. 1503–1513, 2002.
- MORENO, F. L.; RAVENTÓS, M.; HERNÁNDEZ, E.; et al. Rheological behaviour, freezing curve, and density of coffee solutions at temperatures close to freezing. **International Journal of Food Properties**, v. 18, n. March, p. 426–438, 2015.
- MORENO, F. L.; RAVENTÓS, M.; HERNÁNDEZ, E.; RUIZ, Y. Behaviour of falling-film freeze concentration of coffee extract. **Journal of Food Engineering**, v. 141, p. 20–26, 2014.

- MORENO, F. L.; ROBLES, C. M.; SARMIENTO, Z.; RUIZ, Y.; PARDO, J. M. Effect of separation and thawing mode on block freeze-concentration of coffee brews. **Food and Bioproducts Processing**, v. 91, n. 4, p. 396–402, 2013.
- MORRIS, J.; MORRIS, G. J.; TAYLOR, R.; ZHAI, S.; SLATER, N. K. H. The effect of controlled nucleation on ice structure, drying rate and protein recovery in vials in a modified freeze dryer. **Cryobiology**, v. 49, p. 308–309, 2004.
- MUHR, A. H.; BLANSHARD, J. M. V.; SHEARD, S. J. Effects of polysaccharide stabilizers on the nucleation of ice. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 21, n. 2, p. 587–603, 1986.
- MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial Drying**. 4 ed. New York: CRC Press, 2014.
- MURAKAMI, E. G.; OKOS, M. R. Measurement and prediction of thermal properties of foods. **Food properties and computer-aided engineering of food processing systems**, p. 3–48, 1989.
- MUSSATTO, S. I.; MACHADO, E. M. S.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A. Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 5, p. 661–672, 2011.
- NAKAGAWA, K.; HOTTOT, A.; VESSOT, S.; ANDRIEU, J. Influence of controlled nucleation by ultrasounds on ice morphology of frozen formulations for pharmaceutical proteins freeze-drying. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 45, n. 9, p. 783–791, 2006.
- NAKAGAWA, K.; HOTTOT, A.; VESSOT, S.; ANDRIEU, J. Modeling of freezing step during freeze-drying of drugs in vials. **Bioengineering, food and natural products**, v. 53, n. 5, p. 1362–1372, 2007.
- NAKAGAWA, K.; HOTTOT, A.; VESSOT, S.; ANDRIEU, J. Modeling of freezing step during vial freeze-drying of pharmaceuticals-influence of nucleation temperature on primary drying rate. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 288–293, 2011.
- NAKAGAWA, K.; NAGAHAMA, H.; MAEBASHI, S.; MAEDA, K. Usefulness of solute elution from frozen matrix for freeze-concentration technique. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, n. 5–6, p. 718–724, 2010.
- NAKAMURA, K.; KUMAGAI, I. I.; YANO, T. Effect of freezing conditions on freeze drying rate of concentrated liquid foods, **Food Engineering Process Applied in Transports Phenomenon**, v. 1, p. 445–450, 1986.
- NESVADBA, P. Methods for the measurement of thermal conductivity and diffusivity of foodstuffs. **Journal of Food Engineering**, v. 1, n. 2, p. 93–113, 1982.
- OKADA, M.; RAO, M. A.; LIMA, J. E.; TORLONI, M. Consumption and the Potential for Conservation in a Spray-Dried Coffee Plant. **Journal of Food Science**, v. 45, p. 685–688, 1980.

- OLIVEIRA, D. M.; CLEMENTE, E.; COSTA, J. M. C. Hygroscopic behavior and degree of caking of grugru palm (*Acrocomiaaculeata*) powder. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 10, p. 2783–2789, 2014.
- ORTIZ, R. W. P.; BENINCÁ, C.; ZANOELO, E. F. Cyclically pressurized extraction of solutes from ground coffee: Kinetic experiments and modeling. **Separation and Purification Technology**, v. 141, p. 256–262, 2015.
- OTERO, L.; SANZ, P. D. High-pressure-shift freezing: Main factors implied in the phase transition time. **Journal of Food Engineering**, v. 72, p. 354–363, 2006.
- PARDO, J. M.; SUESS, E.; NIRANJAN, K. An investigation into the relationship between freezing rate and mean ice crystal size for coffee extracts. **Food and Bioproducts Processing**, v. 80, p. 176–182, 2002.
- PARISOTTO, E. I. B.; DURIGON, A.; ZOTARELLI, M. F.; LAURINDO, J. B.; CARCIOFI, B. A. M. Obtenção de café solúvel pela secagem do extrato por refractance window. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Anais...** . p.1–8, 2014.
- PETERSEN, E. E.; LORENTZEN, J.; FLINK, J. Influence of freeze-drying parameters on the retention of flavor compounds of coffee. **Journal of Food Science**, v. 38, p. 119–122, 1973.
- PIKAL, M. J.; SHAH, S.; SENIOR, D.; LANG, J. E. Physical chemistry of freeze-drying: measurement of sublimation rates for frozen aqueous solutions by a micro balance technique. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 72, p. 635–650, 1983.
- PISAL, S. S.; WAWDE, G. M.; BANDIVADEKAR, M. M.; et al. Vacuum foam drying for preservation of lasota virus: Screening of foaming agent and cycle optimization. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 5, n. 4, p. 491–497, 2006.
- PRIMO-MARTÍN, C.; BEUKELAER, H. de; HAMER, R. J.; VAN VLIET, T. Fracture behavior of bread crust: effect of bread cooling conditions. **Journal of Food Engineering**, v. 89, p. 285–290, 2008.
- RAHARITSIFA, N.; RATTI, C. Foam-mat freeze-drying of apple juice part 1: Experimental data and an simulations. **Journal of Food Process Engineering**, v. 33, p. 268–283, 2010.
- RAHMAN, M. .; SABLANI, S. S.; AL-HABSI, N.; AL-MASKRI, S.; AL-BELUSHI, R. State diagram of freeze-dried garlic powder by differential scanning calorimetry and cooling curve methods. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 2, p. E135–E141, 2015.
- RAHMAN, M. S. **Handbook of food properties**. 2 ed. New York: CRC Press, 2009.
- RAHMAN, M. S.; GUIZANI, N.; AL-KHASEIBI, M.; et al. Analysis of cooling curve to determine the end point of freezing. **Food Hydrocolloids**, v. 16, n. 6, p. 653–659, 2002.

- RAMALAKSHMI, K.; RAO, L. J. M.; TAKANO-ISHIKAWA, Y.; GOTO, M. Bioactivities of low-grade green coffee and spent coffee in different in vitro model systems. **Food Chemistry**, v. 115, n. 1, p. 79–85, 2009. .
- RATTI, C. **Advances in Food Dehydration**. New York: CRC Press, 2009.
- RATTI, C. Hot air and freeze-drying of high-value foods: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 49, n. 4, p. 311–319, 2001.
- RELVAS, E.; PINTO, M. da C.; MONTEIRO, C. da R. **Arte e segredos do bom café: café básico**. Rio de Janeiro: ABIC, 1997.
- RENAUD, T.; BRIERY, P.; ANDRIEU, J.; LAURENT, M. Thermal properties of model foods in the frozen state. **Journal of Food Engineering**, v. 15, n. 2, p. 83–97, 1992.
- RENNIE, T. J. Vacuum cooling for the fruit and vegetable industry. **Stewart Postharvest Review**, v. 2, n. 1, p. 1-7, 2006.
- RESENDE, J. V. DE; SILVEIRA, V. Medidas da condutividade térmica efetiva de modelos de polpas de frutas no estado congelado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 177–183, 2002.
- RINALDI, M.; CHIAVARO, E.; MASSINI, R. Mathematical Modelling of Heat Transfer in Mortadella Bologna PGI during Evaporative Pre-Cooling. **International Journal of Food Engineering**, v. 10, n. 2, p. 233–241, 2014.
- RUDY, S.; DZIKI, D.; KRZYKOWSKI, A.; et al. Influence of pre-treatments and freeze-drying temperature on the process kinetics and selected physico-chemical properties of cranberries (*Vaccinium macrocarpon* Ait.). **LWT - Food Science and Technology**, 2015.
- SANGAMITHRA, A.; VENKATACHALAM, S.; JOHN, S. G.; KUPPUSWAMY, K. Foam mat drying of food materials: A Review. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 39, n. 6, p. 3165–3174, 2015.
- SATOH, I.; FUSHINOBU, K.; HASHIMOTO, Y. Freezing of a water due to evaporation - Heat transfer dominating the evaporation-freezing phenomena and the effect of boiling on freezing characteristics. **International Journal of Refrigeration**, v. 25, n. 2, p. 226–234, 2002.
- SCHMALKO, M. E.; ALZAMORA, S. M. Color, chlorophyll, caffeine, and water content variation during yerba maté processing. **Drying Technology**, v. 19, n. 3, p. 599–610, 2001.
- SCHMIDT, C. A. P.; MIGLIORANZA, É.; PRUDÊNCIO, S. H. Interação da torra e moagem do café na preferência do consumidor do oeste paranaense. **Ciência Rural**, v. 38, p. 1111–1117, 2008.
- SCHMIDT, F. C.; ARAGÃO, G. M. F.; LAURINDO, J. B. Integrated cooking and vacuum cooling of chicken breast cuts in a single vessel. **Journal of Food Engineering**, v. 100, n. 2, p. 219–224, 2010.

- SCHMIDT, F. C.; LAURINDO, J. B. Alternative processing strategies to reduce the weight loss of cooked chicken breast fillets subjected to vacuum cooling. **Journal of Food Engineering**, v. 128, p. 10–16, 2014.
- SCHMIDT, F. C.; SILVA, A. C. C.; ZANOELO, E.; LAURINDO, J. B. Kinetics of vacuum and air cooling of chicken breasts arranged in stacks. **Journal of Food Science and Technology**, v. 16, p. 1–10, 2018.
- SCHOPPET, E. F.; PANZER, C. C.; TALLEY, F. B.; SINNAMON, H. I. Continuous vacuum foam-drying of whole milk. **Journal of Dairy Science**, v. 57, n. 10, p. 1256–1257, 1974.
- SCHWARTZBERG, H. G. Effective heat capacities for the freezing and thawing of food. **Journal of Food Science**, v. 41, n. 1, p. 152–156, 1976.
- SEARLES, J. A.; CARPENTER, J. F.; RANDOLPH, T. The ice nucleation temperature determines the primary drying rate of lyophilization for samples frozen on a temperature-controlled shelf. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 90, n. 7, p. 860–871, 2001.
- SHIN, H. T.; LEE, Y. P.; JURNG, J. Spherical-shaped ice particle production by spraying water in a vacuum chamber. **Applied Thermal Engineering**, v. 20, n. 5, p. 439–454, 2000.
- SILVA, A. C. C.; HIGA, M.; SILVA, K. Thermoeconomic analysis for a trigeneration system in a soluble coffee industry. **ActaScientiarum - Technology**, v. 41, p. 1–14, 2019.
- SILVA, M. A.; NEBRA, S. A.; MACHADO SILVA, M. J.; SANCHEZ, C. G. The use of biomass residues in the Brazilian soluble coffee industry. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 5–6, p. 457–467, 1998.
- SONG, X. Y.; LIU, B. L.; JAGANATHAN, G. K. Mathematical simulation on the surface temperature variation of fresh-cut leafy vegetable during vacuum cooling. **International Journal of Refrigeration**, v. 65, n. 2016, p. 228–237, 2016.
- SONNER, C.; MAA, Y.; LEE, G. Spray freeze drying for protein powder preparation: particle characterization and a case study with trypsinogen stability. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 91, p. 2122–2139, 2002.
- SRAMEK, M.; SCHWEIGGERT, R. M.; VAN KAMPEN, A.; CARLE, R.; KOHLUS, R. Preparation of high-grade powders from tomato paste using a vacuum foam drying method. **Journal of Food Science**, v. 80, n. 8, p. 1755–1762, 2015.
- SRAMEK, M.; WOERZ, B.; HORN, H.; WEISS, J.; KOHLUS, R. Preparation of high-grade powders from honey–glucose syrup formulations by vacuum foam-drying method. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 40, n. 4, p. 790–797, 2016.

- SUN, D. W.; WANG, L. Experimental investigation of performance of vacuum cooling for commercial large cooked meat joints. **Journal of Food Engineering**, v. 61, n. 4, p. 527–532, 2004.
- SUN, D. W.; WANG, L. Heat transfer characteristics of cooked meats using different cooling methods. **International Journal of Refrigeration**, v. 23, n. 7, p. 508–516, 2000.
- SUN, D-W. Experimental research on vacuum rapid cooling of vegetables. In: *Advances in the Refrigeration Systems, Food Technologies and Cold Chain*. Paris: **International Institute of Refrigeration**, p. 342-347, 2000.
- SUN, D-W.; LI, B. Microstructural change of potato tissues frozen by ultrasound-assisted immersion freezing. **Journal of Food Engineering**. v. 57, n. 4, p. 337-345, 2003.
- SUN, D-W.; WANG, L. J. Vacuum cooling. In: SUN, D-W. (Ed.). **Advances in Food Refrigeration**. United Kingdom: Leatherhead Publishing, 2001. p. 264-304
- SUN, D-W.; ZHENG, L. Vacuum cooling technology for the agri-food industry: Past, present and future. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 2, p. 203–214, 2006.
- SUWELACK, W.; KUNKE, D. Process for freeze drying coffee extract. **US Patent**: 6,428,833 B1, 2002.
- TAO, F.; ZHANG, M.; YU, H. Effect of vacuum cooling on physiological changes in the antioxidant system of mushroom under different storage conditions. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 1302–1309, 2007.
- TELIS-ROMERO, J.; GABAS, A. L.; POLIZELLI, M. A.; TELIS, V. R. N. Temperature and water content influence on thermophysical properties of coffee extract. **International Journal of Food Properties**, v. 3, n. 3, p. 375–384, 2000.
- THIJSSSEN, H. A. C. Flavour retention in drying pre-concentrated food liquids. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 21, n. 12, p. 372–377, 1971.
- THOMPSON, J.; SINGH, P. **Status of energy use and conservation technologies used in fruit and vegetable cooling operations in California**. USA: University of California, 2008.
- TOCCI, A. M.; FLORES, E. S. E.; MASCHERONI, R. H. Enthalpy, heat capacity and thermal conductivity of boneless mutton between –40 and +40 °C. **LWT - Food Science and Technology**, v. 30, n. 2, p. 184–191, 1997.
- TOCCI, A. M.; MASCHERONI, R. H. Characteristics of differential scanning calorimetry determination of thermophysical properties of meats. **LWT - Food Science and Technology**, n. 31, p. 418–426, 1998.

- TOCCI, A. M.; MASCHERONI, R. H. Some thermal properties of fresh and osmotically dehydrated Kiwifruit above and below the initial freezing temperature. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p. 20–27, 2008.
- TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 3, p. 411–418, 2008.
- TONON, R. V.; BARONI, A. F.; BRABET, C.; et al. Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. **Journal of Food Engineering**, v. 94, n. 3–4, p. 215–221, 2009.
- TRIBUZI, G.; LAURINDO, J. B. How to adapt a lab scale freeze dryer for assessing dehydrating curves at different heating conditions. **Drying Technology**, v. 32, n. 9, p. 1119–1124, 2014.
- VIEGAS, M. C.; BASSOLI, D. G. Utilização do índice de retenção linear para caracterização de compostos voláteis em café solúvel utilizando GC-MS e coluna HP-INNOWAX. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2031–2034, 2007.
- WALKER, M. E.; ARNOLD, C. S.; LETTIERI, D. J.; HUTCHINS, M. J.; MASANET, E. Improved product energy intensity benchmarking metrics for thermally concentrated food products. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 20, p. 12370–12377, 2014.
- WANG, C. Y., SINGH, R. P. Use of variable equilibrium moisture content in modeling rice drying. **Transactions of the ASAE**, v. 11, p. 668-672, 1978.
- WANG, D. Q.; KOLBE, E. Thermal properties of surimi analyzed using DSC. **Journal of Food Science**, v. 56, n. 2, p. 302–308, 1991.
- WANG, J.; XIAO, H.; YE, J.; WANG, J.; RAGHAVAN, V. Ultrasound pretreatment to enhance drying kinetics of kiwifruit (*Actinidiadeliciosa*) slices : pros and cons. *Food and Bioprocess Technology*, p. 1–12, 2019.
- WANG, L.; SUN, D. Rapid cooling of porous and moisture foods by using vacuum cooling technology. **Trends in Food Science & Technology**, v. 12, n. 2001, p. 174–184, 2001.
- WANG, L.; SUN, D. W. Modeling vacuum cooling process of cooked meat - Part 2: Mass and heat transfer of cooked meat under vacuum pressure. **International Journal of Refrigeration**, v. 25, n. 7, p. 862–871, 2002b.
- WANG, L.; SUN, D.-W. Modeling vacuum cooling process of cooked meat — part 1 : analysis of vacuum cooling system. **International Journal of Refrigeration**, v. 25, p. 854–861, 2002a.
- WANG, W.; CHEN, M.; CHEN, G. Issues in freeze drying of aqueous solutions. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 3, p. 551–559, 2012.

- WESCHENFELDER, T. A.; LANTIN, P.; VIEGAS, M. C.; DE CASTILHOS, F.; SCHEER, A. D. P. Concentration of aroma compounds from an industrial solution of soluble coffee by pervaporation process. **Journal of Food Engineering**, v. 159, p. 57–65, 2015.
- ZARITZKY, N. Physical-chemical principles in freezing. In: SUN, D-W. (Ed.), **Handbook of Frozen Food Processing and Packaging**. 2 ed. New York: CRC Press, 2011.
- ZEFERINO, L. B.; SARAIVA, S. H.; SILVA, L. C. DA; TEIXEIRA, L. J. Q.; LUCIA, S. M. DELLA. Efeito da concentração de sólidos solúveis do extrato de café conilon no índice de refração, na densidade e na viscosidade do extrato. **Revista Enciclopédia Biosfera**, v. 6, n. 11, p. 1–8, 2010.
- ZHANG, Z.; DRUMMOND, L.; SUN, D-W. Vacuum cooling in bulk of beef pieces of different sizes and shape - Evaluation and comparison to conventional cooling methods. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, p. 581–587, 2013.
- ZHANG, Z.; GAO, J.; ZHANG, S. Heat and mass transfer of the droplet vacuum freezing process based on the diffusion-controlled evaporation and phase transition mechanism. **Scientific Reports**, v. 6, n. July, p. 1–8, 2016.
- ZHANG, Z.; ZHANG, Y.; ZHAO, L.; ZHANG, W.; ZHAO, S. Parameter sensitivity of the microdroplet vacuum freezing process. **Mathematical Problems in Engineering**, 2015. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/mpe/aa/370159/>>. Acesso em: 26 jul. 2019.
- ZHANG, Z.H.; SUN, D-W. Effect of cooling methods on the cooling efficiency and quality of cooked rice. **Journal of Food Engineering**, v. 77, p. 269-274, 2006.
- ZHAO, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, Z.; LI, X.; ZHANG, W. Heat and Mass Transfer of Droplet Vacuum Freezing Process Based on Dynamic Mesh. **Mathematical Problems in Engineering**, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2014/798040>>. Acesso em: 20 ago. 2019.
- ZHENG, L.; SUN, D.-W. Vacuum cooling for the food industry—a review of recent research advances. **Trends in Food Science & Technology**, v. 15, n. 12, p. 555–568, 2004.