



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

HÁGATA CREMASCO DA SILVA

**INFLUÊNCIA DO COEFICIENTE DE FILME DURANTE A  
DIFUSÃO MULTICOMPONENTE DE KCl E NaCl EM  
BIOSSÓLIDO PARA SISTEMA ESTÁTICO E AGITADO  
UTILIZANDO SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL 3D**

HÁGATA CREMASCO DA SILVA

**INFLUÊNCIA DO COEFICIENTE DE FILME DURANTE A  
DIFUSÃO MULTICOMPONENTE DE KCl E NaCl EM  
BIOSSÓLIDO PARA SISTEMA ESTÁTICO E AGITADO  
UTILIZANDO SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL 3D**

Tese apresentada ao Departamento de  
Química da Universidade Estadual de Londrina  
para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Dionisio Borsato.

Londrina  
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

CREMASCO DA SILVA, HAGATA.

INFLUÊNCIA DO COEFICIENTE DE FILME DURANTE A DIFUSÃO MULTICOMPONENTE DE KCl E NaCl EM BIOCÓLIDO PARA SISTEMA ESTÁTICO E AGITADO UTILIZANDO SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL 3D / HAGATA CREMASCO DA SILVA. - Londrina, 2018.

73 f. : il.

Orientador: DIONISIO BORSATO.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, , 2018.

Inclui bibliografia.

1. COGUMELO CHAMPIGNON - Tese. 2. OVO DE CODORNA - Tese. 3. MÉTODOS DE ELEMENTOS FINITOS - Tese. 4. REDES NEURAIS ARTIFICIAIS - Tese. I. BORSATO, DIONISIO. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. . III. Título.

HÁGATA CREMASCO DA SILVA

**INFLUÊNCIA DO COEFICIENTE DE FILME DURANTE A DIFUSÃO  
MULTICOMPONENTE DE KCl E NaCl EM BIOCÁLCIO PARA  
SISTEMA ESTÁTICO E AGITADO UTILIZANDO SIMULAÇÃO  
COMPUTACIONAL 3D**

Tese apresentada ao Departamento de  
Química da Universidade Estadual de Londrina  
para obtenção do título de Doutor em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Dionisio Borsato  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Mario Henrique Montazzoli Killner  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Suzana Lucy Nixdorf  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Evandro Bona  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -  
UTFPR

---

Prof. Dr. Adriano Gonçalves Viana  
Universidade Estadual de Ponta Grossa -  
UEPG

Londrina, 06 de abril de 2018.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador e pai de coração, Professor Dionisio Borsato, que muito mais do que química compartilhou comigo seus conhecimentos de vida. São muitos anos de aprendizado e apoio. Meu maior apoiador, que esteve ao meu lado por literalmente toda minha jornada acadêmica, que sempre enxergou em mim um potencial que eu mesma não via. Pessoa pela qual minha gratidão e admiração são imensuráveis.

A Universidade Estadual de Londrina por toda minha formação acadêmica.

Aos professores do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, por todos os ensinamentos compartilhados, apoio e dedicação.

A todos os amigos do grupo de pesquisa LPAC ( Laboratório de pesquisa e análise de combustíveis) especialmente a Mirian e Diego, que foram imprescindíveis na realização deste trabalho, à vocês meu agradecimento mais do que especial, meu carinho e meus votos de sucesso.

À minha família por acreditarem incondicionalmente nos meus sonhos e apostarem nos meus objetivos.

Aos meus amigos, pela compreensão e apoio em todos os momentos.

CREMASCO, Hágata. **Influência do coeficiente de filme durante a difusão multicomponente de KCl e NaCl em bio sólido para sistema estático e agitado utilizando simulação computacional 3D**. 2018. 73 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade estadual de Londrina, Londrina, 2018.

## RESUMO

A influência do coeficiente de filme formado durante a difusão de sais inorgânicos (NaCl e KCl) em Cogumelos Champignon e Ovos de Codorna foi estudada por modelagem computacional 3D baseada no Método de Elementos Finitos (MEF) no software COMSOL Multiphysics® aliada à Rede Neural Artificial (RNA) tipo Mapas Auto Organizáveis (MAO). Tais ferramentas empregadas comprovaram que a influência do filme que se forma na interface bio sólido/solução aquosa ocorre de maneira heterogênea e está relacionado com a própria geometria da matriz e o tipo de sistema empregado (agitado ou estático). A influência do coeficiente de filme no cogumelo champignon foi mais pronunciada para o sistema estático e em ambos os sistemas para o íon  $\text{Na}^+$ . A difusão foi dependente da geometria e morfologia do bio sólido sendo a difusão dos íons mais acentuada nas regiões de maiores angulações e menores nas regiões mais planas como a haste e a o topo do cogumelo. Já para o ovo de codorna em ambos os íons e sistemas a influência do coeficiente de filme foi mais pronunciada para o íon  $\text{K}^+$  no sistema estático. Comparando a geometria do bio sólido a difusão dos íons foi mais acentuada na superfície superior e inferior do ovo, em relação as demais regiões. A simulação MEF juntamente com a RNA tipo MAO se mostraram ferramentas eficientes para avaliar esse fenômeno biofísico complexo e desconhecido que por muitas vezes é desconsiderado em estudos de transferência de massa em alimentos.

**Palavras-chave:** Método de Elementos Finitos . Rede Neural Artificial. Transferência de Massa. Modelagem. Cogumelo Champignon. Ovos de codorna.

CREMASCO, Hágata. **Influence of the film coefficient during a multicomponent diffusion of KCl and NaCl in biosolids for the static and agited stirred system using 3D computer simulation.** 2018. 73 p. Thesis (Doctoral degree in Chemistry) – Universidade estadual de Londrina, Londrina, 2018.

## ABSTRACT

The influence of film coefficient formed during the diffusion of inorganic salts (NaCl and KCl) in biosolids was studied using a 3D computer modeling by Finite Elements Method (FEM) in COMSOL Multiphysics<sup>®</sup> software combined with SOM-type Artificial Neural Networks (ANN). Such tools have shown that the influence of the film formed in the biosolid/solution interface occurs in a heterogeneous manner and is due to the matrix geometry and the type of system (agitated or static). The influence of the film coefficient on Champignon Mushroom was more pronounced for in the static system and in both systems for the Na<sup>+</sup> ion. The diffusion was dependent on the geometry and morphology of the biosolids being the diffusion of the ions more accentuated in the regions of greater angulations and smaller in the flatter regions like the stem and the top of the mushroom. Already for the Quail Egg the influence of film coefficient was more pronounced for K<sup>+</sup> ion, and for a static system. Comparing the geometry of the biosolids the diffusion of the ions was more pronounced in the upper and lower surfaces of the egg, in relation to the other regions. FEM simulation associated with SOM-type ANN were efficient tools to evaluate this complex and unknown biophysical phenomenon that is often overlooked in mass transfer studies in foods.

**Keywords:** Finite Elements Method. Artificial Neural Networks. Mass Transfer. Modeling. Champignon Mushroom. Quail Egg.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b>	–Discretização de um domínio em sub-elementos tetraédricos que formam uma malha .....	16
<b>Figura 2</b>	–Dimensões médias, pontos de referência dos cogumelos e malha utilizados na simulação .....	25
<b>Figura 3</b>	–Dimensões, orientações dos ovos de codorna e malha utilizadas na simulação.....	25
<b>Figura 4</b>	–Mapa auto-organizável segundo o modelo de Kohonen (adaptado de MARINI, <i>et al.</i> , 2007) .....	26
<b>Figura 5</b>	–Perfil de distribuição da concentração de sais para os tempos 0; 0,001; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 13; 15; 17; 19; 21; 23; 25; 27; 29; 35; 40; 45; 50; 65; 70; 75; 80; 85; 90; 95; 100; 150 e 200 horas do processo de simulação da difusão multicomponente no eixo Z do cogumelo (mm).....	31
<b>Figura 6</b>	–Distribuição 3D de concentração de $\text{Na}^+$ ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) na superfície do cogumelo para o <b>sistema estático</b> em diferentes intervalos de tempo .....	34
<b>Figure 7</b>	–Distribuição 3D de concentração de $\text{K}^+$ ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) na superfície do cogumelo para o <b>sistema estático</b> em diferentes intervalos de tempo.....	35
<b>Figura 8</b>	–Distribuição dos pontos analisados do cogumelo (Figura 2) de acordo com o neurônio para cada íon e sistema individualmente .....	36
<b>Figura 9</b>	– (MEV) Microscopias da superfície do cogumelo pré cozido (Coluna 1) e após a imersão de 48 horas (Coluna 2), para os pontos <b>A</b> , <b>C</b> e <b>E</b> em salmoura estática Escala bar: 2,0 mm (50×) .....	39
<b>Figura 10</b>	– (MEV) Microscopias da Fratura do cogumelo pré cozido (Coluna 1) e após a imersão de 48 horas (Coluna 2), para os pontos A, C e E em salmoura estática Escala bar: 100,0 $\mu\text{m}$ (800×) .....	41
<b>Figura 11</b>	–Perfil de distribuição da concentração de sais durante 200 h de processo de simulação da difusão multicomponente no eixo Z (-) do ovo de codorna (cm). .....	44

<b>Figura 12</b> – Distribuição 3D de concentração de $\text{Na}^+$ ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) na superfície do ovo para o <b>sistema estático</b> em diferentes intervalos de tempo.....	47
<b>Figure 13</b> – Distribuição 3D de concentração de $\text{K}^+$ ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) na superfície do ovo para o <b>sistema estático</b> em diferentes intervalos de tempo.....	48
<b>Figura 14</b> – Distribuição dos eixos de acordo com o neurônio para cada íon (Figura 3) e sistema individualmente .....	50
<b>Figura 15</b> – (MEV) Microscopias da superfície do ovo cozido antes da salga (A, C, E e G) e após imersão de 200 h em salmoura (B, D, F e H). Escala bar: 500,0 $\mu\text{m}$ (140 $\times$ ), 100,0 $\mu\text{m}$ (800 $\times$ ), 20,0 $\mu\text{m}$ (3,000 $\times$ ) e 5,0 $\mu\text{m}$ (12000 $\times$ ). Lateral do ovo, plano xz .....	52
<b>Figura 16</b> – (MEV) Microscopias do ovo cozido antes da salga da superfície no ponto Y+ (A e C) e no ponto Y- (B, D). Escala bar: 100,0 $\mu\text{m}$ (800 $\times$ ) e 20,0 $\mu\text{m}$ (3000 $\times$ ).....	54
<b>Figura 17</b> – (MEV) Microscopias da fratura do ovo cozido próximo ao ponto Y+.antes da salga (A, C e E) e após imersão de 200 h em salmoura (B, D e F). Escala bar: 2,0 mm (56 $\times$ ), 500,0 $\mu\text{m}$ (140 $\times$ ) e 100,0 $\mu\text{m}$ (800 $\times$ ) .....	56
<b>Figura 18</b> – (MEV) Microscopias da fratura do ovo cozido antes da salga (A, C e E) e após imersão de 200 h em salmoura (B, D e F) próximo a superfície do plano xz. Escala bar: 2,0 mm (56 $\times$ ), 500,0 $\mu\text{m}$ (140 $\times$ ) e 100,0 $\mu\text{m}$ (800 $\times$ ).....	58
<b>Figura 19</b> – (MEV) Microscopias da fratura do ovo cozido antes da salga (A e C) e após imersão de 200 h em salmoura (B e D) próximo a superfície do ponto Y-. Escala bar: 500,0 $\mu\text{m}$ (140 $\times$ ) e 100,0 $\mu\text{m}$ (800 $\times$ ) .....	59

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Valores ajustados para s coeficientes de difusão principais e cruzados, número de Biot e coeficiente de filme para o cogumelo.....	29
<b>Tabela 2</b> – Porcentagem da concentração das espécies na superfície do cogumelo em relação a concentração na salmoura .....	33
<b>Tabela 3</b> – Valores ajustados para s coeficientes de difusão principais e cruzados, número de Biot e coeficiente de filme para o ovo.....	42
<b>Tabela 4</b> – Porcentagem da concentração das espécies na superfície do ovo em relação ao esperado .....	45

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANN	Artificial Neural Networks
FEM	Finite Elements Method
MAO	Mapas Auto Organizáveis
MEF	Método de Elementos Finitos
RNA	Redes Neurais Artificiais
SOM	Self-Organizing Map
EDPs	Equações Diferenciais Parciais
EDOs	Equações Diferenciais Ordinárias

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
1.1	SALGA.....	12
1.2	COGUMELOS CHAMPIGNON.....	13
1.3	OVOS DE CODORNA.....	14
1.4	DIFUSÃO E NÚMERO DE BIOT .....	15
1.5	MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS (MEF).....	16
1.6	REDES NEURAIS ARTIFICIAIS (RNA).....	17
1.7	JUSTIFICATIVA.....	19
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	20
2.1	GERAL .....	20
2.2	ESPECÍFICOS .....	20
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	21
3.1	PREPARAÇÃO DOS COGUMELOS .....	21
3.2	PREPARAÇÃO DOS OVOS.....	21
3.3	SOLUÇÃO OSMÓTICA .....	21
3.4	AMOSTRAGEM E DETERMINAÇÃO DE SÓDIO E POTÁSSIO .....	22
3.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	22
3.6	MODELAGEM E DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE FILME .....	22
3.7	MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS.....	24
3.8	ARQUITETURA E ALGORITMO DA RNA DO TIPO MAO.....	26
3.9	PROCESSAMENTO E PROGRAMAÇÃO COMPUTACIONAL.....	28
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	29
4.1	COGUMELOS CHAMPIGNON .....	29
4.2	OVOS DE CODORNA .....	42
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	61
5.1	COGUMELOS CHAMPIGNON .....	61
5.2	OVOS DE CODORNA .....	61

<b>REFERÊNCIAS</b> .....	63
<b>ANEXOS</b> .....	69
ANEXO I – Distribuição 3D de concentração de <b>Na<sup>+</sup></b> (mol/m <sup>3</sup> ) na superfície do cogumelo para o <b>sistema agitado</b> em diferentes intervalos de tempo .....	70
ANEXO II – Distribuição 3D de concentração de <b>K<sup>+</sup></b> (mol/m <sup>3</sup> ) na superfície do cogumelo para o <b>sistema agitado</b> em diferentes intervalos de tempo .....	71
ANEXO III – Distribuição 3D de concentração de <b>Na<sup>+</sup></b> (mol/m <sup>3</sup> ) na superfície do ovo para o <b>sistema agitado</b> em diferentes intervalos de tempo .....	72
ANEXO IV – Distribuição 3D de concentração de <b>K<sup>+</sup></b> (mol/m <sup>3</sup> ) na superfície do ovo para o <b>sistema agitado</b> em diferentes intervalos de tempo .....	73

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Salga

A salga por imersão em solução contendo cloreto de sódio é um dos tratamentos mais antigos e comumente utilizados para a conservação de alimentos pois este sal, além de desempenhar papel antimicrobiano e promover alterações químicas e nutricionais, melhora o aroma, textura, cor e ainda regula a umidade do produto final (SANTAPAOLA et al., 2013; THIBAudeau et al., 2014).

Vários tipos de alimentos como carnes, peixes, ovos, queijos, azeitonas, pickles, batatas, cenouras, entre outros, ainda são conservados através da utilização deste processo. No entanto, a relação do NaCl com os problemas de hipertensão arterial, osteoporose e cálculos renais tem levado a uma redução dos níveis desse sal na produção de produtos alimentícios (CHIRALT et al., 2000; BIDLAS & LAMBERT, 2008; SILVA et al., 2013; THIBAudeau et al., 2014; HE & MACGREGOR, 2001; DOORENBOS & VERMEIJ, 2003). O KCl, apresenta potencial para substituição do NaCl pois, uma elevada ingestão de potássio aumenta a excreção de sódio pelos rins, resultando em um efeito anti-hipertensivo. Além disso, Bidlas & Lambert (2008) reportaram que o cloreto de potássio também apresenta ação antimicrobiana podendo substituir parcialmente o cloreto de sódio para esse fim.

Outros benefícios do potássio incluem redução do risco de derrame cerebral; redução do risco de arritmias ventriculares em pacientes com doenças do coração, falência do coração e hipertrofia ventricular do lado esquerdo; prevenção do desenvolvimento de riscos vasculares renais, glomerulares e tubulares; redução da excreção de cálcio pela urina, a formação de cálculos renais e redução da desmineralização dos ossos (osteoporose) (DOORENBOS & VERMEIJ, 2003; HE & MACGREGOR, 2001; THIBAudeau et al., 2015). No entanto, o sódio não pode ser eliminado ou substituído totalmente sem afetar a aceitabilidade do produto final pois, o KCl confere um gosto mais amargo ao alimento (BORSATO et al., 2012).

Entre os diversos tipos de alimentos indispensáveis para uma dieta alimentar saudável e que podem ser conservados por imersão em salmoura estão Os cogumelos champignon e ovos de codorna.

## 1.2 COGUMELOS CHAMPIGNON

O cogumelo tipo champignon (*Agaricus Bisporus*) está entre os três cogumelos mais produzidos e consumidos no mundo, sendo a China o principal país produtor (SÀNCHEZ, 2010; CHOUDHARY, 2011; KOZARSKI et al., 2015). Segundo Furlani e Godoy (2007) o Brasil não é um dos grandes produtores de cogumelos, a maior região de produção no Brasil se dá no Alto Tietê no estado de São Paulo. Ainda assim, os autores verificaram um aumento gradativo no consumo deste alimento no Brasil devido principalmente a divulgação e conseqüentemente maior acesso da população a informações a respeito de seus valores nutricionais.

O champignon é fonte de vitamina B1, B2, niacina, biotina e vitamina C e apresenta um baixo valor calórico com um alto teor de proteína, sendo ainda fonte de minerais e fibras alimentares (REIS et al., 2012). Mais especificamente a composição do cogumelo champignon é 54,12 % de carboidratos, 28,45 % de proteínas, 5,42 % de lipídios e 20,44 % de fibras considerando base seca (FURLAN e GODOY, 2007). É importante salientar que na proteína encontrada no champignon estão disponíveis vários aminoácidos diferentes, fator importante no âmbito nutricional, sendo os mais abundantes o ácido glutâmico, aspártico e arginina (MANZI et al., 1999). No entanto, com teor de umidade em torno de 93% o champignon é um alimento muito perecível, assim o fornecimento deste produto para a população muitas vezes acontece na forma de conservas embora o produto *in natura* também seja comercializado (ALBARRACÍN et. al, 2011).

A comercialização na forma de conserva visa aumentar a vida de prateleira do produto sendo a salga por imersão em solução aquosa de cloreto de sódio o método mais comum para este alimento.

### 1.3 OVOS DE CODORNA

Os ovos são fontes de proteínas de alta qualidade, fosfatos, riboflavina, selênio e vitaminas A, B12, D e K, sendo um dos produtos em conserva mais tradicionais e populares em países orientais (HERRON & FERNANDEZ, 2004; WANG et al., 2013).

O consumo de ovos de codorna é popular na ásia, américa e europa (GŁADKOWSKI et al., 2014). Ele apresenta teor médio de 74,6% de umidade, 13,1% de proteína, 1,1% de minerais e 11,2% de lipídios, sendo a proteína localizada quase que totalmente na clara e os lipídios na gema. Os teores de cálcio, fósforo, ferro, vitamina A e energia, em 100 g de ovo, estão na faixa de 59 mg, 220 mg, 3,8 mg, 300 UI e 158 kcal, respectivamente. O consumo diário de seis ovos de codorna (10 g/ovo) é suficiente para atender 4,4, 16,5 e 22,8% dos requerimentos nutricionais diários de cálcio, fósforo e ferro, respectivamente, de crianças na faixa etária de um a seis anos, baseado no consumo diário médio de cálcio e fósforo (800 mg) e de ferro (10 mg) (MOURA et al., 2008).

Alguns estudos vêm destruindo um antigo mito de que ovos são causadores de doenças cardiovasculares, principalmente, por possuírem grande quantidade de colesterol (QURESHI et al., 2007). Segundo QURESHI et al. (2007) o consumo de até 6 ovos de galinha, por semana, não oferece este risco. De acordo com JIANG et al. (2001) a fosfatidilcolina, presente em ovos reduz, notadamente, a absorção do colesterol pelo intestino. Segundo estes autores, mesmo com a ingestão de uma grande quantidade de colesterol, muito desse esterol, na presença do fosfolípido, se torna indisponível para a absorção.

A salga dos ovos de codorna é usualmente feita por imersão em solução salina onde a migração dos íons sódio para dentro do bio sólido ocorre por meio de difusão (MURAKAMI & ARIKI, 2008). Borsato et al. (2012), estudaram a salga de ovos de codorna, em sistemas estático e agitado, com uma mistura de NaCl e KCl na proporção de 70 e 30% (m/m) na salmoura, respectivamente, e os comparou com amostras comerciais contendo somente NaCl. A análise sensorial demonstrou que essa proporção de sais não apresentou diferença significativa em nível de 5% entre as amostras.

#### 1.4 DIFUSÃO E NÚMERO DE BIOT

Muitos modelos de difusão de solutos entre líquidos e sólidos podem ser descritos pela 2ª lei de Fick. Uma grande variedade de soluções para esta lei é apresentada de forma compreensiva por Crank (1975) Schwartzberg & Chao (1982) que revisaram a literatura a respeito da difusividade de solutos em sólidos, particularmente em alimentos e géis. A difusão ocorre, através da solução ocluída na matriz e a modelagem matemática considera a concentração do soluto em sólidos homogêneos. Esta concentração geralmente pode ser avaliada através da 2ª lei de Fick, utilizando-se um coeficiente aparente de difusão do soluto no líquido (FLOURY et al., 2009; MUNDADA et al., 2011).

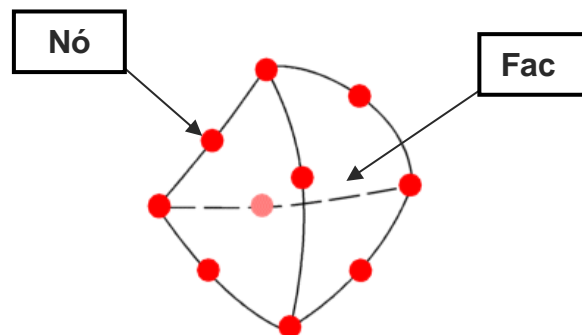
As idéias e teorias sobre a difusão estão bem estabelecidas (CRANK, 1975; GEANKOPLIS, 1972) e os computadores e softwares tem possibilitado modelagens mais realistas de transferência de massa em processos alimentares (WELTI-CHANES et al., 2005; LOMBARDI & ZARITZKY, 1996).

Tais hipóteses, comumente empregadas, são quantificadas pelo número de Biot de massa (SCHWARTZBERG & CHAO, 1982). De acordo Bona et al. (2007), valores elevados do número de Biot (maiores que 100) indicam que a resistência interna é limitante e, a medida que este valor diminui, aumenta a resistência externa evidenciando uma interferência da camada mais próxima de solução no processo de difusão (SCHWARTZBERG & CHAO, 1982; RAKOTONDRAMASY-RABESIAKAA et al., 2010).

Segundo Schwartzberg & Chao (1982), quando um fluido está em contato com um sólido, um filme é formado sobre a sua superfície. Se há uma transferência de massa entre a superfície e o fluido, a corrente deve passar através da camada estacionária, que atua como uma barreira resistiva e, portanto, possui um coeficiente de difusão que descreve a transferência de massa nesse filme. Dessa forma o Biot se relaciona com o coeficiente de filme, pois para altos valores de Biot é considerado que não existe influência do filme formado.

## 1.5 MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS (MEF)

Atualmente existem modelos matemáticos que buscam modelar os processos de difusão entre outros fenômenos. Um método comumente utilizado é o Método dos Elementos Finitos (MEF), que consiste basicamente na discretização do domínio  $\Omega$  ( geometria do objeto de estudo) em vários subdomínios denominados elementos finitos que podem assumir diferentes formas geométricas. Assim cada elemento é estudado separadamente de forma que as equações que descrevem o fenômeno deixam de ser equações diferenciais parciais (EDPs) e passam a serem equações diferenciais ordinárias (EDOs) comuns facilitando a resolução do problema (ADIN & DENIZ, 2014; ANGILELLI et al., 2015). Depois é realizada sobreposição dos elementos, resultando, em um sistema de equações diferenciais ordinárias (LYRA, 1993). A Figura 1 mostra um exemplo de discretização de um domínio, para uso do MEF. Neste caso trata- se de um elemento tetraédrico onde Fac são as faces do tetraedro e os nós são os pontos do elemento para os quais as equações serão resolvidas.



**Figura 1.** Discretização de um domínio em sub-elementos tetraédricos que formam uma malha.

A solução desse sistema, após a inserção das condições de contorno, é obtida por um processo explícito de diferenças finitas e fornece os valores das concentrações nos nós dos elementos. Por interpolação é possível determinar os perfis de concentração em qualquer parte (ponto) do sólido para qualquer tempo (CHUNG, 1978).

O método é geral, no que diz respeito à geometria e às propriedades dos materiais. Corpos mais complexos e irregulares, compostos por diferentes materiais são facilmente representados, pois formas irregulares podem ser aproximadas em razão de cada elemento poder ser diferente (CHUNG, 1978).

O MEF é utilizado como ferramenta em vastas áreas das engenharias, química e física. Estudos relacionados a transferência de calor e/ou massa em alimentos aplicando MEF em diferentes bio-sólidos são descritos na literatura, mais especificamente o processo de difusão de componentes (ZAMBRA, et al., 2015; RAMYA & KUMAR, 2015; BAKALIS et al., 2009) . Porém, pouco se sabe sobre a influência do filme formado durante o processo de difusão.

Angilelli et al. (2015), avaliaram a influência do coeficiente de filme na difusão de multicomponente durante a desidratação do melão utilizando uma solução de fruto-oligossacarídeos (FOS) e sacarose, em sistema estático, concluindo que a presença do filme formado na interface bio-sólido solução/solução exerce influência no processo de difusão.

## 1.6 REDES NEURAIS ARTIFICIAIS (RNA)

Ao longo dos anos a ciência vem evoluindo de maneira extraordinária. A grande quantidade de equipamentos de alta eficiência para diferentes finalidades, *softwares* de simulações entre outros faz com que a quantidade de informação produzida atualmente seja tão grande, que a extração de informações dos resultados torna-se muito difícil sem o auxílio de alguma ferramenta de processamento de dados (NETO & MOITA, 1998).

Uma ferramenta de mineração de dados que vem ganhando espaço e reconhecimento são as Redes Neurais Artificiais (RNAs). A origem da teoria de Redes Neurais remonta aos modelos matemáticos e aos modelos da engenharia de neurônios biológicos (KOVÁCS, 1996). As RNAs procuram modelar, mesmo que primitivamente, as operações lógicas pelas quais o cérebro executa as mais variadas tarefas (DEISINGH et al., 2004, LIAO, 2005).

A utilização das RNA permite obter não somente ganhos significativos de desempenho, mas também possibilita o desenvolvimento de aplicações inovadoras capazes de expandir de forma extraordinária nossos sentidos e habilidades

intelectuais e, com isso, permite avaliar a influência de cada atributo auxiliando os especialistas em suas tomadas de decisões (CORNEY, 2002).

As RNA são aptas a resolver problemas de cunho geral, tais como aproximação, classificação, categorização e predição (BRAGA. et al., 2000) o que fez com que este conjunto de técnicas fosse aplicado numa vasta gama de áreas, com destaque para resolução de problemas quânticos, tratamento de resíduos, mercado financeiro, reconhecimento de fala, processamento de sinais (CARLEO & TROYER, 2017; BADEA, et al. 2015; KYOUNG & HYUNCHUL, 2012; MEHMOODA & TRIPATH, 2013)

As redes neurais são muitas vezes referidas como ferramentas heurísticas do tipo “caixa preta” (BOGER 2003; KOLMAN & MARGALOT, 2005), entretanto, alguns trabalhos recentes (BONA et al. 2012; SPACINO et al., 2013; RAMAZZOTI et al., 2015; CREMASCO et al., 2016) têm apresentado maneiras para extrair conhecimento a partir do modelo do mapeamento entrada-saída construído por uma rede neural.

Existem vários tipos de redes neurais tais como perceptron, redes de base radial, mapas auto-organizáveis, dentre outros. O MAO ou SOM, do inglês Self Organizing Maps, também conhecidas como redes neurais de Kohonen, pois foi desenvolvida pelo professor Teuvo Kohonen, tem como objetivo transformar um padrão de entrada incidente, de dimensão arbitrária, em um mapa discreto uni- ou bidimensional e ainda realizar esta transformação adaptativamente de uma maneira topologicamente ordenada. O resultado pode ser observado através de um mapa topológico que tem como função facilitar a visualização de agrupamentos e também a relação de vizinhança entre os grupos formados. Grupos próximos partilham alguma similaridade, ou seja, quanto maior a distância euclidiana maior será a diferença de comportamento (KOHONEN, 1997).

Foram encontradas varias aplicações para os MAO: Determinação de comportamento de colonização de plantas aquáticas (PITELLI et al., 2009), previsão de elementos químicos da tabela periódica (LEMES et al., 2008), classificação de petróleo conforme o pais de origem (FONSECA et al., 2006), identificação de solos através de seus componentes inorgânicos (CREMASCO, et a.,2016), reconhecimento de gasolina tipo C comercializada no norte do Paraná (RAMAZZOTI et al. 2015)

## 1.7 JUSTIFICATIVA

O consumo de alimentos em conserva muitas vezes trazem problemas de saúde devido à utilização de conservantes. Contudo, alguns alimentos de alto valor nutricional, essenciais no dia - a - dia, são altamente perecíveis, e por isso, precisam ser submetidos a processos que aumentem seu tempo de estocagem.

Uma das formas de se conservar alguns alimentos é através da utilização do cloreto de sódio. Entretanto uma das principais desvantagens do uso desse sal está relacionado à problemas de hipertensão e, para que possa ser feita a substituição parcial do mesmo por cloreto de potássio é necessário o estudo dos processos difusivos envolvidos.

Ao passo que muitas informações são relevantes sobre a transferência de massa como por exemplo, se há influência da difusão de um sal frente a outro, quanto tempo é gasto para difusão total, quais as modificações que podem acontecer na matriz alimentar durante a entrada dos sais e se há influência do filme ou não entre outros. Quanto mais se souber sobre esses aspectos mais fácil fica escolha dos processos industriais a serem aplicados tanto para decidir se há viabilidade de inserção de diferentes sais e, quando for possível, qual o tempo de processamento deve ser aplicado e se há necessidade de agitação. Em escala industrial pequenas mudanças de processamento podem significar melhoria de produção e economia de energia e de matéria prima.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Estudar a difusão do cloreto de sódio e cloreto de potássio em um bioossólido alimentar através da modelagem computacional 3D utilizando Método de Elementos Finitos (MEF) no software COMSOL Multiphysics® .

### 2.2. ESPECÍFICOS

- Analisar a influência do filme formado na interface Bioossólido solução durante a entrada de Na Cl e KCl durante a salga de cogumelos champignon e ovos de codorna.
- Verificar se o filme possui influência da mesma maneira para ambos os íons em cada bioossólido.
- Verificar se há diferença da influência do filme na salga para sistemas agitados e estáticos para cada bioossólido.
- Investigar a formação do filme e sua dependência com a geometria do bioossólido na difusão multicomponente do NaCl e KCl aliado a RNA tipo MAO foi possível.
- Estudar a influência da morfologia da superfície do Bioossólido na formação do filme.
- Estudo das mudanças na microestrutura superficial e interna do bioossólido frente a comparação da mesma antes e após a salga.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PREPARAÇÃO DOS COGUMELOS

Foram utilizados cogumelos (*Agaricus Bisporus*) da marca Rio de Una, produzido e embalado por Ecoaxial Alimentos LTDA, São José dos Pinhais-PR, adquiridos em supermercado de Londrina-PR, Brasil. As preparações dos mesmos seguiram as técnicas recomendadas por Gomes & Silva (2000). Foram selecionados os cogumelos com tamanhos semelhantes e chapéus fechados, lavados com água corrente e submetidos ao branqueamento térmico por imersão em água fervente por 5 min, para remoções dos gases e aumentar a firmeza e flexibilidade, seguido de um choque térmico em banho de gelo para cessar o cozimento.

#### 3.2 PREPARAÇÃO DOS OVOS

Os ovos de codorna (*Coturnix coturnix japonica*) foram adquiridos de Comércio de Produtos Hortigranjeiros Yamada Ltda, Londrina-PR, Brazil e preparados de acordo com os procedimentos realizados por Borsato et al. (2012), sendo cozidos em água fervente durante 15 minutos e, depois submetidos a choque térmico por infusão em banho de gelo em seguida as cascas e membranas (cutícula) sendo removidos.

#### 3.3 SOLUÇÃO OSMÓTICA

As salmouras estáticas e agitadas foram preparadas com uma concentração salina de aproximadamente 3% (m/v), sendo dividido porções de 30% de cloreto de potássio (NaCl) e 70% de cloreto de sódio (KCl) de acordo com Borsato et al. (2012). Para o sistema agitado foi utilizada uma bomba de circulação com vazão de 500 L/h. Todo processo ocorreu a  $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$  para ambos os sistemas agitado e estático. O volume de solução utilizado foi 10 vezes maior do que o volume ocupado pelos cogumelos/ovos. Foi utilizado um suporte reticulado de polietileno para garantir que as amostras permanecessem totalmente imersas durante todo o processo de difusão.

### 3.4 AMOSTRAGEM E DETERMINAÇÃO DE SÓDIO E POTÁSSIO

Antes de iniciar cada salga, uma amostra inicial da salmoura foi removida para quantificar os sais. Os cogumelos e ovos pré-cozidos foram completamente imersos na salmoura e as amostras foram coletadas em intervalos definidos até 200 horas de imersão. Em cada amostra, dois cogumelos/ovos foram retirados aleatoriamente e mantidos em uma placa de plástico, a  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  e secos em papel de filtro para remover a salmoura aderida. Cada amostra foi analisada em separado. As medições foram feitas usando um paquímetro e uma balança analítica, e umidade seca em estufa, a  $105^\circ\text{C}$ . A concentração de sódio e de potássio foi determinada por emissão atômica (fotometria de chama) (Borsato et al., 2012).

### 3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As microestruturas da clara dos ovos cozido antes e depois de salga foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV). As amostras foram fixadas por imersão em 1 mL de glutaraldeído a 2,5% e paraformaldeído a 2% em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão de fosfato de sódio (pH 7,0) durante 1 h. Em seguida, pós-fixadas em 1% de  $\text{OsO}_4$  por mais 1 h. O material fixado foi desidratado em uma série de soluções etílicas (70, 80, 90 e 100%), secas ao ponto crítico em  $\text{CO}_2$  (BALTEC CPD 030 pontos Críticos de Dryer) e revestido com uma camada de 20-30 nm de ouro (BAL TEC SCD 050 Sputter Coater). As amostras foram visualizadas sob um FEI Quanta 200 (Oregon, EUA) microscópio eletrônico de varredura, a uma voltagem de aceleração de 30 kV.

### 3.6 MODELAGEM E DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE FILME

O modelo matemático utilizado baseou-se em uma generalização da segunda lei de Fick da equação Onsager (1945). A formulação de elementos finitos, tendo em conta a transferência de massa tridimensional simultânea de dois solutos em um ovo está descrita em Borsato et al. (2012) . Algumas considerações simplificadas foram feitas de acordo com Angelelli et al. (2015):

1. A difusão do soluto ocorre em um volume  $\Omega \subset \mathbb{R}^3$  associada com um conjunto de coordenadas  $X, Y, Z$ .
2. Aceita-se a hipótese em que o coeficiente de difusão e difusividade é constante, independentemente da posição e do tempo de imersão do sólido.
3. Foi considerado que o processo predominante na mobilidade era a difusão do solvente e do soluto; o processo ocorre sob condições substancialmente isotérmicas, e a contração da amostra durante o procedimento foi insignificante e desconsiderada.

A partir destas considerações as concentrações de íons sódio  $C_1(x, y, z, t)$  e de íons potássio  $C_2(x, y, z, t)$  em um determinado ponto  $P(x, y, z) \in \Omega$  e num tempo definido  $t$ , foram determinadas com base nas equações de Onsager (ONSAGER, 1945) como descritas a seguir:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1}{\partial t} &= D_{11} \nabla^2 C_1 + D_{12} \nabla^2 C_2 \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} &= D_{21} \nabla^2 C_1 + D_{22} \nabla^2 C_2 \end{aligned} \quad (1)$$

em que  $D_{ii}$  são os coeficientes de difusão principais,  $D_{ij}$  são os coeficientes de difusão cruzados e  $\nabla^2(\cdot) = \nabla \cdot \nabla(\cdot)$  é o operador laplaciano. Na difusão as condições iniciais no bio-sólido são dadas de acordo com a Equação 2:

$$\begin{aligned} C_1(x, y, z, 0) &= C_{1,0} \\ C_2(x, y, z, 0) &= C_{2,0} \end{aligned} \quad (2)$$

Sendo  $C_{1,0}$  ( $\text{Na}^+$ ) e  $C_{2,0}$  ( $\text{K}^+$ ) as concentrações iniciais, conhecidas. Para as condições de contorno no processo de difusão temos as seguintes equações:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1(\pm R, t)}{\partial n} &= \frac{Bi}{a} [C_1 - C_{1,s}] \\ \frac{\partial C_2(\pm R, t)}{\partial n} &= \frac{Bi}{a} [C_2 - C_{2,s}] \end{aligned} \quad R \in \partial\Omega, t > 0 \quad (3)$$

onde  $\partial\Omega$  é o conjunto de pontos que descrevem um contorno de superfície do bio-sólido;  $C_{1,s}$  and  $C_{2,s}$  são as concentrações de solutos que estão em

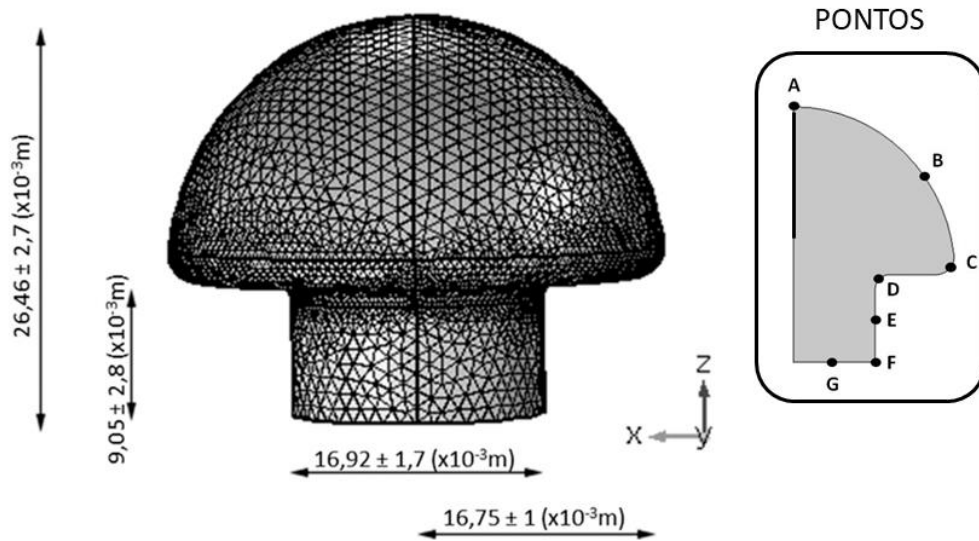
contato direto com a superfície do ovo ou do cogumelo,  $\partial/\partial n$  é o operador da derivada normal para qual  $a$  é a dimensão característica correspondente à metade do eixo-Z para o cogumelo e eixo-Y para o ovo, e  $Bi$  é o número de Biot que expressa a razão entre a resistência interna e externa de transferência de massa.

Conhecendo o valor do coeficiente de difusão ( $D_{ii}$ ), o termo  $h_m$ , que é o coeficiente de transferência de massa do soluto no filme formada em torno do ovo ou do cogumelo, pode ser determinado a partir da Equação 4 (SCHWARTZBERG & CHAO, 1982). Em que  $m$  corresponde à razão entre as concentrações do componente de difusão no bio-sólido e na solução, no infinito e  $a(m)$  é a dimensão característica que corresponde a semi distância do eixo-Z para o cogumelo e eixo-X para o ovo.

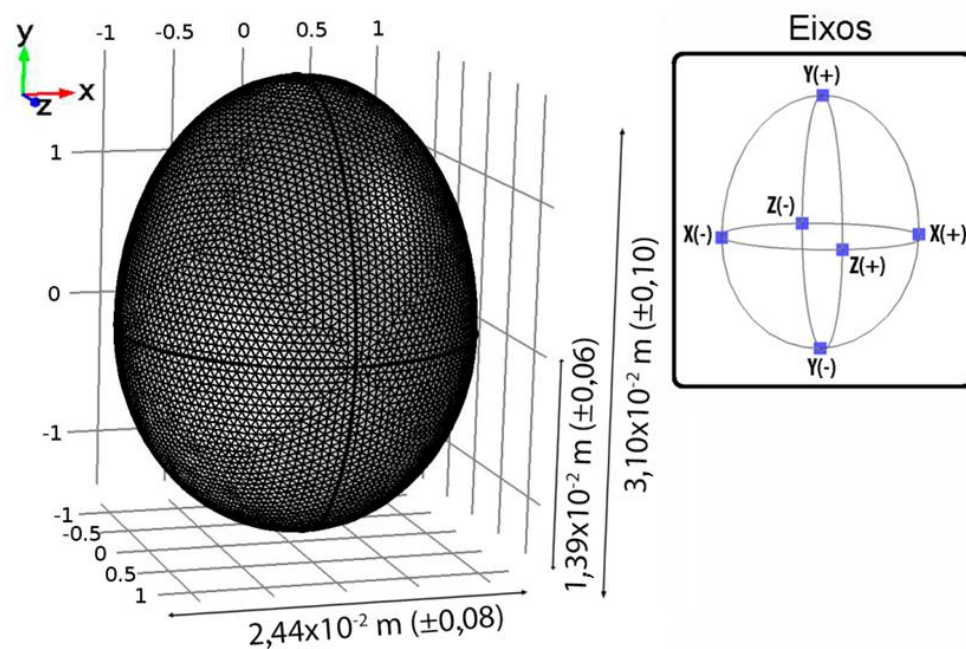
$$Bi = \frac{h_m \cdot m \cdot a}{D_{ii}} \quad (4)$$

### 3.7 MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS

A simulação foi realizada utilizando o *software* COMSOL Multiphysics® no qual a interface física padrão "Transport of Diluted species (tds)" foi usada. As equações foram selecionadas em definições globais e todos os valores físicos necessários, como coeficientes de difusão principais, coeficientes de difusão cruzados, número de massa de Biot, coeficiente de filme, concentração inicial e da solução foram descritos como parâmetros de entrada em todos os casos. Os parâmetros principais: coeficientes de difusão principais e cruzados e número de massa de Biot usados na simulação foram ajustados por BORDIN et al., (2018) para o cogumelo e por Borsato et al. (2012) para o ovo de codorna, usando o método de otimização simplex super-modificado. As Figura 2 e 3 apresentam os bio-sólidos gerados pelo software e todas as simulações foram feitas em 3D na qual a área foi subdividida em uma malha de elementos finitos tetraédricos constituídos 163 080 elementos com 60 430 graus de liberdade para o cogumelo e por 85 297 elementos com 24 104 graus de liberdade para o ovo.



**Figura 2** - Dimensões médias, pontos de referência dos cogumelos e malha utilizados na simulação.

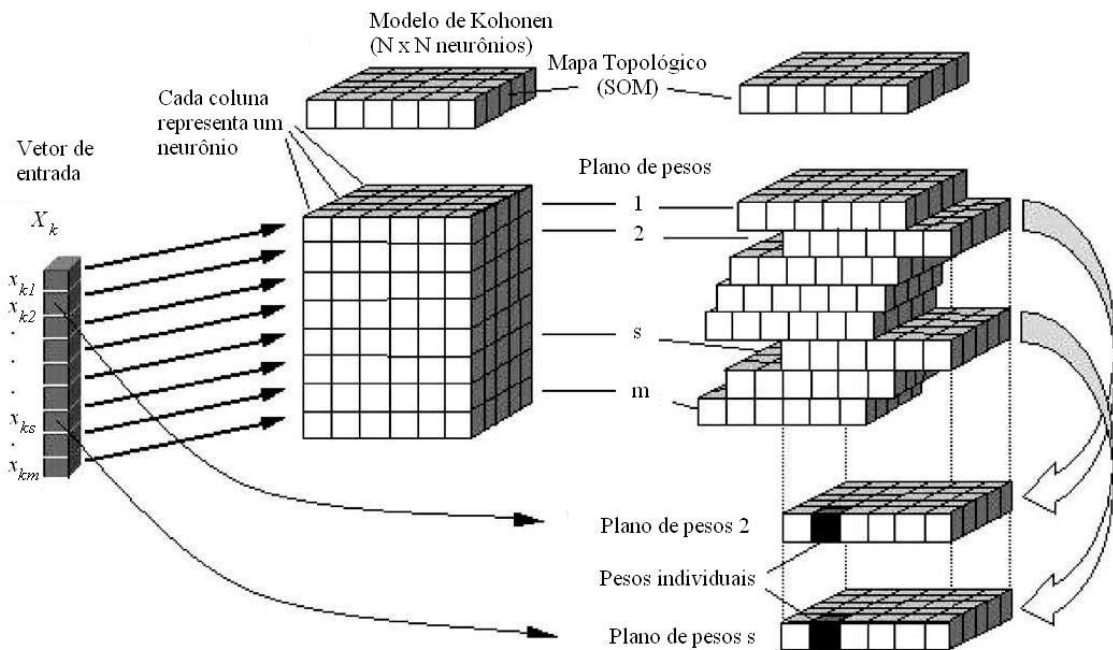


**Figura 3.** Dimensões, orientações dos ovos de codorna e malha utilizadas na simulação.

### 3.8 ARQUITETURA E ALGORITMO DA RNA DO TIPO MAO

A Figura 4 representa o arranjo dos neurônios utilizados na rede do tipo MAO na qual, os neurônios estão distribuídos em linhas e colunas, sendo que cada neurônio tem conexões com todos os elementos do vetor de entrada. Neste trabalho um vetor de entrada representa o conjunto de concentrações para cloreto de sódio e de potássio nos pontos em destaque na Figura 2 e nos pontos dos eixos em destaque na Figura 3 para um determinado tempo, sendo que cada conjunto para cada tempo consiste em um vetor de entrada. As concentrações utilizadas para alimentar a RNA foram obtidas através da simulação utilizando os coeficientes já otimizados.

Cada neurônio apresenta a mesma quantidade de pesos, que é igual ao número de variáveis analisadas. Na Figura 4,  $k$  representa o número de padrões de entrada,  $m$  é a quantidade de variáveis de entrada e  $N$  é o número de neurônios em cada dimensão (MARINI, *et al.*, 2007).



**Figura 4.** Mapa auto-organizável segundo o modelo de Kohonen (adaptado de MARINI, *et al.*, 2007).

O primeiro processo que ocorre é a inicialização, na qual são atribuídos pesos aos dados de entrada de forma aleatória, para não induzir o mapa

com uma tendência inicial de se organizar. Após a inicialização, ocorrem três processos, competição, cooperação e adaptação sináptica.

No processo competitivo, a rede utiliza a regra “o vencedor leva tudo” para reajustar os pesos e assim ensinar à rede um novo padrão. Este processo ocorre pela medida da distância euclidiana de cada neurônio em relação a cada padrão de entrada. O neurônio que apresentar a menor distância é chamado de neurônio vencedor, aquele que melhor representa o estímulo proporcionado pelo vetor de entrada.

O neurônio vencedor localiza o centro de uma função que representa a vizinhança topológica de neurônios cooperativos. A função escolhida para representar a vizinhança topológica foi a função gaussiana, Equação 5, pois ela possui as duas propriedades necessárias para satisfazer o objetivo proposto. Ela é simétrica em relação ao ponto de máximo definido pela posição do neurônio vencedor e sua amplitude é monotonamente decrescente com o aumento da distância em relação ao neurônio vencedor (BONA, *et al.*, 2012).

$$h_{j,i} = \exp(-d_{j,i}^2/2\sigma^2) \quad (5)$$

onde  $\sigma$  é o raio eficaz da vizinhança topológica, e  $d_{j,i}$  é a distância entre o neurônio vencedor (i) e o neurônio excitado (j).

Ao longo das épocas de treinamento, há uma redução no tamanho da vizinhança devido a um decaimento exponencial:

$$\sigma(n) = \sigma_0 \exp(-n/\tau_1) \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

onde  $\sigma_0$  é o raio efetivo na inicialização do algoritmo e  $\tau_1$  é a constante de tempo inicial recomendada, sendo  $\tau_1 = \log(1000/\sigma_0)$ , e n o número de épocas de treinamento ou seja, a quantidade de vezes que a rede processou os dados de entrada (BONA, 2008).

Durante o processo de adaptação, é necessário que o vetor de peso sináptico ( $w_j$ ) do neurônio j na grade seja modificado em relação ao vetor de entrada x. Este processo é uma modificação do postulado Hebb de aprendizagem, descrito pela Equação 7:

$$w_j(n+1) = w_j(n) + \eta(n)h_{j,i(x)}(x - w_j(n)) \quad (7)$$

onde  $\eta(n)$  é a taxa de aprendizagem, o que, como mostrado, é variável e diminui durante as épocas de treinamento,  $n$ . A diminuição da taxa de aprendizagem pode ser modelada por um decaimento exponencial, como descrito na Equação (8). Nesta equação,  $\eta_0$  é a taxa de aprendizagem inicial e  $\tau_2$  é outra constante de tempo; os valores recomendados são, respectivamente, 0,2 e 1000 (HAYKIN, 2001):

$$\eta(n) = \eta_0 \exp(-n/\tau_2) \quad (8)$$

Para o cogumelo o MAO foi aplicado para cada íon, em cada sistema isoladamente, consistiu em uma topologia hexagonal 4x4, com 10 000 épocas de treinamento. Para o ovo foi aplicada uma topologia hexagonal 3x3, com 7 000 épocas de treinamento. Para ambos os bio-sólidos a relação de vizinhança e a taxa de aprendizagem inicial foram de 1,0 e 0,2 respectivamente. O decaimento exponencial desta ao longo das épocas de treinamento atingiu o valor de  $9,08 \times 10^{-6}$  para o cogumelo e  $1,82 \times 10^{-4}$  para o ovo (CREMASCO, et al., 2016).

### 3.9 PROCESSAMENTO E PROGRAMAÇÃO COMPUTACIONAL

O software COMSOL Multiphysics® versão 5.2 (COMSOL, Inc., Burlington, MA) com pacote baseado em MEF foi usado para simular a influência do filme formado durante a difusão multicomponente do NaCl e KCl em diferentes sistemas. A rotina de rede neural desenvolvida foi utilizada de acordo com o algoritmo descrito em Haykin (2001), e processada pelo software Matlab® R2010a, para avaliar as concentrações de NaCl e KCl em mol/m<sup>3</sup> em função do tempo, nos pontos **A, B, C, D, E, F, G** (Figura 2) para o cogumelo e nos eixos  $X(\pm)$ ,  $Y(\pm)$ ,  $Z(\pm)$  (Figura 3) para o ovo. A concentração total na superfície no mesmo intervalo de tempo para ambos os bio-sólidos também foi utilizada para alimentar o banco de dados da rede neural. Todos os resultados dos experimentos foram processados usando um PC com processador Intel® Core™ i7-4790 CPU 3.60GHz®, 32GB de RAM e 250GB HDD.

## 4 RESULTADO E DISCUSSÃO

### 4.1 COGUMELO CHAMPIGNON

Os parâmetros otimizados pelo método simplex- super modificado, do processo de difusão durante a salga por imersão dos cogumelos são apresentados na Tabela 1. Os coeficientes de difusão principais e cruzados bem como o número de Biot foram utilizados para a determinação da influência do coeficiente de difusão no filme formado na superfície do ovo durante a salga em meio agitado e estático. As simulações foram realizadas nos seguintes tempos: 0; 0,001; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 13; 15; 17; 19; 21; 23; 25; 27; 29; 35; 40; 45; 50; 65; 70; 75; 80; 85; 90; 95; 100; 150 e 200 horas.

**Tabela 1.** Valores ajustados para coeficientes de difusão principais e cruzados, número de Biot e coeficiente de filme em sistema estático e agitado para o cogumelo.

	Salmoura Estática		Salmoura Agitada	
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
Coeficiente principal (m <sup>2</sup> /s)	2,692×10 <sup>-10</sup>	2,953×10 <sup>-10</sup>	2,692×10 <sup>-10</sup>	2,953×10 <sup>-10</sup>
Coeficiente cruzado (m <sup>2</sup> /s)	0,716×10 <sup>-10</sup>	0,297×10 <sup>-10</sup>	0,716×10 <sup>-10</sup>	0,297×10 <sup>-10</sup>
Biot	79,56		600	
$h_m$ (m/s)	1,277 x10 <sup>-6</sup>	1,402x10 <sup>-6</sup>	9,64x10 <sup>-6</sup>	10,57x10 <sup>-6</sup>

Adaptado de BORDIN et al., 2018.

De acordo com os resultados obtidos pode-se verificar que os coeficientes principais e cruzados foram os mesmos para ambos os sistemas, agitado e estático. Resultado coerente uma vez que, a difusão dentro do alimento independe das condições de contorno do mesmo. Em relação aos coeficientes cruzados, o do íon potássio é 2,4 vezes menor que o do sódio, isso indica que a difusão dos íons sódio interferem mais na difusão do potássio do que o contrário. Sendo os coeficientes cruzados menores que os principais verifica-se que a difusão em relação ao próprio gradiente é mais importante do que a difusão devida interferência de um soluto no fluxo do outro (BORSATO et al., 2009; BORSATO et al., 2012).

O coeficiente de difusão principal do potássio foi 1,1 vezes maior que o do sódio. Apesar de ser uma diferença pequena os resultados estão de acordo com o esperado pois, considerando que a difusão dos sais em biossólidos acontece dentro da água ocluída, é esperado maiores coeficientes de difusão para os íons potássio. Os raios iônicos de  $K^+$  e  $Na^+$  são respectivamente 137 e 99 pm, assim a maior densidade de carga é atribuída ao íons  $Na^+$  tendo este a maior capacidade de interação íon-dipolo com as moléculas da água e conseqüentemente maior raio de hidratação, e portanto, menor mobilidade iônica (LEE, 1996).

Diferentemente dos coeficientes principais e cruzados o número de Biot é dependente das condições de contorno com a interface sólido/solução. Ele pode ser interpretado como a razão da resistência interna em função da resistência externa à difusão. Sendo assim, quanto maior forem os valores de Biot menos dependente da resistência externa é a difusão (SCHWARTZBERG & CHAO, 1982; BONA et al., 2007). Dessa forma vemos que o sistema agitado é muito menos dependente à resistência externa apresentando um Biot de 600, enquanto o sistema estático, apresenta Biot de 79,56. Entretanto essa interpretação pode ser um tanto quanto abstrata em relação ao que de fato representa ser esta resistência externa. Por isso, há a necessidade de se explorar melhor este tema afim de se encontrar melhores condições de interpretação a respeito dos fenômenos de transporte entre fases, e o quanto eles podem influenciar no processo difusivo como um todo.

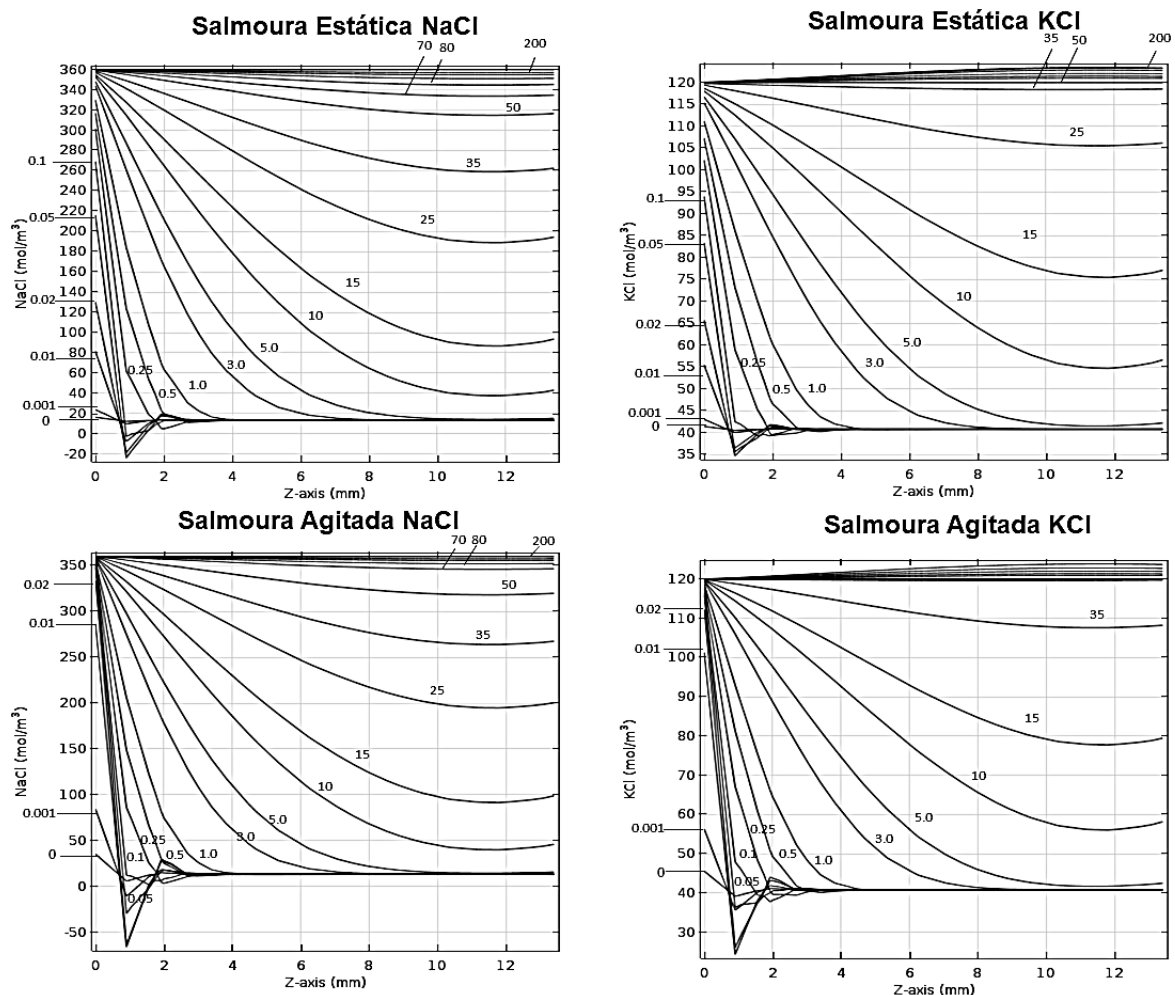
Fenômenos de transferência de massa entre fases são complexos e podem ser interpretados de várias maneiras. Uma das teorias possíveis sugere que a resistência à transferência em cada fase, está situada em um filme superficial junto à interface (LIMA, 1961; COULSON & RICHARDSON, 1965). De acordo com Coulson & Richardson (1965), o filme pode ser interpretado como uma barreira física, onde não se acumula nenhuma substância e o valor de  $h_m$  depende do gradiente de concentração das espécies e da espessura do filme.

De acordo com a Equação 4, o Biot é diretamente proporcional ao coeficiente de filme  $h_m$ , ou seja, quanto maior o coeficiente de filme maior o Biot e menor a influência da resistência externa. Conhecendo os coeficientes principais pode-se determinar  $h_m$ , os valores obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Comparando os coeficientes de filme obtidos para o sódio e o potássio em um mesmo sistema verifica-se que foram muito próximos ainda que ligeiramente maiores para o potássio. Para ambos os íons no sistema agitado os coeficientes de filme foram

7,5 maior em relação ao estático. Este resultado é adequado pois, de acordo com a interpretação adotada para o filme, sua influência é dependente de sua espessura, quanto menor a espessura do filme mais fácil a passagem dos íons e portanto, maiores serão os coeficientes de difusão no filme. A aplicação de uma perturbação no sistema diminuiu a espessura do filme formado na superfície do cogumelo quando comparado ao sistema estático. Uma agitação maior do que a aplicada no presente estudo poderia reduzir ainda mais a espessura do filme mas esse aumento de velocidade poderia comprometer a integridade dos cogumelos.

A Figura 5 a seguir apresenta a variação da concentração ao longo da semi-reta apresentada em negrito no eixo Z da Figura 2 em função dos tempos de difusão obtidos através da simulação do processo de salga.



**Figura 5.** Perfil de distribuição da concentração de sais para os tempos 0; 0,001; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 13; 15; 17; 19; 21; 23; 25; 27; 29; 35; 40; 45; 50; 65; 70; 75; 80; 85; 90; 95; 100; 150 e 200 horas do processo de simulação da difusão multicomponente no eixo Z do cogumelo (mm).

Os gráficos de linha mostram a influência do filme formado durante o processo de difusão, onde ponto 0 mm representa a superfície do biossólido, enquanto o ponto 12 mm representa seu interior. Dessa forma pode-se visualizar como as concentrações dos sais na superfície do sólido se modificam em função do gradiente de concentração. A concentração de  $K^+$  e  $Na^+$  iniciais no cogumelo foram de respectivamente 40,78 e 13,37 mol/m<sup>3</sup>. Dessa forma em nenhuma extensão do cogumelo é possível que a concentração de sais seja menor que a inicial e, qualquer valor no gráfico, abaixo dos valores das concentrações iniciais se deve a oscilação do método utilizado na simulação.

As concentrações de  $K^+$  e  $Na^+$  na salmoura foram de 120 e 360 mol/m<sup>3</sup>, respectivamente. Caso não existisse influência do filme formado a concentração de sais na superfície do biossólido deveria se igualar a da solução no início do processo de salga ou seja, no tempo 0h. Em nenhum sistema, para nenhum sal, a concentração da superfície se igualou ao da solução instantaneamente, no entanto houve uma diferença muito grande entre os sistemas agitados e estáticos para o mesmo íon. Para o sódio no sistema estático por exemplo no tempo 0,1h (3 min) a concentração na superfície foi 270,16 mol /m<sup>3</sup>, enquanto que para o mesmo tempo no sistema agitado a concentração foi 348,19 mol/m<sup>3</sup>. Analogamente temos o mesmo comportamento para o íon potássio, neste mesmo tempo no sistema estático a concentração da superfície foi de 94 mol/m<sup>3</sup>, já no sistema agitado foi de 116,3 mol/m<sup>3</sup>. O sistema agitado apresentou maiores valores de concentração na superfície em todos os tempos, quando comparados com o sistema estático para ambos os íons.

A Tabela 2 apresenta a porcentagem da concentração dos íons na superfície do cogumelo em relação ao valor da salmoura, em tempos aleatórios da simulação. Dessa forma, fica mais claro e simples analisar a existência e a influência do filme para os diferentes íons em ambos os sistemas.

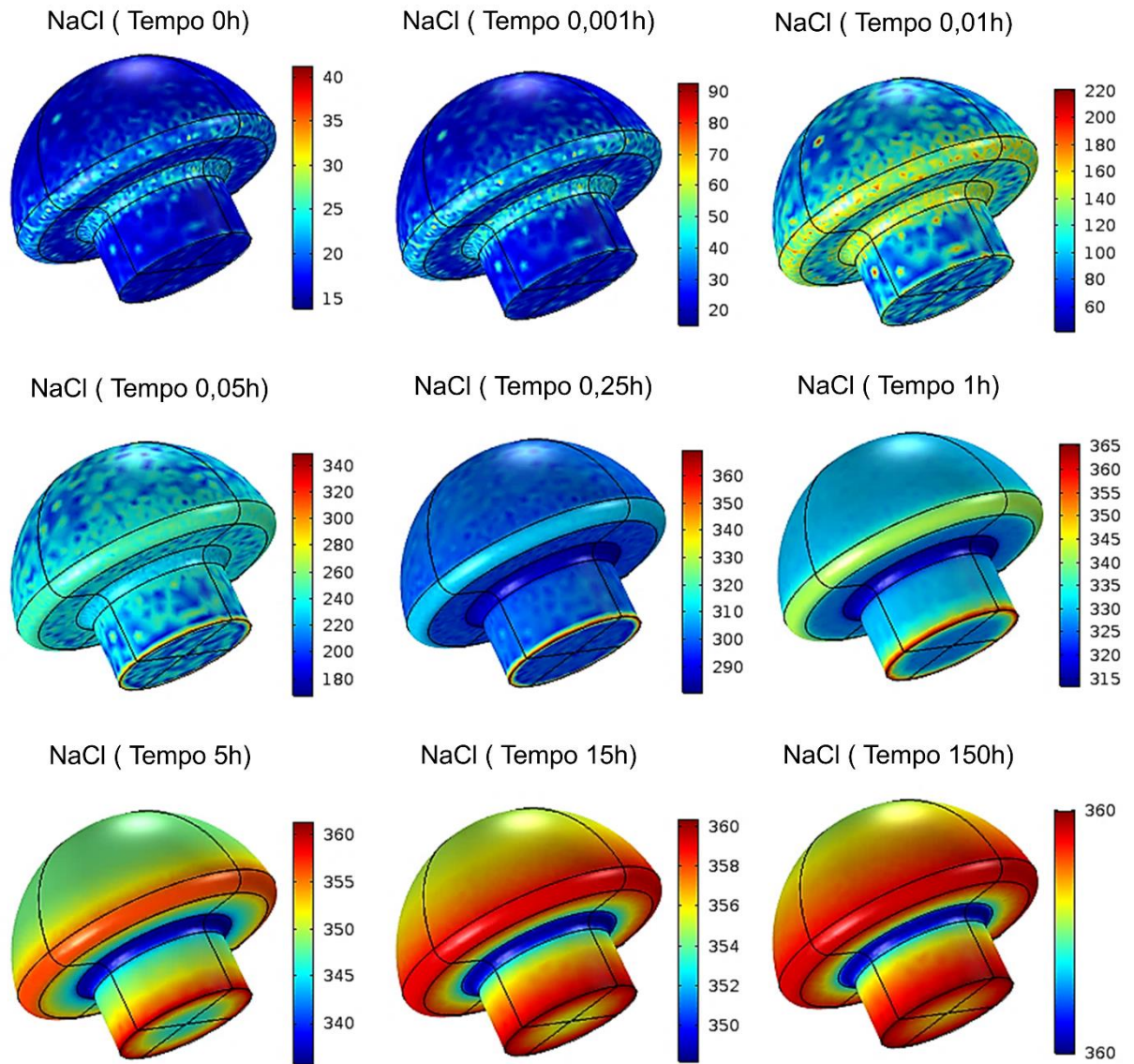
**Tabela 2.** Porcentagem da concentração das espécies na superfície do cogumelo em relação a concentração na salmoura.

	Agitado		Estático	
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
Salmoura (mol/m <sup>3</sup> )	360	120	360	120
0,001 h	32%	53%	8%	37%
0,01	86%	89%	30%	50%
0,1	97%	97%	75%	78%
0,5 h	98%	99%	88%	90%
100%*	15 h	4 h	45 h	21 h

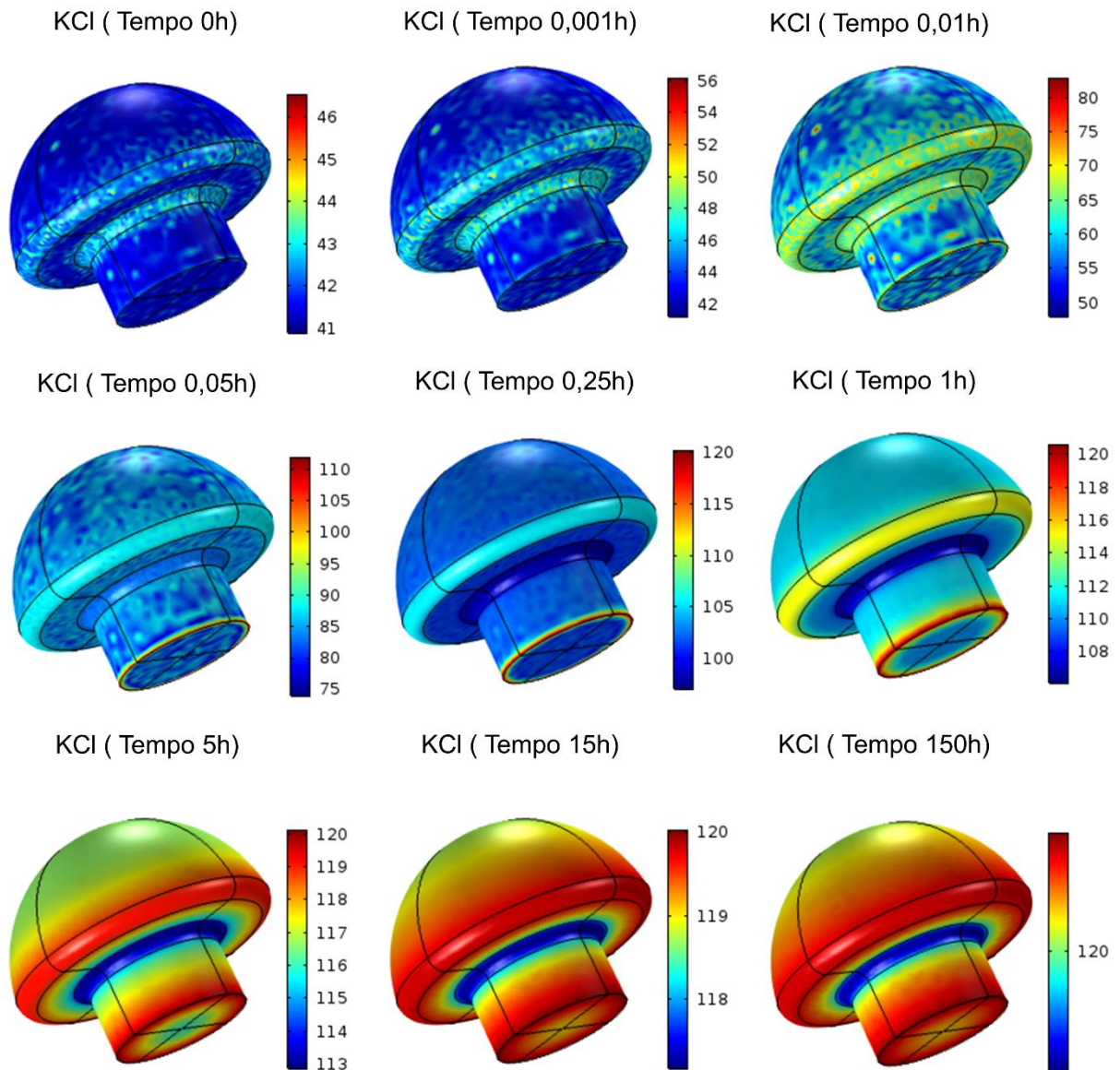
\*Tempo em que a concentração de íons na superfície entra em equilíbrio com a concentração na solução.

Mais uma vez os valores deixam claro que há maior influência do filme para o sistema estático, que apresenta porcentagens de concentração menores em relação ao sistema agitado. Em ambos os sistemas a porcentagem do sódio é menor que a do potássio, ou seja, a taxa da transferência de massa do sódio no filme é menor em relação ao potássio. No tempo de 0,5 h, para o sistema agitado, os valores de concentrações dos íons passam de 98%, ou seja, quase se igualam a concentração da superfície, já no sistema estático ambos não ultrapassam 90%. O tempo para que os íons Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> atingissem o equilíbrio entre a solução/superfície foram 15 e 4 h (sistema agitado) e 45 e 21 h (sistema estático), respectivamente. Esse intervalo de tempo entre 0,5 h, que já possui alta concentração, e o tempo do equilíbrio deve-se à dependência que a velocidade de transferência de massa tem em relação aos gradientes de concentração. Quanto mais a concentração da superfície se aproxima à da solução, menor o gradiente de concentração, portanto, mais lenta a difusão.

Para verificar se a geometria do bioossólido pode influenciar na formação do filme e conseqüentemente na difusão dos sais, as Figuras 6 e 7, apresentam as imagens 3D's da difusão multicomponente na superfície do bioossólido em diferentes intervalos de tempo (0 – 200 h) da simulação, para os íons Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, no sistema estático.



**Figura 6.** Distribuição 3D de concentração de  $\text{Na}^+$  (mol/m<sup>3</sup>) na superfície do cogumelo para o **sistema estático** em diferentes intervalos de tempo.



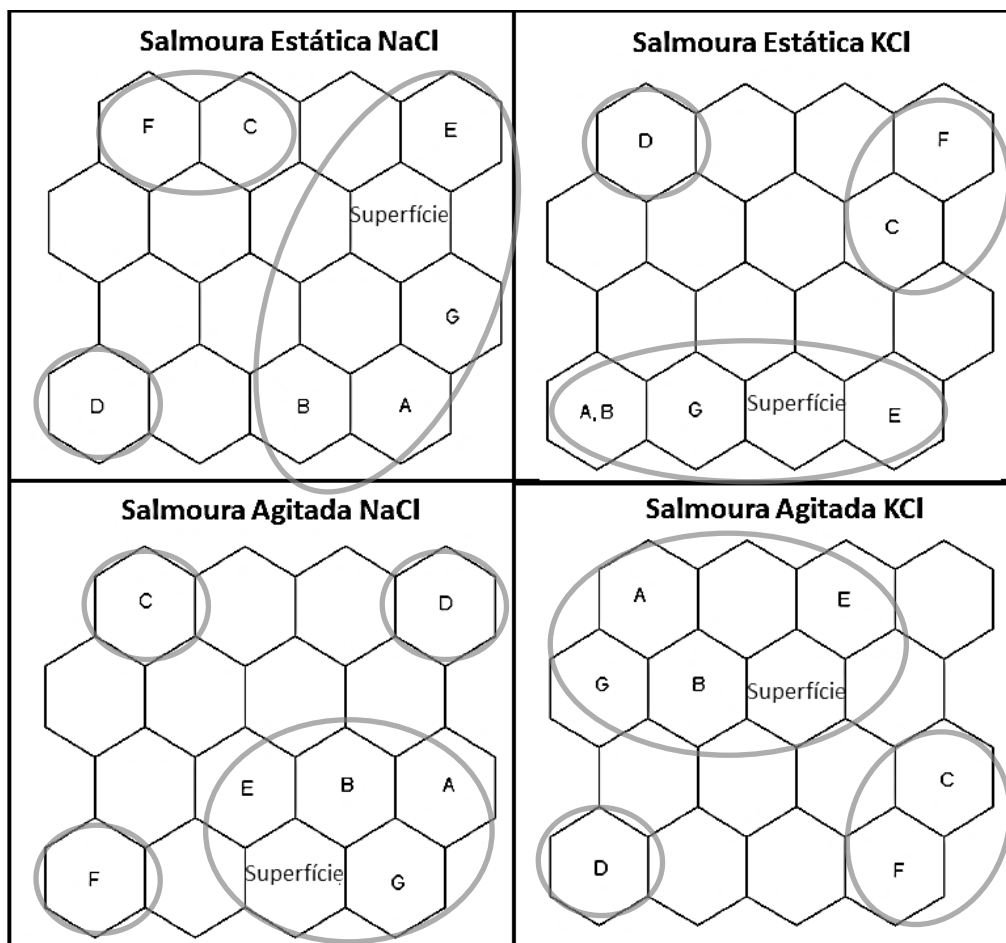
**Figura 7.** Distribuição 3D de concentração de  $K^+$  ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) na superfície do cogumelo para o **sistema estático** em diferentes intervalos de tempo.

As Figuras 6 e 7 sugerem que pode haver variação na influência do filme no processo de difusão em relação a região da superfície do bio-sólido, indicada pela escala de cores que indicam diferentes concentrações de íons na superfície ao longo de todo o domínio geométrico discretizado. Desde o início da difusão é observada a formação de uma região de maior concentração de íons em torno nas regiões dos pontos **C** e **F** (Figura 2). Uma região de menor concentração em torno do ponto **D** (Figura 2) também pode ser observada, já nas demais existe uma região de concentração intermediária.

Esta mesma interpretação pode ser feita para o sistema agitado que se encontra disponível no material em anexo I e II.

No entanto apesar da indicação das escalas de cores sugerirem que existe diferença na difusão em função da geometria do bio-sólido esses dados não são suficientes para provar este comportamento, uma vez que não se trata de uma análise estatística convencional que simplesmente comprove ou não se essas diferenças são de fato significativas. Com isso, surge a necessidade de realizar um estudo complementar e minucioso do comportamento deste processo biofísico com a aplicação de RNA do tipo MAO, que é baseada em princípios estatísticos não tão convencionais (HAYKIN, 2001; CREMASCO et al., 2016).

Os valores das concentrações dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  nos pontos **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** e **G** indicados na Figura 2, assim como a concentração total na superfície do cogumelo, para os tempos simulados foram apresentados a rede MAO para a análise da difusão em ambos os sistemas.



**Figura 8.** Distribuição dos pontos analisados do cogumelo (Figura 2) de acordo com o neurônio para cada íon e sistema individualmente.

O mapa de topológico, Figura 8, apresenta a DISTRIBUIÇÃO dos pontos **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** e **G** e da superfície total em relação à concentração para cada íon em sistemas independentes. A rede MAO classifica os dados de entrada na forma de *clusters* que podem ser formados por um ou mais neurônios (CREMASCO et al., 2016). A definição dos grupos (destacados em cinza) é caracterizada pela presença de neurônios vazios entre os clusters, sendo assim pode-se concluir que a rede foi capaz de identificar diferenças no processo de difusão em relação a geometria. Os grupos formados para o íon potássio em ambos os sistemas bem como o sódio no sistema estático foram os mesmos, nessas três situações foram identificados três grupos distintos. O primeiro grupo formado pelos pontos **C** e **F** que correspondem a extremidades com curvaturas do tipo convexas mais acentuadas, nessas regiões as concentrações dos sais atingem os maiores valores em relação aos demais. O segundo grupo é formado apenas pelo ponto **D**, região de curvatura côncava situada entre a parte superior do cogumelo e sua haste. Nessa região são observadas as menores concentrações de sais. E o terceiro grupo é formado pelos pontos **A**, **B**, **E**, **G** e **Superfície**. Esse grupo representa regiões geométricas do bio sólido onde as concentrações são intermediárias entre os 2 grupos citados anteriormente. Os pontos desse grupo representam regiões do bio sólido com curvaturas menos acentuadas como no caso dos pontos **A** e **B**, ou até mesmo de regiões sem curvatura alguma como nos pontos **E** e **G**.

A única diferença do sistema agitado para o íon sódio em relação aos demais foi que os pontos **C** e **F** não fazem mais parte do mesmo grupo, cada um agora corresponde a um grupo individual, mas ainda assim são os pontos de maiores concentrações de sal. Claramente estes resultados relacionam as concentrações dos sais em função do ângulo da região do bio sólido faz-se necessário conhecer melhor a morfologia destas regiões afim de compreender os fenômenos responsáveis por estas diferenças.

A seguir é apresentada a Figura 9 que contém as imagens das superfícies das regiões em torno dos pontos **A**, **C** e **E** dos cogumelos (Figura 2). O ponto **B** não foi analisado devido a dificuldade de se determinar experimentalmente sua real localização, o ponto **D** não foi analisado por se tratar de uma fina camada que envolve as lamelas do cogumelo e, devido a isso, não foi possível isolar o tecido pois

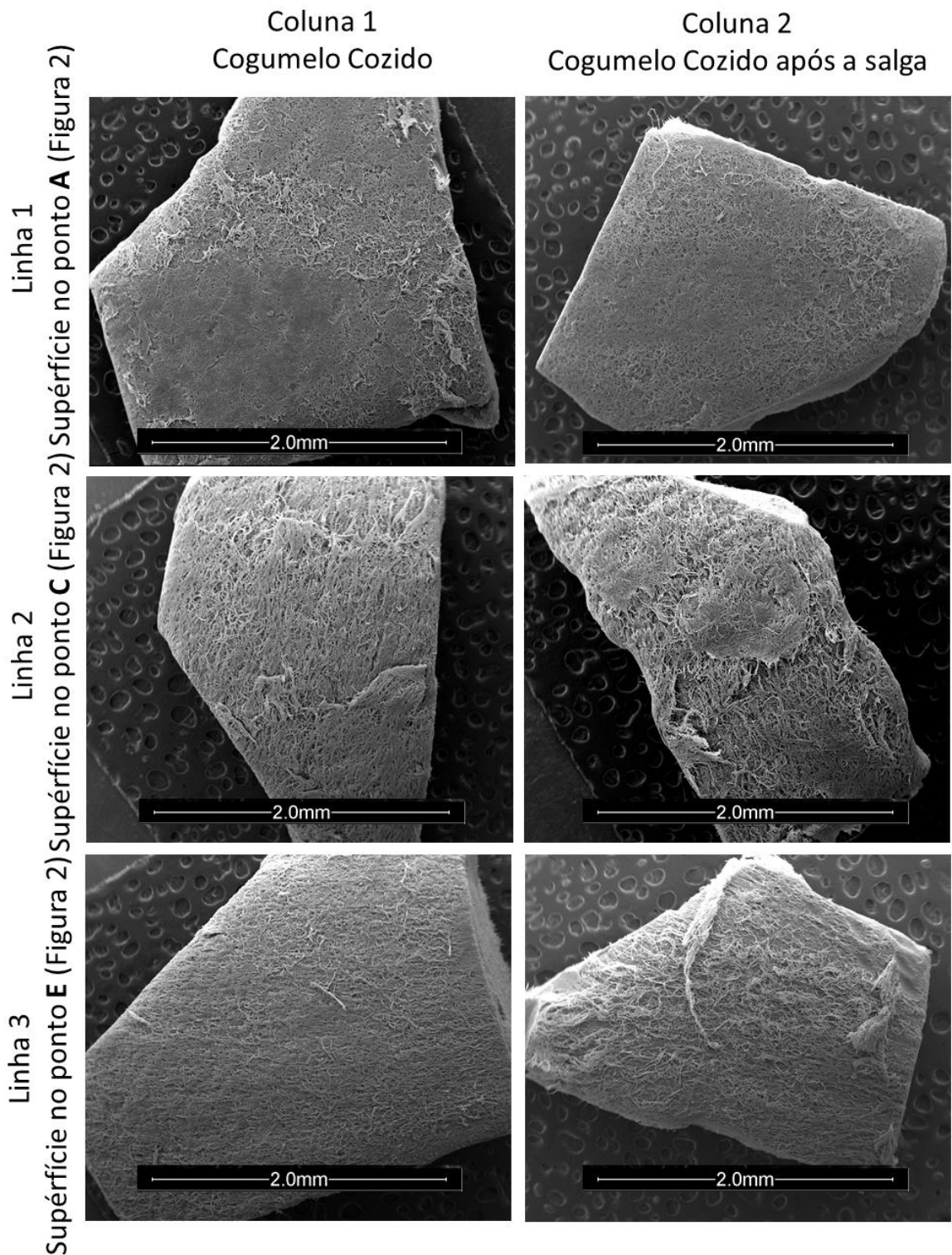
ele praticamente se desintegrava no momento do corte impossibilitando, com isso, a sua análise.

Já os pontos **F** e **G** não foram analisados pois durante o experimento as hastes foram cortadas para padronização das amostras, portanto sua superfície tem interferência de lâmina de corte o que compromete a análise da superfície.

A primeira análise realizada teve por objetivo verificar se a salga poderia influenciar na morfologia da superfície do bioossólido. De forma geral a salga causou pouca alteração na morfologia da superfície, sendo essa alteração evidente apenas para os pontos **C** e **E**. Antes da salga os filamentos que compõem a superfície apresentam uma organização mais homogênea, estavam organizados de forma mais “lado a lado”, quase que todos num mesmo plano. Após a salga pode se observar que alguns filamentos se sobressaem em relação ao plano dos demais e estes se encontram mais torcidos.

Já quando comparamos as diferenças morfológicas entre as superfícies dos pontos **A**, **C** e **E** entre si, vemos que as regiões dos pontos **A** e o **E** possuem maior agrupamento dos filamentos, ou seja, a organização se dá de uma forma mais compacta sem espaços vazios entre eles. Quanto mais compacto menos espaço é ocupado pela solução dificultando assim a difusão dos sais nestas regiões. Além disso, essa compactação facilita a formação do filme por tratar-se de uma superfície de característica relativamente mais regular.

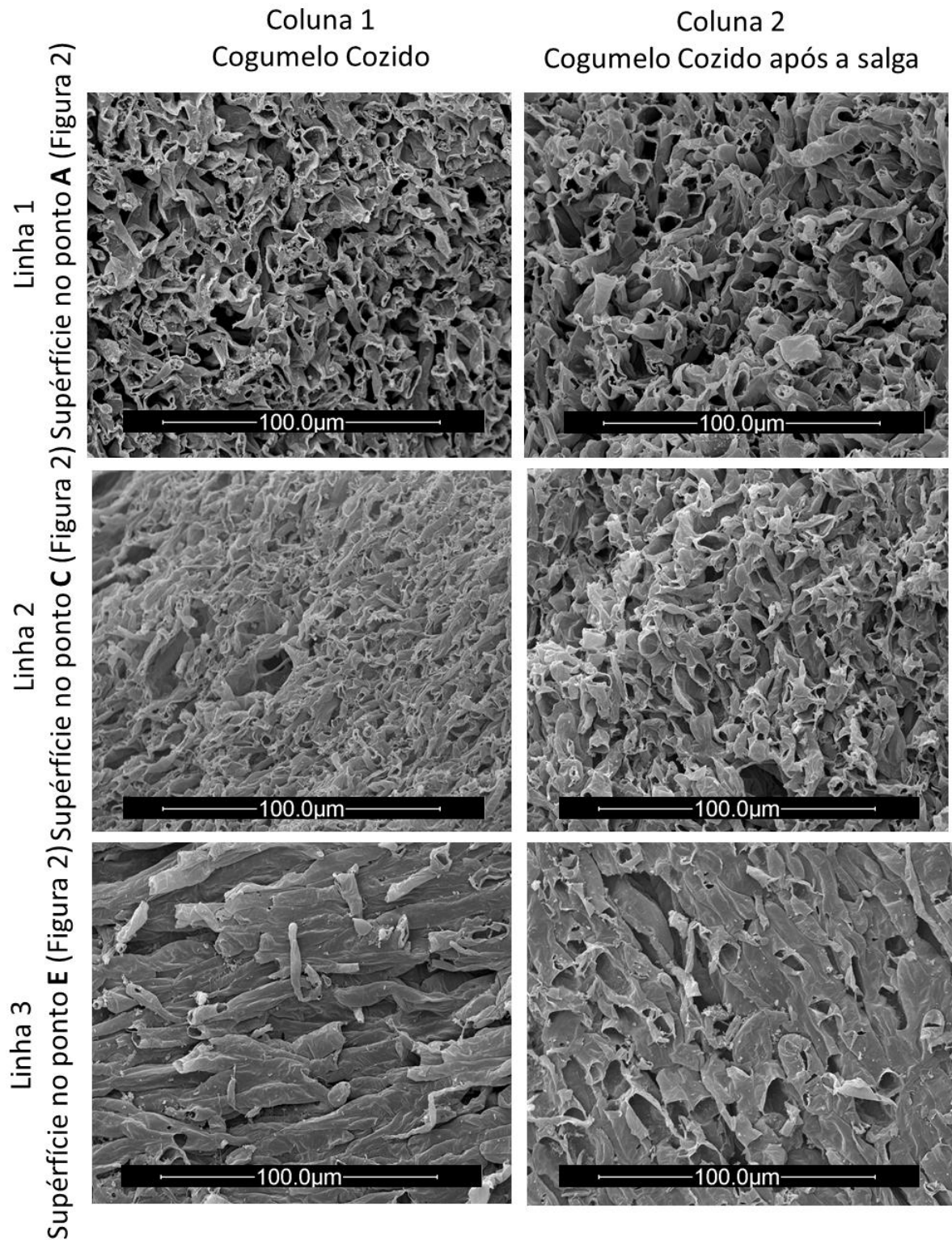
A região do ponto **C** é formada por filamentos menos compactados, apresentando uma maior desordem e maiores lacunas entre os filamentos em relação aos demais pontos. Assim uma maior quantidade de solução pode ocupar esta região facilitando a mobilidade dos íons, e conseqüentemente a difusão. Essa desorganização dos filamentos pode ser um fator prejudicial na formação do filme, o que facilitaria ainda mais a difusão. Essas conclusões vão de acordo com os resultados obtidos pela rede neural que indicou semelhança de difusão nos pontos **A** e **E** os classificando num mesmo grupo e os diferenciou da região formada pelo ponto **C** classificando-o como um grupo diferente.



**Figura 9.** (MEV) Microscopias da superfície do cogumelo pré cozido (Coluna 1) e após a imersão de 48 horas (Coluna 2), para os pontos **A**, **C** e **E** em salmoura estática. Escala bar: 2,0 mm (50x).

Também foi analisada a morfologia da fratura do cogumelo nos mesmos pontos analisados na superfície, na Figura 10 a seguir estão indicadas as

fraturas antes e após a salga. Não foi observada mudanças na estrutura do interior do cogumelo causadas pela submissão ao processo de salga. Para o ponto **C** é observada diferenças a respeito do tamanho dos filamentos porém, isso deve-se ao fato de se tratarem de amostras diferentes podendo assim haver variações quanto ao tamanho. Já quando comparamos as diferenças observadas entre os pontos **A**, **C** e **E** entre os pontos **A** e **C** para a amostra submetida a salga não há diferenças que justifiquem os diferentes coeficientes de difusão dos íons no interior do cogumelo. Por se tratar de um bio sólido esponjoso é provável que os diferentes coeficientes sejam devido as próprias diferenças de mobilidade dos íons em solução aquosa. Apenas o ponto **E** sugere maior dificuldade de difusão dos íons devido o sentido dos filamentos. Ainda assim é provável que a estrutura não seja um fator determinante na difusão interna dos íons uma vez que a RNA classificou a difusão nesta região como dentro do grupo da região **A**.



**Figura 10.** (MEV) Microscopias da fratura do cogumelo pré cozido (Coluna 1) e após a imersão de 48 horas (Coluna 2), para os pontos A, C e E em salmoura estática. Escala bar: 100,0 µm (800x).

#### 4.2 OVO DE CODORNA

Os parâmetros otimizados pelo método simplex super-modificado, do processo de difusão durante a salga por imersão de ovos de codorna são apresentados na Tabela 3. Os coeficientes de difusão principais e cruzados bem como o número de Biot foram utilizados para a determinação da influência do coeficiente de difusão no filme formado na superfície do ovo durante a salga em meio agitado e estático. As simulações foram realizadas nos seguintes tempos: 0; 0,001; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10; 15; 20; 25; 30; 50; 70; 90; 120; 150 e 200 horas.

**Tabela 3.** Valores ajustados para s coeficientes de difusão principais e cruzados, número de Biot e coeficiente de filme para o ovo.

	Estático		Agitado	
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
Coeficiente principal (m <sup>2</sup> /s)	8,047 × 10 <sup>-10</sup>	1,185 × 10 <sup>-10</sup>	8,047 × 10 <sup>-10</sup>	1,185 × 10 <sup>-10</sup>
Coeficiente cruzado (m <sup>2</sup> /s)	5,787 × 10 <sup>-11</sup>	5,752 × 10 <sup>-11</sup>	5,787 × 10 <sup>-11</sup>	5,752 × 10 <sup>-11</sup>
Biot	46,61		167,99	
$h_m$ (m/s)	3,07 × 10 <sup>-6</sup>	4,53 × 10 <sup>-7</sup>	1,11 × 10 <sup>-5</sup>	1,63 × 10 <sup>-6</sup>

Adaptado de Borsato et al., 2012.

Em relação aos sistemas agitado e estático não houve diferença nos valores dos coeficientes principais e cruzados. Em relação aos íons Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> foi observado que os menores valores de coeficiente principais e cruzados foram atribuídos ao K<sup>+</sup>. No entanto, a diferença entre os coeficientes cruzados foi pequena indicando que a difusão, em relação ao próprio gradiente, foi mais importante que a interferência de um soluto no fluxo de outro soluto.

O coeficiente de difusão principal do K<sup>+</sup> é cerca de 7 vezes menor quando comparado ao do Na<sup>+</sup>, o que contradiz a literatura (SCHWARTZBERG & CHAO, 1982). O coeficiente de difusão está relacionado com mobilidade iônica em solução e, de acordo com Lee (1961), em meio aquoso a mobilidade do K<sup>+</sup> é maior que a do Na<sup>+</sup> pois, por ser um íon maior o K<sup>+</sup> possui menor densidade de carga, portanto, exerce menor atração sobre as moléculas de água em relação ao Na<sup>+</sup> e conseqüentemente, possui menor camada de hidratação, facilitando seu

deslocamento em solução. No alimento a água pode estar ligada à proteína (água de hidratação) ou livre. A água de hidratação está ligada por ligações de hidrogênio e grupos hidrofílicos. A água livre está imobilizada na rede tridimensional dos filamentos de proteínas, unidas por ligações cruzadas e forças eletrostáticas (SGARBIERI, 1996). A difusão de íons se dá na água ocluída no alimento, portanto, a relação de difusão entre sódio e potássio deveria ser semelhante a observada em solução aquosa.

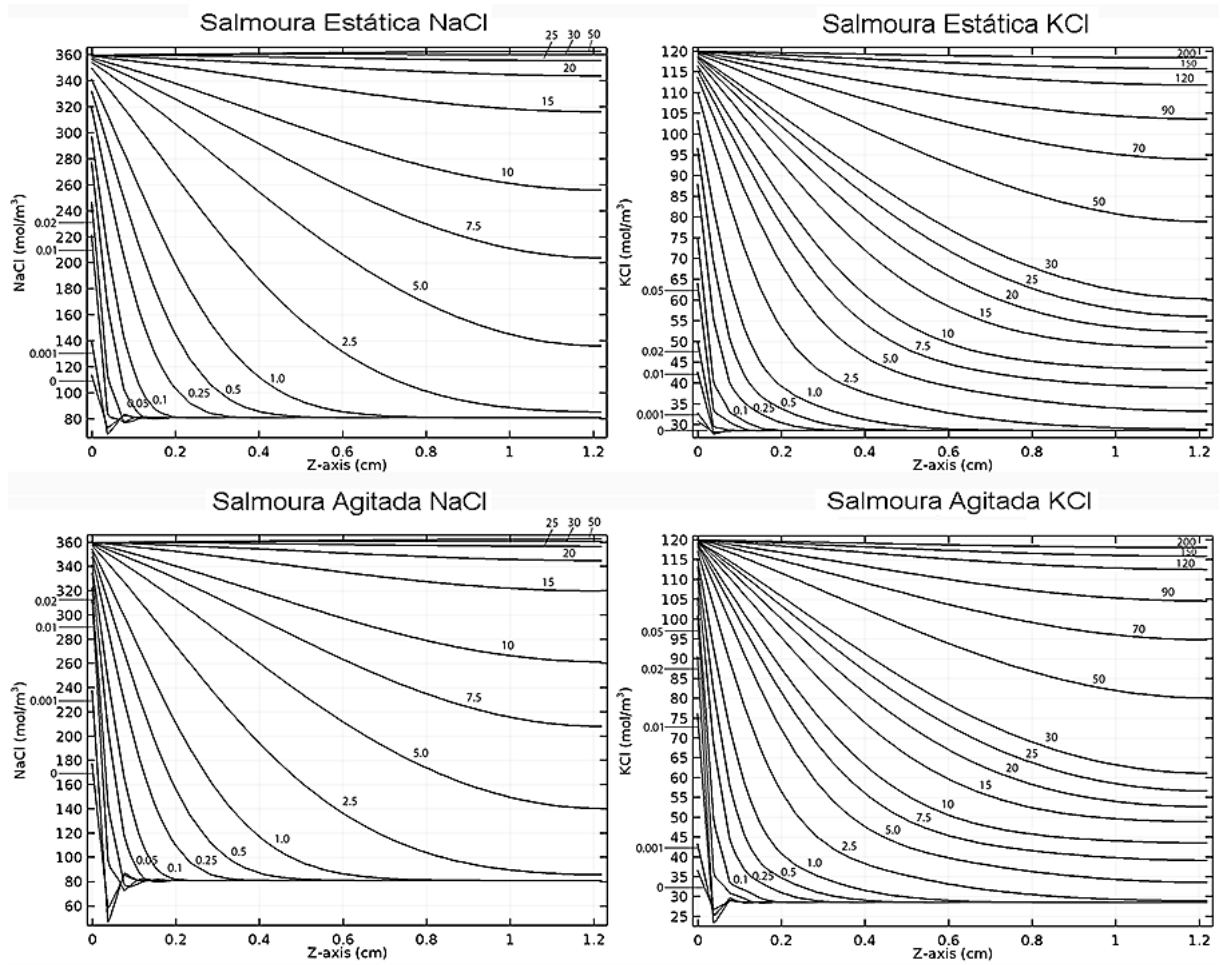
O maior coeficiente de difusão do  $\text{Na}^+$  em relação ao  $\text{K}^+$  neste experimento, pode estar atribuído à elevada porcentagem de proteína do ovo (sendo majoritariamente composta por três proteínas: ovalbumina, ovotransferrina e ovomucóide, que possuem alta afinidade com a água (HASHIBA et al., 2008). Apresentando o  $\text{Na}^+$  maior camada de hidratação, sua entrada no bio sólido a partir da interface bio sólido/solução pode estar sendo facilitada pela atração entre a camada de hidratação do íon com a proteína do ovo.

Para problemas multicomponentes como este é importante a análise da difusão na interface soluto/solução, pois possuem muitas interpretações diferentes. Fenômenos associados com a transferência de massa entre fases são complexos, ainda quando se trata de matrizes bio sólidas.

Uma das teorias possíveis sugere que a resistência à transferência em cada fase está situada em um filme superficial junto à interface (LIMA, 1961; COULSON & RICHARDSON, 1965). A influência do filme pode ser avaliada pelo número de Biot de massa. Segundo Bona et al. (2007), se o valor de Biot for maior que 100 o processo de difusão é limitado pela transferência interna de massa e a influência do filme pode ser desconsiderada. De acordo com a Tabela 3, os valores de Biot otimizados para os sistemas estático e agitado foram 46,61 e 167,99, respectivamente. Portanto, no sistema agitado a influência do filme poderia ser desconsiderada.

Outro parâmetro a ser avaliado é o coeficiente de filme ( $h_m$ ), Equação (4). Os valores de  $h_m$ , Tabela 3, para o sistema agitado foi cerca de 10 vezes maior em relação ao estático para ambos os íons, indicando menor influência do filme na difusão como esperado uma vez que a agitação dificulta a formação do filme. Em ambos os sistemas, o  $\text{Na}^+$  apresentou valores de  $h_m$  também cerca de 10 vezes maior em relação ao  $\text{K}^+$ , possuindo portanto maior facilidade de difusão no filme.

A influência do filme formado durante o processo de difusão pode ser observada nos gráficos de concentração do soluto em relação o raio do bio-sólido em tempos distintos. Na Figura 11, estão dispostos os perfis da difusão dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , a partir de uma malha extremamente fina com 85 297 elementos e 24 104 graus de liberdade para ambos os sistemas nos quais a distância 0 representa a superfície no ponto Z(-) (Figura 3) e 1,2 cm o centro do bio-sólido.



**Figura 11.** Perfil de distribuição da concentração de sais durante 200 h de processo de simulação da difusão multicomponente no eixo Z (-) do ovo de codorna (cm).

A concentração inicial de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  no ovo de codorna antes da salga é de 81 e 28,6 mol/m<sup>3</sup> respectivamente. Não é possível que em qualquer extensão do bio-sólido a concentração destes sais possa ser menor que a do tempo 0 h, valores inferiores que os iniciais são observados na Figura 10. Isso pode ser causado por uma oscilação devido à limitação do método, esta oscilação não compromete a análise da influência do filme.

As concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  nas salmouras utilizadas foram 360 e 120  $\text{mol/m}^3$  respectivamente, seriam essas as concentrações esperadas para a superfície do ovo imediatamente após a imersão caso não houvesse influência do filme. De acordo com a Figura 10, é nítida a evidência de que o filme formado influencia no processo de difusão em ambos os sistemas. Por exemplo, na difusão do  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  na salmoura agitada se observa que no tempo 0,001 h na superfície do ovo a concentração desses sais é 238,29  $\text{mol/m}^3$  para  $\text{Na}^+$  e 43,35  $\text{mol/m}^3$  para o  $\text{K}^+$ , enquanto que no mesmo tempo no sistema estático as concentrações são 139,80 e 32,83  $\text{mol/m}^3$ , respectivamente. O mesmo comportamento é observado para outros intervalos de tempo, em 0,5 h, por exemplo, no sistema agitado as concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  são 352,23  $\text{mol/m}^3$  e 113,22  $\text{mol/m}^3$  e no estático são 332,17 e 96,62  $\text{mol/m}^3$ . O tempo estimado para cada íon, em cada sistema, em que a concentração da superfície entra em equilíbrio com a da salmoura estão dispostos na Tabela 4. Dessa forma comprova-se a existência do filme devido ao gasto de tempo para que a concentração de íons na superfície do ovo atinja o equilíbrio com a salmoura. Caso contrário, o equilíbrio seria atingido imediatamente após a imersão do bio-sólido na salmoura.

A Tabela 4 também apresenta a porcentagem da concentração das espécies em relação ao valor da salmoura, em tempos aleatórios da simulação. Dessa forma fica mais claro e simples analisar a existência e a influência do filme para os diferentes íons em ambos os sistemas.

**Tabela 4.** Porcentagem da concentração das espécies na superfície do ovo em relação ao esperado.

	Agitado		Estático	
	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$
Salmoura ( $\text{mol/m}^3$ )	360	120	360	120
0,001 h	86%	48%	51%	30%
0,01 h	89%	80%	65%	40%
0,1 h	95%	89%	84%	65%
0,5 h	98%	95%	93%	81%
100%*	15 h	25 h	20 h	70 h

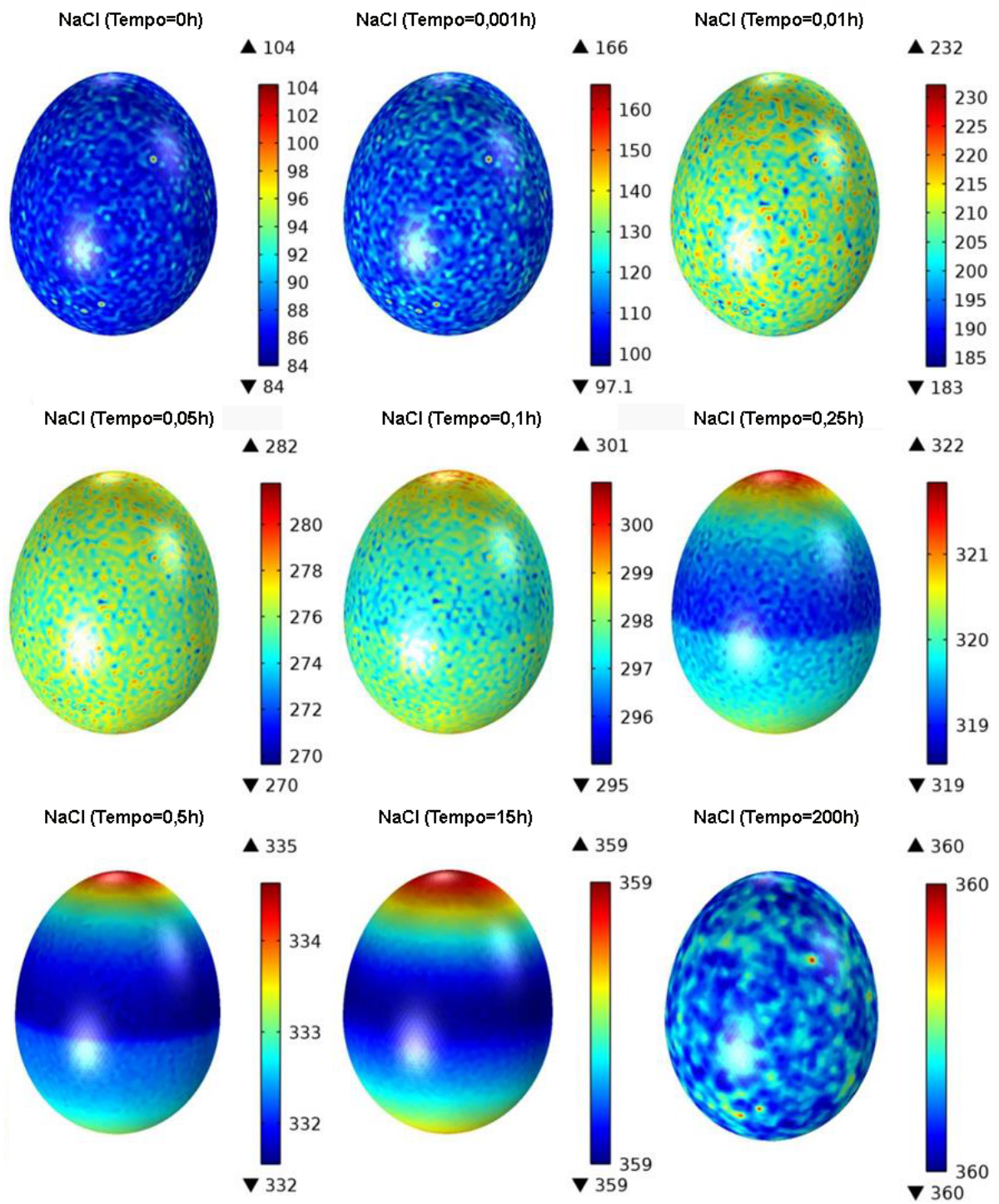
\* Tempo em que a concentração de íons na superfície entrou em equilíbrio com a concentração na solução.

Pode-se observar que para ambos os íons a influência do filme é mais pronunciada no sistema estático, uma vez que as porcentagens da concentração das espécies são inferiores. De acordo com Coulson & Richardson (1965), o filme pode ser interpretado como uma barreira física, onde não se acumula nenhuma substância e o valor de  $h_m$  depende do gradiente de concentração das espécies e da espessura no filme. Segundo Lima (1961), a espessura do filme varia à medida que varia o grau de perturbação. Quanto maior a agitação do sistema menor a espessura do filme e maior a difusividade. Essa agitação também favorece a colisão dos íons com o filme favorecendo a difusão.

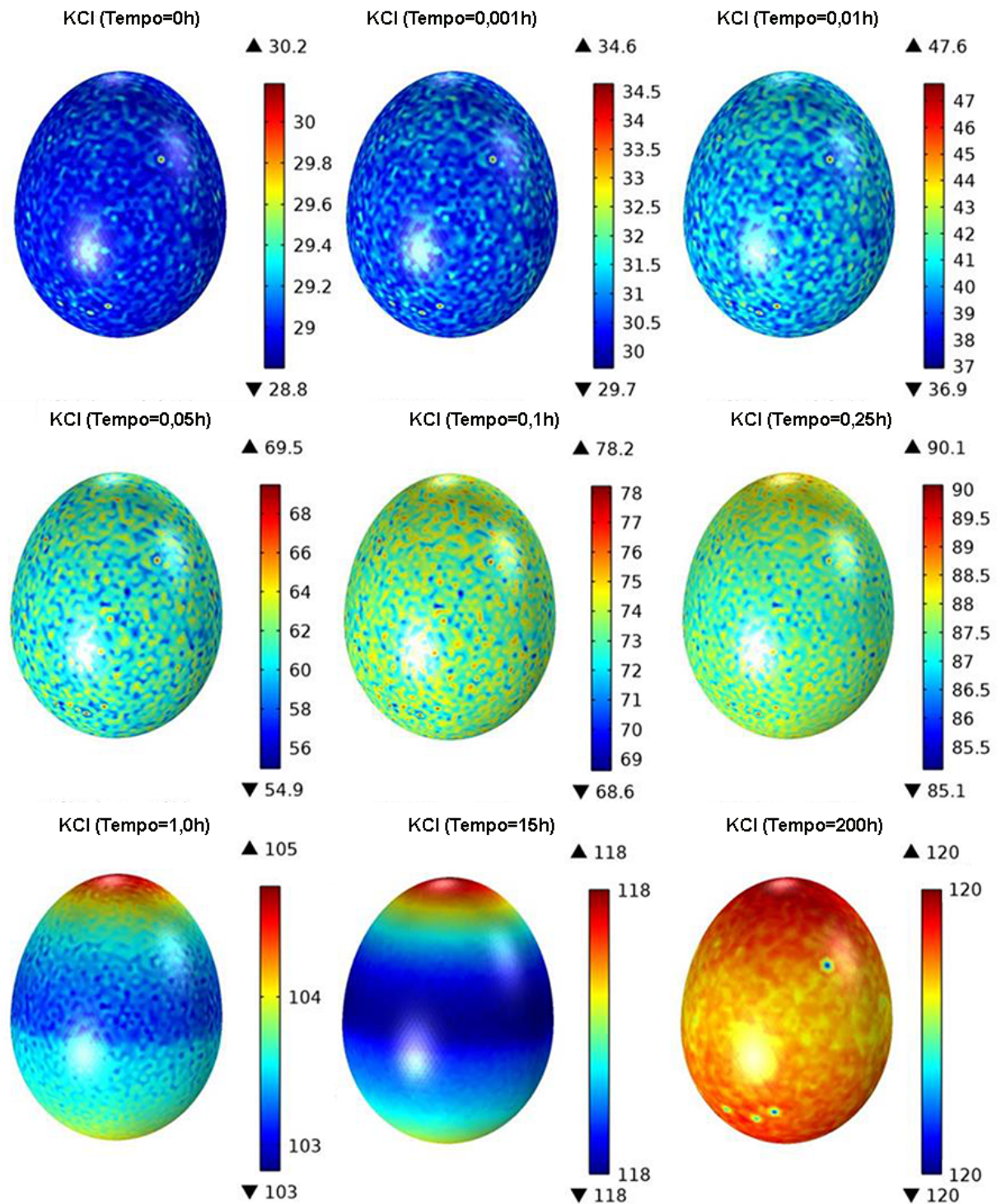
Quando comparados os íons no mesmo sistema, é observada maior influência do filme sempre para o íon  $K^+$ . Sabe-se que o raio de sódio hidratado é maior do que o raio hidratado do potássio (LEE, 1996). No entanto, considerando o filme uma barreira física, ele não se comporta como meio aquoso. Portanto, durante a passagem dos íons no filme, os mesmos não possuem camada de hidratação. O íon  $K^+$  possui maior raio iônico quando comparado ao  $Na^+$ , valores de 137 e 99 pm, (SHRIVER et al. 2006) respectivamente e portanto, apresenta maior dificuldade em atravessar o filme. O que faz sentido pois, no sistema agitado a espessura do filme é menor assim, oferece menor resistência a passagem dos íons do que no sistema estático onde o filme tem espessura maior.

De acordo com a Tabela 4, em 0,5 h para o sistema agitado a concentração de ambos os íons na superfície foi superior a 95% da concentração da solução, no estático a porcentagem foi 93% para o  $Na^+$  e 81% para o  $K^+$ . O tempo para que os íons  $Na^+$  e  $K^+$  atingissem o equilíbrio entre a solução/superfície foram 15 e 25 h (sistema agitado) e 20 e 70 h (sistema estático), respectivamente. Esse intervalo de tempo entre 0,5 h, que já possui alta concentração, e o tempo do equilíbrio deve-se à dependência que a velocidade de transferência de massa tem em relação aos gradientes de concentração. Quanto mais a concentração da superfície se aproxima à da solução, menor o gradiente de concentração, portanto, mais lenta a difusão.

As Figuras 12 e 13, apresentam as imagens 3D's da difusão multicomponente na superfície do biossólido em diferentes intervalos de tempo (0 – 200 h) da simulação, para os íons ( $Na^+$  e  $K^+$ ) no sistema estático.



**Figura 12.** Distribuição 3D de concentração de  $\text{Na}^+$  ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) na superfície do ovo para o **sistema estático** em diferentes intervalos de tempo.



**Figura 13.** Distribuição 3D de concentração de  $K^+$  (mol/m<sup>3</sup>) na superfície do ovo para o **sistema estático** em diferentes intervalos de tempo.

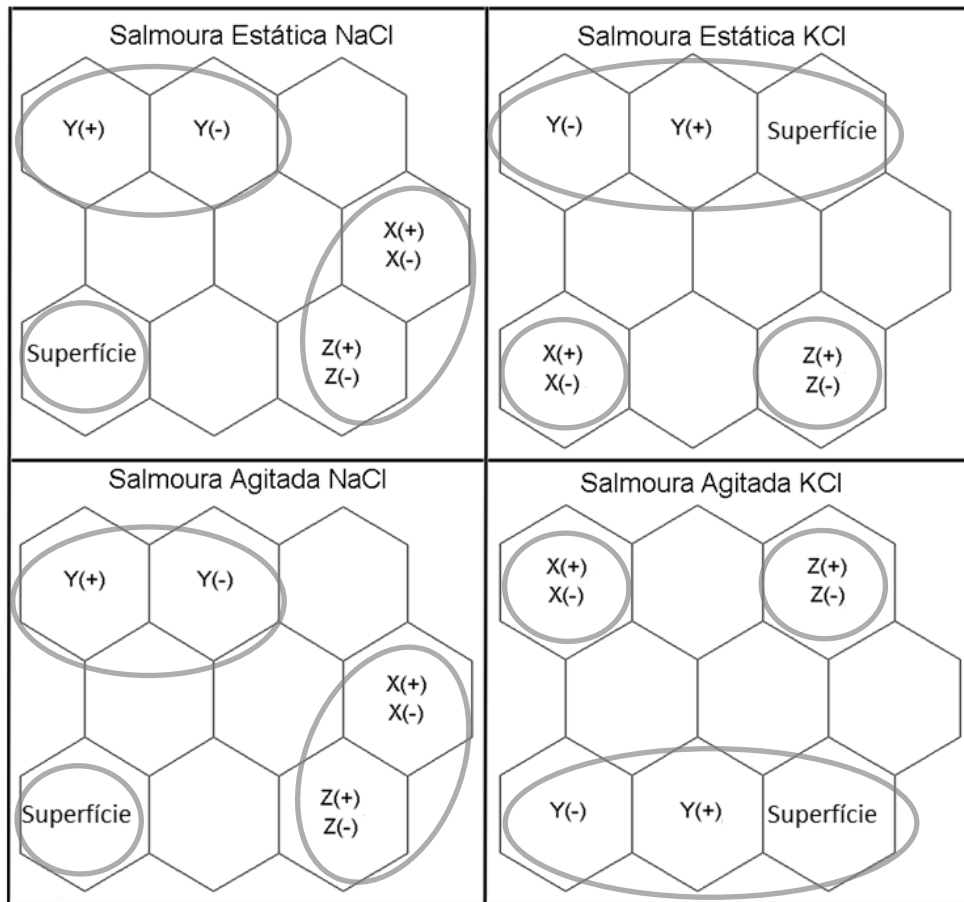
As Figuras 12 e 13 sugerem que possa haver variação da influência do filme no processo de difusão com a região da superfície do bio-sólido, observada pela escala de cores que indicam diferentes concentrações de íons na superfície ao

longo de todo o domínio. A partir do tempo 0,05 h para o  $\text{Na}^+$  (Figura 5) e 0,25 h para o  $\text{K}^+$  (Figura 6), verifica-se a formação de uma região de maior concentração de íons em torno dos pólos do eixo  $Y(\pm)$  (Figura 3). Este comportamento pode ser mais bem observado nos intervalos de tempos de 0,5 e 15 h para o  $\text{Na}^+$  e 1,0 e 15 h para o  $\text{K}^+$ , onde a formação dos pólos de concentração fica mais evidente. Esta mesma interpretação pode ser feita para o sistema agitado que se encontra disponível nos anexos III e IV.

A legenda de cor não indica muita diferença entre os valores das concentrações, entretanto, não se pode afirmar o quão grande ou pequena é essa diferença baseando-se apenas em observação de imagem. Com isso, surge a necessidade de realizar um estudo complementar e minucioso do comportamento deste processo biofísico com a aplicação de RNA do tipo MAO, que é baseada em princípios estatísticos não tão convencionais (HAYKIN, 2001; CREMASCO et al., 2016).

Os valores das concentrações dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  nos pontos  $X(\pm)$ ,  $Y(\pm)$  e  $Z(\pm)$  indicados na Figura 3, assim como a concentração total na superfície do ovo, para os tempos simulados foram apresentados a rede MAO para a análise da difusão em ambos os sistemas.

O mapa de topológico, Figura 14, apresenta a distribuição dos eixos e da superfície total em relação à concentração para cada íon e sistemas independentes. A rede MAO distribui os dados de entrada na forma de *clusters* que podem ser formados por um ou mais neurônios (CREMASCO et al., 2016). A definição dos grupos é caracterizada pela presença de neurônios vazios entre os clusters, sendo assim pode-se concluir que a rede foi capaz de identificar diferenças no processo de difusão nos diferentes pontos do bioossólido para ambos os sistemas, havendo formação de 3 grupos distintos para todos os casos.



**Figura 14.** Distribuição dos eixos de acordo com o neurônio para cada íon (Figura 3) e sistema individualmente.

A rede indica que os diferentes sistemas para o mesmo íon apresentam os mesmos clusters e mesmas relações de vizinhança, portanto, conclui-se apesar da influência do filme ser maior e menor nos diferentes sistemas eles possuem o mesmo tipo de influência em relação a posição do biossólido.

A análise da distribuição dos dados em relação a posição dos neurônios pode ser interpretada de acordo com a distância. Conforme aumenta a distância, menor a relação de vizinhança, diminuindo assim a semelhança entre eles. Para ambos os íons não foi observado diferença entre os pontos do eixo  $X(\pm)$  pois, foram classificados no mesmo neurônio, o mesmo acontece para os pontos do eixo  $Z(\pm)$ .

Para o  $K^+$  os pontos  $(\pm)$  dos eixos X e Y, não fazem parte do mesmo clusters, pois existe um neurônio vazio entre o grupo de cada eixo, indicando diferença entre eles. No caso do  $Na^+$  os pontos  $(\pm)$  dos eixos X e Y, fazem parte do mesmo

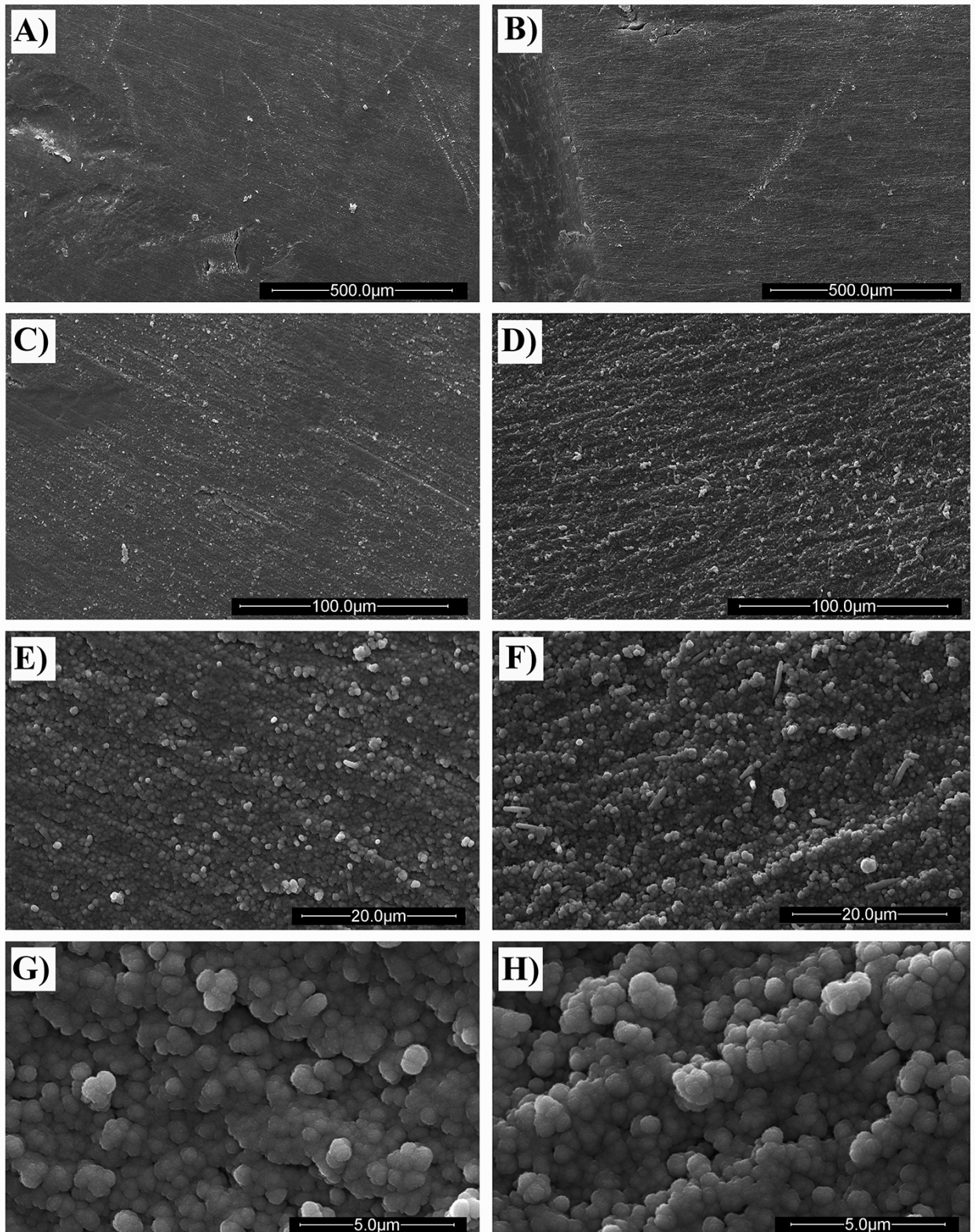
*cluster* pois, estão localizados em neurônios vizinhos. Sendo assim, apesar de existir uma pequena diferença, por estar em neurônios diferentes, esta é menor, quando comparado ao  $K^+$ .

No caso do  $Na^+$  a superfície forma um *cluster* independente, já os pontos ( $\pm$ ) do eixo Y, também estão classificados em neurônios vizinhos, portanto apesar de fazerem parte do mesmo grupo há uma diferença entre as suas extremidades. Para o  $K^+$  a interpretação para este eixo é a mesma, diferenciando apenas pelo fato de que a superfície faz parte deste grupo.

A principal informação obtida da rede, e que reforça as conclusões sugeridas por meio das imagens obtidas da simulação 3D é de que realmente existe diferença na difusão dos íons no eixo Y( $\pm$ ) em relação aos demais e também entre os pontos ( $\pm$ ) deste eixo.

Como mencionado o filme se comporta como uma barreira física que pode variar, quanto menor a sua espessura maior a facilidade de ocorrer a difusão, com isso os resultados obtidos sugerem que a espessura do filme formado no eixo Y(+) é menor que nos demais eixos. Este fenômeno pode estar relacionado com a própria geometria do bio sólido.

Devido aos fatores levantados, surge a necessidade de se conhecer melhor a morfologia da superfície do ovo, que pode ser visualizada através de uma análise de MEV da superfície do ovo apenas cozido e após a salga, Figuras 15 e 16.



**Figura 15.** (MEV) Microscopias da superfície do ovo cozido antes da salga (A, C, E e G) e após imersão de 200 h em salmoura (B, D, F e H). Escala bar: 500,0  $\mu\text{m}$  (140 $\times$ ), 100,0  $\mu\text{m}$  (800 $\times$ ), 20,0  $\mu\text{m}$  (3,000 $\times$ ) e 5,0  $\mu\text{m}$  (12000 $\times$ ). Lateral do ovo, plano xz.

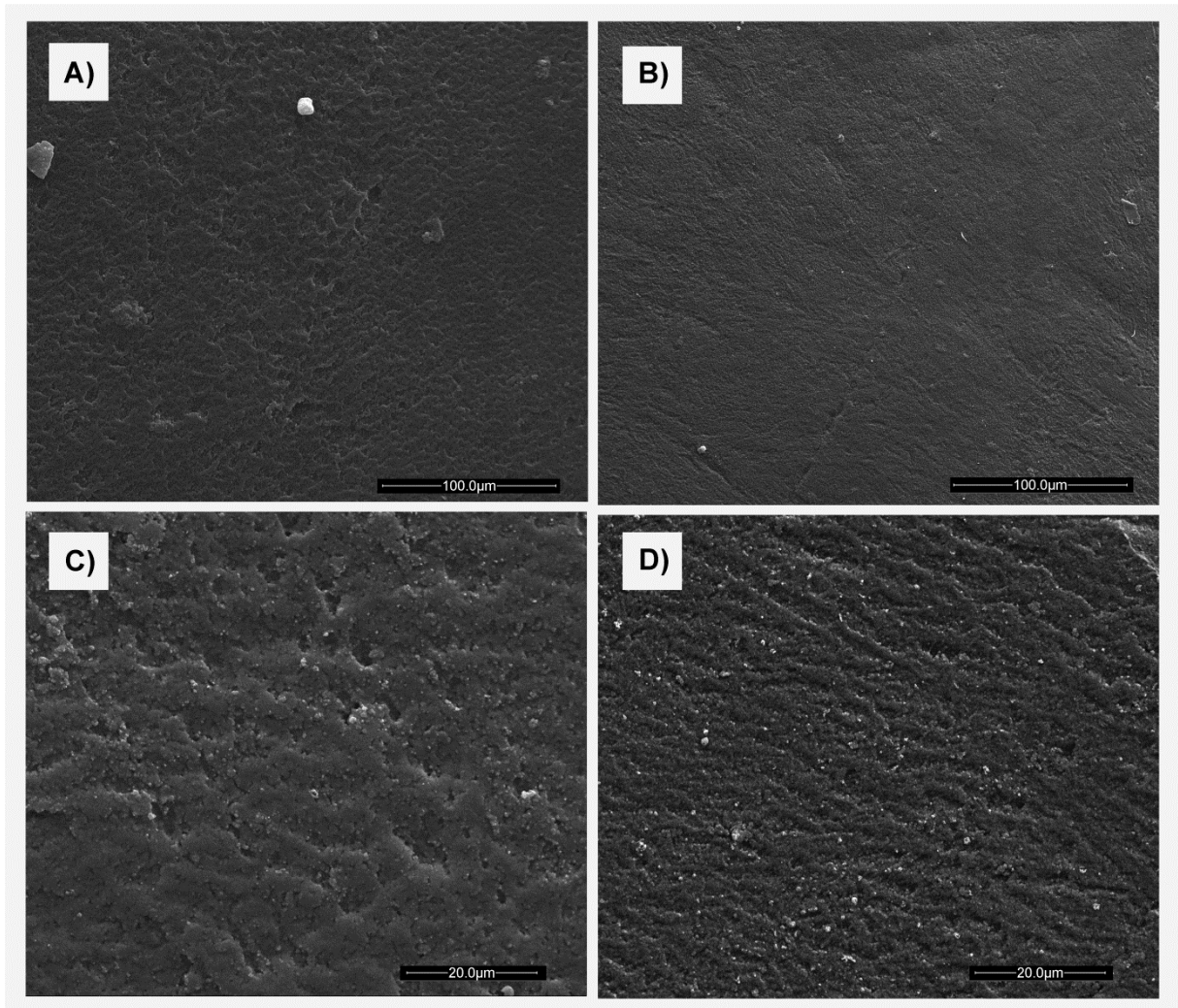
Nas micrografias, Figura 15, se observa que, em ambas as amostras, as superfícies mostram-se irregulares, com organização estrutural, devido à junção de várias proteínas globulares interligadas, que formam filamentos com direções definidas, que se sobrepõem uma sobre a outra em diferentes planos formando uma rede tridimensional (SGARBIERI, 1996). Essas irregularidades facilitam a formação do filme em interfaces com presença de superfícies rugosas. Isto explicaria porque a aplicação de agitação na salmoura não foi capaz de extinguir totalmente a influência do filme, apenas amenizar sua interferência na difusão.

De acordo com a análise MEV houve uma modificação morfológica na superfície do ovo submetido a salga, visto que a rugosidade é mais pronunciada. A provável causa desta mudança morfológica está associada a entrada dos sais no biossólido. As interações entre os sais e as moléculas de proteínas durante a difusão podem estar provocando um rearranjo das mesmas, visto que a principal diferença está entre a disposição dos planos entre os filamentos, em relação ao ovo somente cozido.

A maior heterogeneidade de difusão do  $\text{Na}^+$  observada na simulação, pode estar atribuída à maior afinidade com a proteína do ovo devido a sua maior camada de hidratação. De acordo com Hashiba et al. (2008), após o cozimento do ovo os poros da matriz sólida proteica (superfície) são preenchidos com água, tal hidratação nesta região aumenta a difusividade, no entanto, pela superfície apresentar certa porosidade e tortuosidade, o processo de difusão pode sofrer inferências. Este tipo de heterogeneidade é encontrado em todos os produtos alimentares ricos em proteína, embora diferentes de acordo com a matriz empregada (HASHIBA et al., 2008).

As microscopias da Figura 15 da superfície do plano que contém os eixos X e Z. Assim, foram realizadas outras análises para realização de estudos mais aprofundados quanto à maneira que os sais estão interagindo com a proteína durante a difusão. Foram obtidas microscopias das superfícies na região dos pontos Y+ e Y- a fim de investigar se a rugosidade formada pelos filamentos de proteína pode ser distorcida nas extremidades do ovo, e sua influência quanto a formação, aderência e estabilidade do filme em relação à disposição destes filamentos. A Figura 16 mostra as superfícies das extremidades no eixo Y para o ovo sem salga. Infelizmente as imagens coletadas nestes pontos para o ovo com salga não obtiveram qualidade suficiente para que pudessem ser extraídas informações conclusivas. No entanto a

Figura 16 mostra que realmente as superfícies nas extremidades possuem morfologias diferentes entre si.

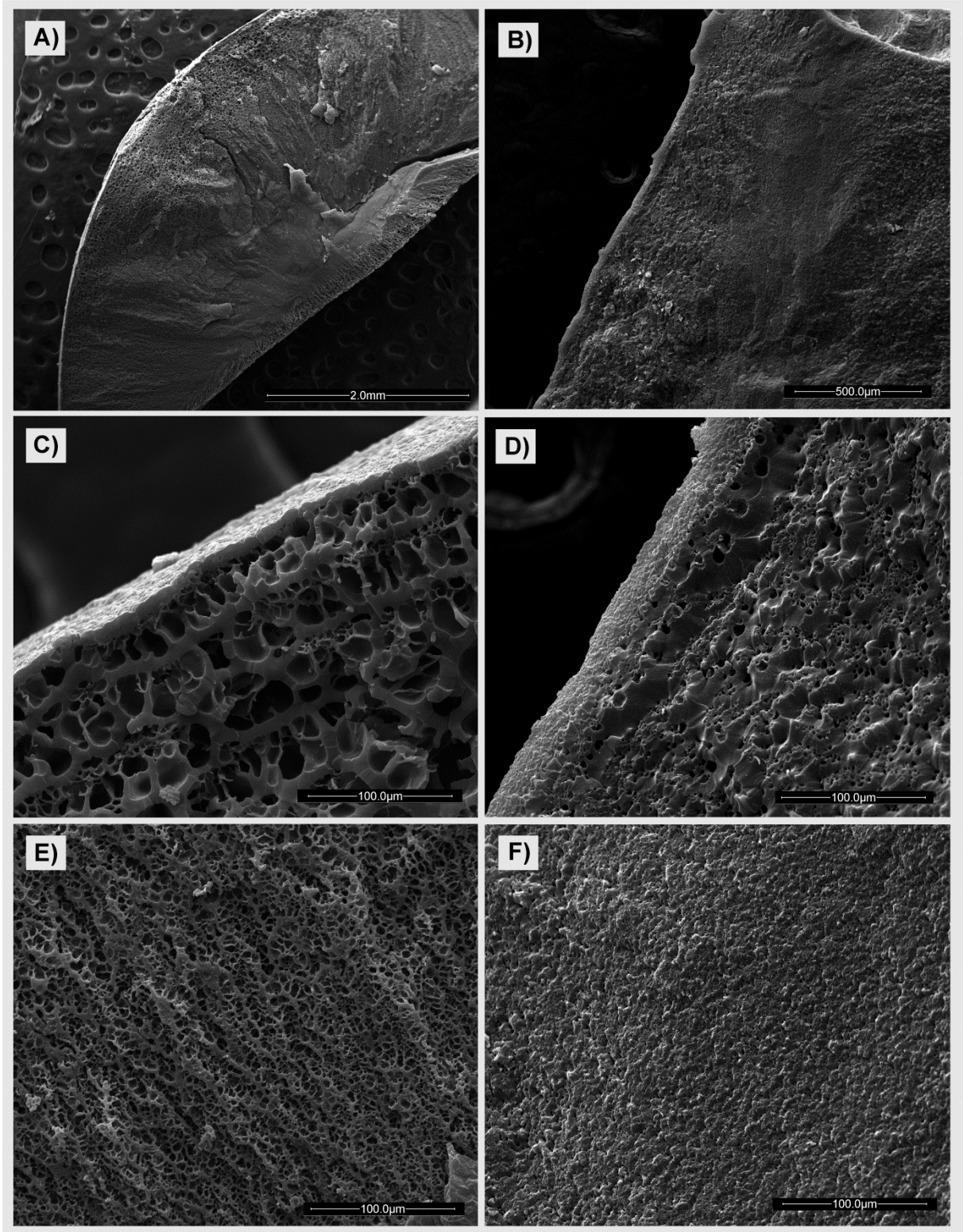


**Figura 16.** (MEV) Microscopias do ovo cozido antes da salga da superfície no ponto Y+ (A e C) e no ponto Y- (B, D). Escala bar: 100,0  $\mu\text{m}$  (800 $\times$ ) e 20,0  $\mu\text{m}$  (3000 $\times$ ).

A extremidade Y- possui um perfil mais semelhante ao da Figura 15 (lateral do ovo) apresentando filamentos de proteínas, porém menos organizados. A extremidade Y+ possui uma morfologia totalmente distinta da superfície dos demais eixos, o perfil de filamentos não pode ser observado aqui. O que se observa é a formação de camadas como se fossem “placas” umas sobre as outras. A rugosidade facilita a formação do filme até certo ponto, desde que possua certa ordenação. Uma superfície com muita irregularidade pode prejudicar a formação do filme podendo nem ao menos chegar a ser formado ou formar com espessura menor em relação a outras áreas. Essa pode ser uma das justificativas pela qual a difusão nas extremidades  $Y_{\pm}$

acontece mais rapidamente frente às demais, sendo que entre elas a extremidade Y+, por ter a superfície menos favorável à formação do filme, é onde a difusão acontece mais rapidamente. Como não foi possível considerar as imagens para o ovo após a salga ainda não podemos afirmar como a entrada dos sais pode modificar a superfície nestes pontos.

Também foram realizadas microscopias das fraturas próximas as regiões dos pontos Y+ e Y- e também próximas à superfície do plano xz. Importante ressaltar que na prática não há como distinguir qual seria o eixo Z e o X por isso não há imagens das superfícies de ambos.



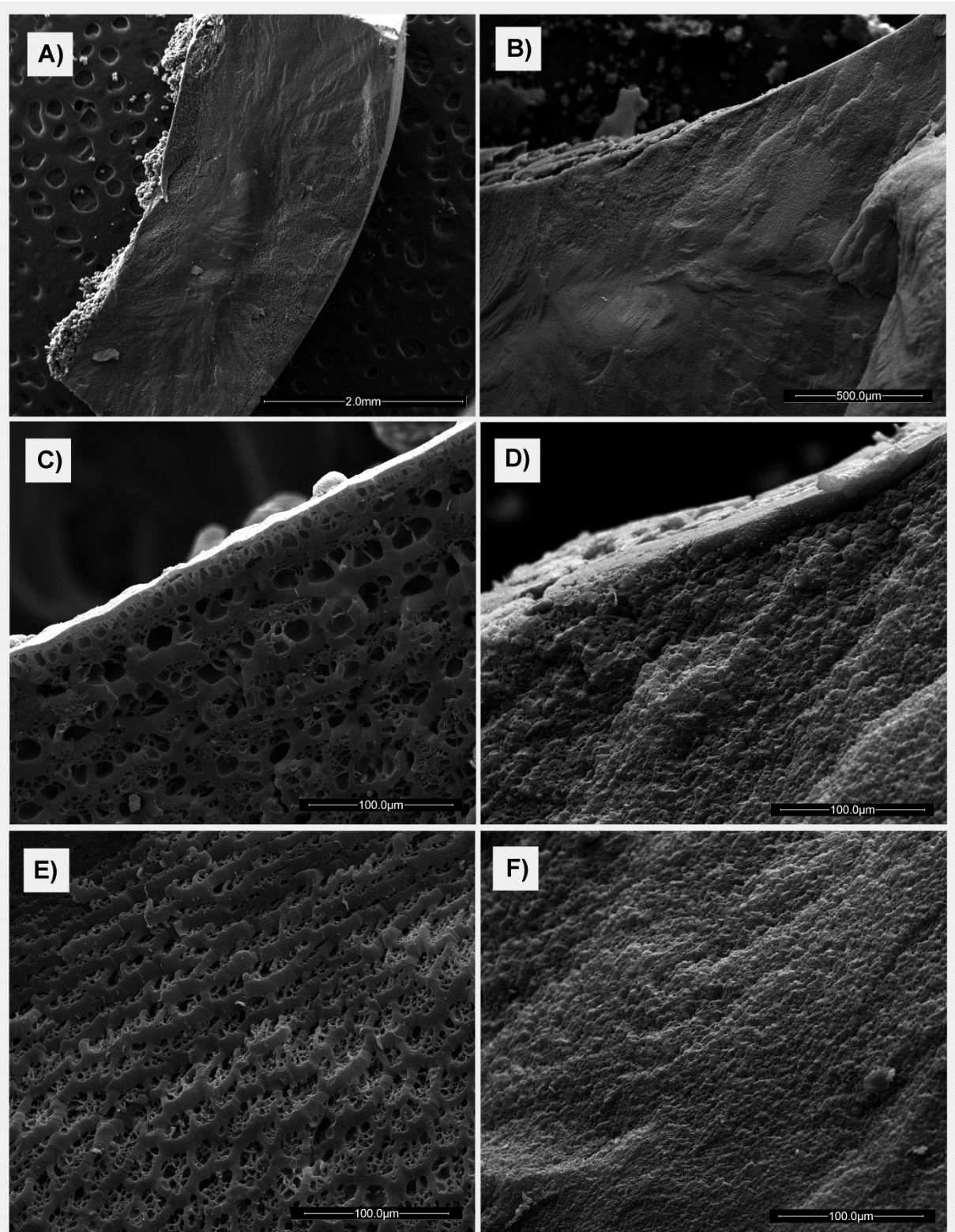
**Figura 17.** (MEV) Microscopias da fratura do ovo cozido próximo ao ponto Y+ antes da salga (A, C e E) e após imersão de 200 h em salmoura (B, D e F). Escala bar: 2,0 mm (56×), 500,0 μm (140×) e 100,0 μm (800×).

De acordo com a Figura 17A a matriz analisada é muito porosa e possui poros de tamanhos distintos. Existe uma região de poros maiores, Figura 17C, situados próximo à superfície do ovo e uma região de poros menores, Figura 17D localizados mais no interior. Os diferentes tamanhos de poros podem ser justificados pelo próprio processo de cozimento, pois, as velocidades de cozimento na superfície e no interior do ovo são diferentes devido ao gradiente de transferência de calor.

De acordo com a Figura 15 foi discutido que a entrada de sal modificava a superfície do bioossólido, de acordo com as micrografias da Figura 17 este efeito fica ainda mais evidente. Quando comparamos as imagens do ovo antes e depois da salga vemos a diminuição drástica do tamanho dos poros. Ainda é possível verificar dois tamanhos de poros após a salga, entretanto com a evolução da difusão os sais vão ocupando os poros, conferindo ao bioossólido uma estrutura mais densa.

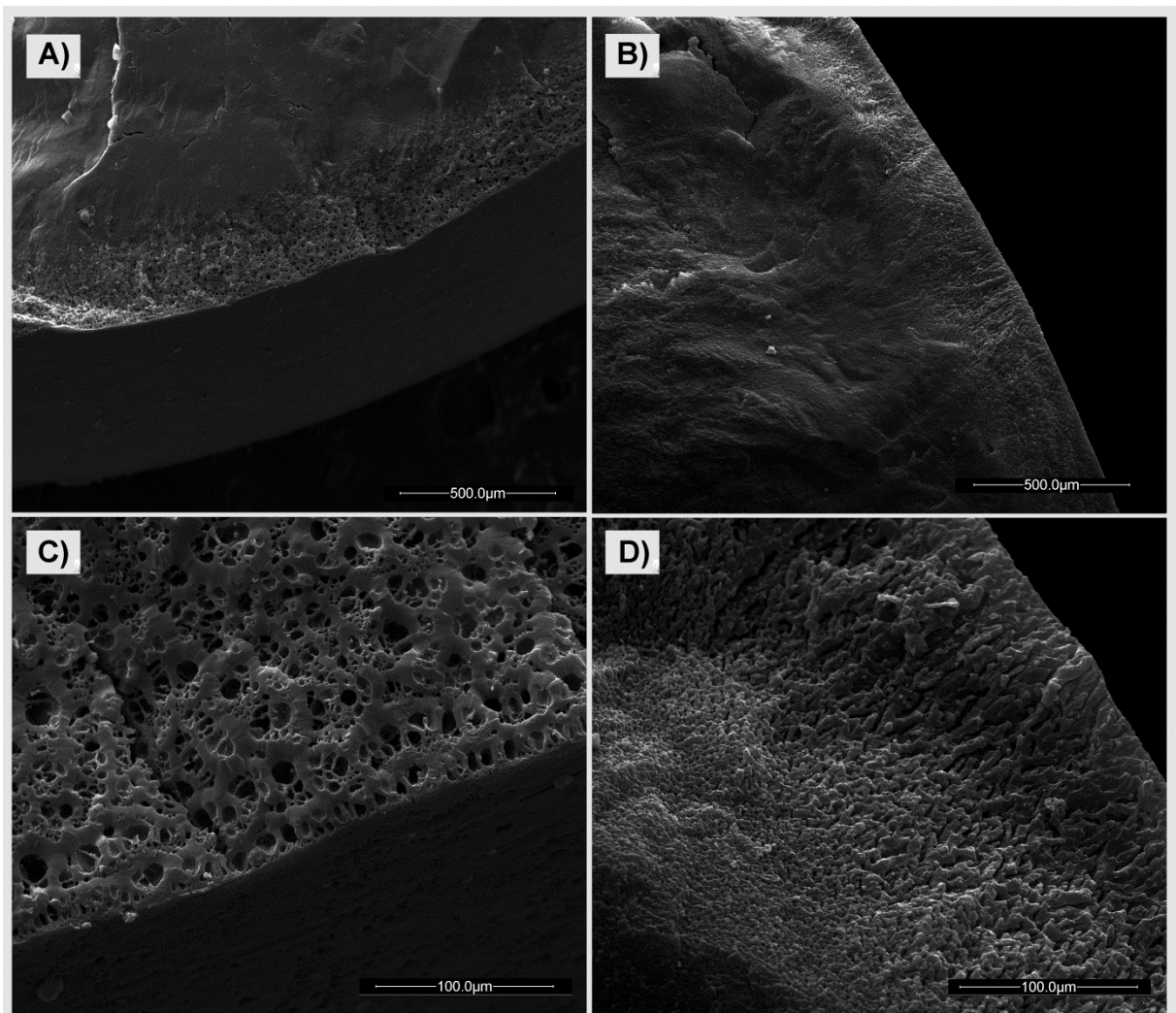
Este comportamento justifica o porquê do tempo gasto para alcançar o equilíbrio foi muito maior para o  $K^+$ . Ao longo da difusão os poros mais externos ficam cada vez menores, menos água está presente dentro do bioossólido e a camada de hidratação dos íons conseqüentemente diminui. Assim o fato do  $K^+$  não hidratado possuir um raio maior que o do  $Na^+$  começa a ser um fator importante, pois isso dificulta sua entrada no bioossólido.

A Figura 18 mostra as micrografias da fratura da lateral do ovo, o mesmo padrão quanto ao tamanho de poros pode ser observado aqui.



**Figura 18.** (MEV) Microscopias da fratura do ovo cozido antes da salga (A, C e E) e após imersão de 200 h em salmoura (B, D e F) próximo a superfície do plano xz. Escala bar: 2,0 mm (56×), 500,0 μm (140×) e 100,0 μm (800×).

As imagens a direita sugerem que nessa área houve alteração por lamina cortante, mas ainda assim é possível verificar o padrão de duas áreas distintas de poros, os maiores próximo a superfície externa e os menores no interior. Entretanto apesar de não termos quantificado os tamanhos dos poros, fazendo uma análise visual nas mesmas aproximações vemos que os tamanhos dos poros são menores em comparação aos da Figura 17. Com poros menores é esperado que a difusão aconteça de maneira mais lentamente nesta região. O mesmo padrão da comparação das micrografias de antes e após a salga da Figura 16 também é identificado na Figura 18.



**Figura 19.** (MEV) Microscopias da fratura do ovo cozido antes da salga (A e C) e após imersão de 200 h em salmoura (B e D) próximo a superfície do ponto Y-. Escala bar: 500,0  $\mu\text{m}$  (140 $\times$ ) e 100,0  $\mu\text{m}$  (800 $\times$ ).

A Figura 19 mantém o mesmo comportamento das Figuras 17 e 18,

porém aqui não foi possível mostrar as micrografias ampliadas da região com poros menores pela baixa qualidade das imagens obtidas. Nota-se uma diferença em relação às imagens anteriores no que diz respeito aos poros após a salga pois, os sais não só ocuparam os espaços dos poros, mas também se aglomeraram formando uma fase tipicamente de substância inorgânica. A extremidade mais a direita da Figura 19D sugere imagens de compostos puramente inorgânicos, com faces mais retas e descontínuas. Ainda é preciso maiores investigações para afirmar o que realmente está acontecendo neste caso.

De uma forma geral ainda se faz necessário uma maior análise quanto à morfologia e sua modificação após a salga, que permitam a quantificação do tamanho dos poros e de suas extensões ao longo do biossólido.

## 5 CONCLUSÃO

O processo de difusão é dificultado devido a influência do filme formado na interface bio-sólido/solução que varia de acordo com o tipo de sistema empregado e com geometria do bio-sólido.

### 5.1 COGUMELOS CHAMPIGNON

O filme interferiu de maneira mais acentuada na difusão, de ambos os íons, no sistema estático como esperado uma vez que perturbações dificultam a formação do mesmo. Através da agitação foi possível aumentar o valor do coeficiente do filme e, com ele, diminuir a resistência externa facilitando a entrada dos íons na superfície do cogumelo. Já a influência do filme entre os íons para o mesmo sistema foi maior a para o íon sódio. A simulação FEM aliada a ANN tipo SOM, mostraram a dependência da difusão dos sais com o filme formado e a geometria do cogumelo, em ambos os sistemas de salga utilizados. As análises microscópicas mostraram que o processo de salga por imersão causou pouca alteração nas propriedades morfológicas da superfície dos cogumelos em relação ao cogumelo apenas cozido. Entretanto a comparação entre as diferentes regiões analisadas, foi capaz de justificar os diferentes comportamentos de difusão indicados pelas RNA, bem como sugere que o filme seja formado de forma heterogênea e dependente da morfologia do bio-sólido.

### 5.2 OVOS DE CODORNA

A simulação MEF aliada a RNA do tipo MAO, se mostraram ferramentas eficientes para avaliar esse comportamento e provar que esse processo biofísico complexo e por muitas vezes desconsiderado, se forma de uma maneira heterogênea na superfície e tem influência no tempo de difusão. Isto indica que a difusividade não é constante e independente da posição do bio-sólido, condição esta assumida, em grande parte de simulações que envolvem a transferência de massa em alimentos, possibilitando uma melhora na produtividade e maior controle da qualidade de processo. As migrografias trouxeram evidências experimentais sobre uma difusão distinta em função da posição do bio-sólido, e que tanto a estrutura da

superfície quanto a do interior do bioossólido são responsáveis por este efeito. Fica evidente que a entrada do sais modifica a estrutura da matriz e que essa modificação pode influenciar nos processos difusivos com o passar do tempo. A modificação da matriz também pode ocorrer de forma diferente em diferentes regiões do bioossólido.

## REFERÊNCIAS

- ADIN, H. e DENIZ, M.E. Investigation of the effect of different variables on strength of adhesive joints. **Materialwiss. Werkstofftech**, v.45, p.869-878, 2014.
- ALBARRACÍN, W., SÁNCHEZ, I. C., GRAU, R., BARAT, J. M. Salt in food processing; usage and reduction: a review. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, p. 1329-1336, 2011.
- ANGILELLI, K.G., ORIVES, J.R., SILVA, H.C., COPPO, R.L., MOREIRA, I. e BORSATO, D. Multicomponent diffusion during osmotic dehydration process in melon pieces: influence of film coefficient. **Journal Food Process Preservation**, v.39, p.329-337, 2015.
- BADEA, R., BIJLSMAA, L., MILLERB, T. H., BARRONB, L. P., SANCHOA, J. V., HERNÁNDEZA, F. Suspect screening of large numbers of emerging contaminants in environmental waters using artificial neural networks for chromatographic retention time prediction and high resolution mass spectrometry data analysis. **Science of The Total Environment**, v.538, p.934–941, 2015.
- BAKALIS, S., KYRITSI, A., KARATHANOS, V.T. AND YANNIOTIS, S. Modeling of rice hydration using finite elements. **Journal of Food Engineering**, v.94, p.321-325, 2009.
- BIDLAS, E. e LAMBERT, J. W. Comparing the antimicrobial effectiveness of NaCl and KCl with a view to salt/sodium replacement. **International Journal of Food Microbiology**, v.124, p.98-102, 2008.
- BOGER, Z. Selection of quasi-optimal inputs in chemometrics modeling by artificial neural network analysis. **Analytica Chimica Acta**, v.490, p.31-40, 2003.
- BONA, E., CARNEIRO, R.L., BORSATO, D., SILVA, R.S.S.F., FIDELIS, D.A.S. and SILVA, L.H.M. Simulation of NaCl and KCl mass transfer during salting of prato cheese in brine with agitation: A numerical solution. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.24, p.337-349, 2007.
- BONA, E. Integração de redes neurais artificiais ao nariz eletrônico avaliação aromática de café solúvel. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina. 2008.
- BONA, E., SILVA, R. S. S. F., BORSATO, D., BASSOLI, D. G. Self-organizing maps as a chemometric toll for aromatic pattern recognition of soluble coffee. **ACTA Scientiarum Technology**, v.34, n.1, p.111-119, 2012.
- BORDIN, M.S.P; CREMASCO, H.S. GALVAN, D. Mathematical modeling of multicomponent NaCl and KCl diffusion process during the salting of pre-cooked Champignon mushrooms. **Food Chemistry**, v.1, p. 1-7, 2018.
- BORSATO, D., MOREIRA, I., NÓBREGA, M. M., MOREIRA, M. B., SILVA, R. S. S. F., & BONA, E. Modeling and simulation of osmotic dehydration in pineapple chunks using the finite element method. **Química Nova**, v.32, p.2109-2113, 2009.

BORSATO, D., MOREIRA, M.B., MOREIRA, I., PINA, M.V.R., SILVA, R.S.S.F. and BONA, E. Saline distribution during multicomponent salting in pre-cooked quail eggs. **Food Science and Technology**, v.32, p.281-288, 2012.

BRAGA, A. P.; CARVALHO, A. C. P. L. F. e LUDERMIR, T. B. **Redes Neurais Artificiais: Teoria e Aplicações**. Rio de Janeiro: LTC, 2000, 262p.

CARLEO, G., TROYER, M. Solving the quantum many-body problem with artificial neural networks. **Science**, v.355, 2017.

CHIRALT, A., FITO, P., BARAT, J.M., ANDRÉS, A., GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C., ESCRICHE I. AND CAMACHO, M.M. Use of vacuum impregnation in food salting process. **Journal of Food Engineering**, v.49, p.141-151, 2001.

CHOUDHARY, D.K. First preliminary report on isolation and characterization of novel *Acinetobacter* ssp. In casing solil used for cultivation of button mushroom, *Agaricus bisporus* (Lange) Imbach. **International Journal of Microbiology**, p.6, 2011.

CORNEY D. Food bytes: intelligent systems in food industry. **British Food Journal**, v.104, n.10, p.787-805, 2002.

COULSON, J.M., RICHARDSON, J.F. **Chemical Engineering**, 2ed. Pergamon Press, London ,1965.

CRANK,J. **The Mathematics of Diffusion**. 2ed. Oxford University Press, London, 1975.

CREMASCO, H., BORSATO, D., ANGILELLI, K.G., GALÃO, O.F., BONA, E. AND VALLE, M.E. Application of self-organising maps towards segmentation of soybean samples by determination of inorganic compounds content. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.96, p.306-310, 2016.

DEISINGH, A. K., STONE, D. C., THOMPSON, M. Applications of eletronic noses and tongues in food analysis. **International Journal of Food Science and Technology**, v.39, n. 6, p.587-604, 2004.

DOORENBOS, C. J., VERMEIJ, C. G. Danger of salt substitutes that contain potassium in patients with renal failure. **British Medical Journal**, v. 326, p. 35-36, 2003.

FLOURY, J., ROUAUD, O., LE POULLENNEC, M. AND FAMELART, M.-H. Reducing salt level in food: Part 2. Modelling salt diffusion in model cheese systems with regards to their composition. **LWT- Food Science and Technology**, v.42, p.1621-1628, 2009.

FONSECA, A.M., BISCAYA, J.L., AIRES DE SOUZA, J., LOBO, A. M. Geographical classification of crude oils by Kohonen self-organizing maps. **Analytica Chimica Acta**, v.556, n. 2, p. 374–382, jan. 2006.

FURLANI, R. P. Z., GODOY, H. T. Nutritional value of edible mushrooms. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, p.154-157, 2007.

GEANKOPLIS, C. J. **Mass Transport Phenomena**. Columbus: Ohio State Univ. Bookstores Edwards Brothers Inc., 1972. 495p.

GŁADKOWSKI, W., KIEŁBOWICZ, G., CHOJNACKA, A., BOBAK, Ł., SPYCHAJ, R., DOBRZAŃSKI, Z., TRZISZKA, T. AND WAWRZĘCZYK, C. The effect of feed supplementation with dietary sources of *n*-3 polyunsaturated fatty acids, flaxseed and algae *Schizochytrium* sp., on their incorporation into lipid fractions of Japanese quail eggs. **International Journal of Food Science & Technology**, v.49, p.1876-1885, 2014.

GOMES, C. A. O.; SILVA, F. T. Recomendações técnicas para o processamento de conservas de cogumelos comestíveis. Rio de Janeiro: **Embrapa Agroindústria de Alimentos**, 2000, 19p.

MEHMOODA, H., TRIPATH N.K. Cascading artificial neural networks optimized by genetic algorithms and integrated with global navigation satellite system to offer accurate ubiquitous positioning in urban environment. **Computers, Environment and Urban Systems**, v.37, p.35-44, 2013.

HASHIBA, H., GOCHO, H., KOMIYAMA, J. Dual mode diffusion and sorption of sodium chloride in pré-cooked egg white. **Food Science and Technology**, v.41, p.1978-1986, 2008.

HASHIBA, H., GOCHO, H., KOMIYAMA, J. Dual mode diffusion and sorption of sodium chloride in surimis under cooking conditions. **Journal of Food Engineering**, v.137, p.101-109, 2014.

HAYKIN, S. **Redes Neurais: Princípio e Práticas**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2001, 900p.

HE, F. J., MacGREGOR, G. A. Beneficial effects of potassium. **British Medical Journal**, v. 323, p. 497-503, 2001.

HERRON, K. L., FERNANDEZ, M. L. Are the current dietary guidelines regarding egg consumption appropriate? **Journal of Nutrition**, v.134, n.1, p.187-90, 2004.

HUNG, T. J. **Finite Element Analysis in Fluid Dynamics**. New York: McGraw-Hill, 1978, 378p.

JIANG, Y., NOH, S.K., KOO, I. Egg Phosphatidylcholine Decreases the Lymphatic Absorption of Cholesterol in Rats. **The Journal of Nutrition**, p. 2358-2363, 2001,

KOHONEN, T. **Self Organizing Maps**. Series in Information Sciences, vol. 30, 2 ed, Edition Springer – Verlag, Heidelberg, 1997.

KOLMAN, E.; MARGALIOT, M. Are artificial neural networks white boxes? **IEEE Transactions on neural networks**, v.16, n.4, p.844-852, 2005.

KOVÁCS, Z. L. **Redes Neurais Artificiais: Fundamentos e Aplicações**. São Paulo: Editora Acadêmica, 1996, 163p.

KOZARSKI, M., KLAUS, A., JAKOVLJEVIC. D., TODOROVIC. N., VUNDUK. J., PETROVIĆ, P., NIKSIC. M., VRVIC. M., GRIENSVEN, L. Review Antioxidants of Edible Mushrooms. **Molecules** , v.20, p.9489-19525, 2015.

KYOUNG, J. K., HYUNCHUL, A. Simultaneous optimization of artificial neural networks for financial forecasting. **Applied Intelligence**, v.36, p. 887 – 989, 2012.

LEE, J.D. **Concise Inorganic Chemistry**, 5ed. Chapman & Hall, London, 1996.

LIAO, S. Expert system methodologies and applications – a decade review from 1995 to 2004. **Expert Systems with Applications**, v.28, n.1, p.93-109, 2005.

LIMA, L.R. **Elementos de Engenharia Química**. Imprensa da Universidade do Paraná, Curitiba, 1961.

LEMES, M. R., PINO J., ARNALDO, D. A tabela periódica dos elementos químicos prevista por redes neurais artificiais de Kohonen. **Química Nova**, v. 31, n.5, p.1141-1144, 2008.

LYRA, P. R. M. Finite elements analysis of parabolic problems: combined influence of adaptive mesh refinement and automatic time step control. **Revista Brasileira Ciências Mecânicas**, Rio de Janeiro, v.5,n.2,p.172-198, 1993.

LOMBARDI, A.M. e ZARITZKI, N.E. Simultaneous diffusion of citric acid and ascorbic acid in prepeeled potatoes. **Journal of Food Process Engineering**. v. 19, n. 1, p. 27-48, 1993.

MANZI, P., GAMBELLI, L., MARCONI, S., VIVANTI, V. e PIZZOFERRATO, L.. Nutrients in Edible Mushrooms: an inter-species comparative study. **Food Chemistry**, v. 65, n. 4, p. 477-482, 1999.

MARINI, F.; MAGRÌ, A. L., BUCCI, R., MAGRÌ, A. D. Use of different artificial neural networks to resolve binary blends of mono cultivar Italian olive oils. **Analytica Chimica Acta**, v.599, n. 2, p.232-240, set. 2007.

MOURA, A.M.A., OLIVEIRA, N.T.E., THIEBAUT, J.T.L. AND MELO, T.V. Effect of storage temperature and type of package on the internal quality of eggs from japanese quails (*Coturnix japonica*). **Ciência e Agrotecnologia**, v.32, p.578-583, 2008.

MUNDADA, M., HATHAN, B.S. AND MASKE, S. Mass transfer kinetics during osmotic dehydration of Pomegranate Arils. **Journal of Food Science**, v.76, p.E31-E39, 2011.

MURAKAMI, A. E. e ARIKI, J. **Produção de Codornas Japonesas**. Finep-SP, 79p., 1998.

NETO, J. M. M. e MOITA, G. C. Uma Introdução à Análise Exploratória de Dados Multivariados. **Química Nova**, v.21, n.4, p.467-469, out.1998.

ONSAGER, L. Theories and problems of liquid diffusion. **Annals of the New York Academy of Science**, v. 46, 241-265, 1945.

- PITELLI, R. L. C. M., FERRAUDO, A. S., PITELLI, A. M. C. M., PITELLI, R. A., VELINE, E. D. Utilização de análise multivariada e redes neurais artificiais na determinação do comportamento de colonização de populações de macrófitas aquáticas no reservatório de Santana. **Planta Daninha**, v.27, n. 3, p.429-439, 2009.
- QURESHI, A. I.; SURI, M. F. K., K., AHMED, S. U., NASAR, A., DIVANI, A.F. KIRMANI, J.F. Regular egg consumption does not increase the risk of stroke and cardiovascular diseases. **Medical Science Monitor**, v.13, n.1, 2007.
- RAKOTONDRAMASY-RABESIAKA, L., HAVET, J. L., PORTE, C., FAUDUET, H. Estimation of effective diffusion and transfer rate during the protopine extraction process from *Fumaria officinalis* L. **Separation and Purification Technology**. v. 76, n. 2, p. 126-131, 2010.
- RAMAZZOTTI, L.C. S., CREMASCO. H., ROMAGNOLI, E. S., WALKOFF, A. R., BORSATO, D. Application Self-organizing Map Type in a Study of the Profile of Gasoline C Commercialized in the Eastern and Northern Parana Regions. **Orbital**, v.17, p. 185-190, 2015.
- RAMYA, H.G. AND KUMAR, S. Transfer kinetics for osmotic dehydration of oyster mushrooms (*Pleurotus sajor-caju*) in salt-sugar solution. **Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section B**, p.517-525, 2015.
- REIS, F. S.; BARROS, L.; MARTINS, A.; FERREIRA, I. C. F. R. Chemical composition and nutritional value of the most widely appreciated cultivated mushrooms: An inter-species comparative study. **Food and Chemical Toxicology**, v. 50, p. 191-197, 2012.
- SÁNCHEZ, C. Cultivation of *Pleurotus ostrestus* and other edible mushroom. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.85. n.5, p1321-1337, 2010.
- SANTAPAOLA, J., MALDONADO, S. AND MEDINA, J.L.. NaCl diffusion kinetics in dry salting of goat cheese. **Journal of Food Engineering**, v.118, 172-177, 2013.
- SCHWARTZBERG, H. G., CHAO, R. Y. Solute diffusivities in leaching process. **Food Technology**, v. 36, n. 2, p. 73, 1982.
- SGARBIERI, V.C. **Proteínas em Alimentos Proteicos: Propriedades, Degradações, Modificações**. Livraria Varela, São Paulo, 1996.
- SHRIVER, D.F., ATKINS, P.W., OVERTON, T.L., ROURKE, J.P., WELLER, M.T. AND ARMSTRONG, F.A. **Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry**, 4 ed. Oxford University Press, Oxford, 2006.
- SILVA, J.V.C., PEIXOTO, P.D.S., LORTAL, S., FLOURY, J. Transport phenomena in a model cheese: The influence of the charge and shape of solutes on diffusion. **Journal of Dairy Science**, v.96, p.6186-6198, 2013.
- SPACINO, K., CREMASCO, H., ANGILELLI, K. G., SILVA, E. T., MOREIRA, I., MESQUITA, M., BORSATO, D. Using Self-organizing Maps as a Chemometric Tool for Alcohol Classification by Distillery. **International Journal of Environment and Bioenergy**, v.8, p. 1-11, 2013.

THIBAudeau, E., ROY, D. AND ST-GELAIS, D. Production of brine-salted Mozzarella cheese with different ratios of NaCl/KCl. **Journal of Dairy Science**, v.40, p. 54 – 61, 2015.

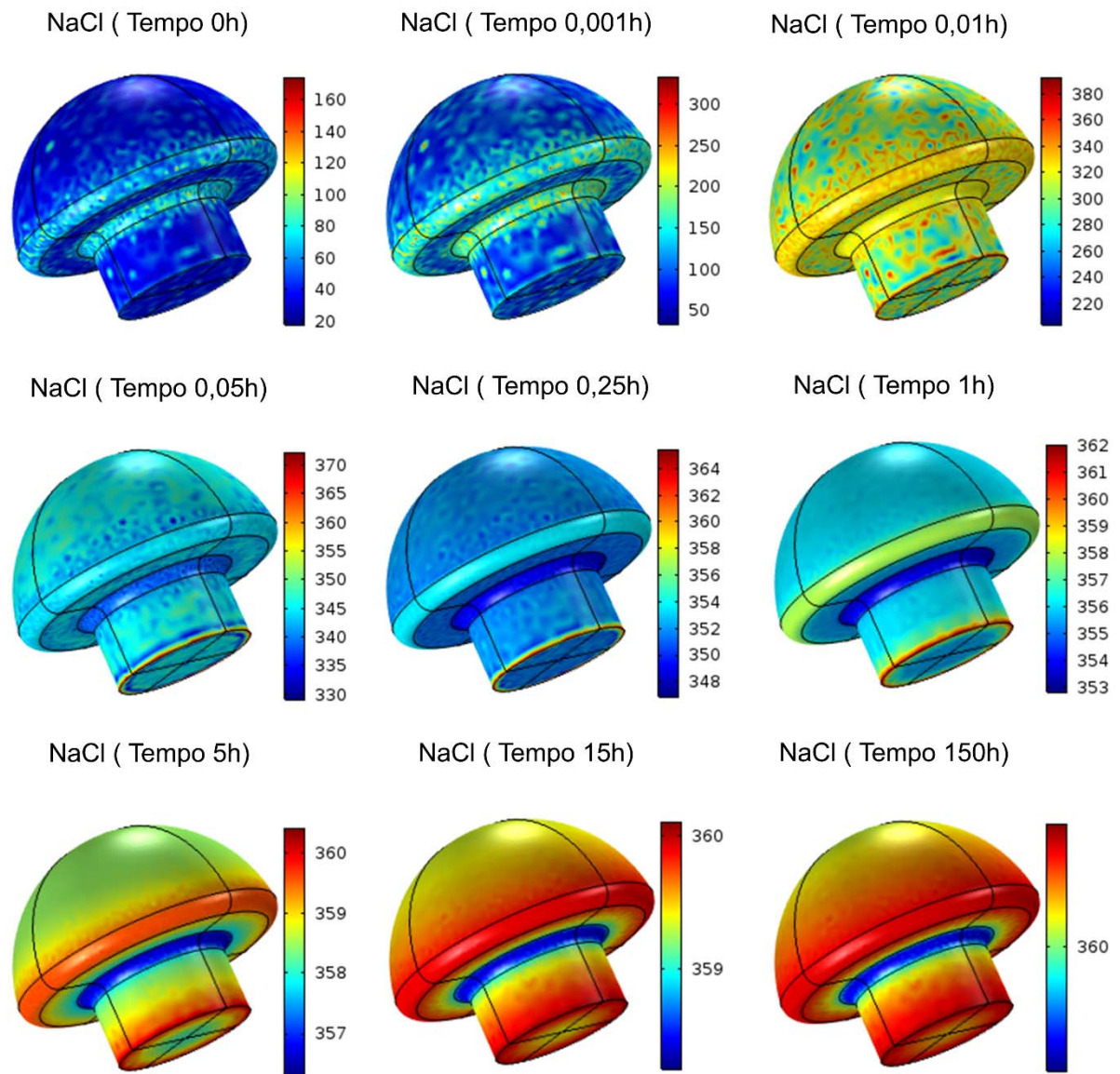
WANG, X., GAO, Z., XIAO, H., WANG, Y., BAI, J. Enhanced mass transfer of osmotic dehydration and changes in microstructure of pickled salted egg under pulsed pressure. **Journal of Food Engineering**, v.117, p.141-150, 2013.

WELTI-CHANES, J., VERGARA-BALDERAS, F., BERMÚDEZ-AGUIRRE, D. Transport phenomena in food engineering: basic concepts and advances. **Journal of Food Engineering**, v.67, p.113-128, 2005.

ZAMBRA, C., ROMERO, J., PINO, L., SAAVEDRA, A. AND SANCHEZ, J. Concentration of cranberry juice by osmotic distillation process. **Journal of Food Engineering**, v.144, p.58-65, 2015.

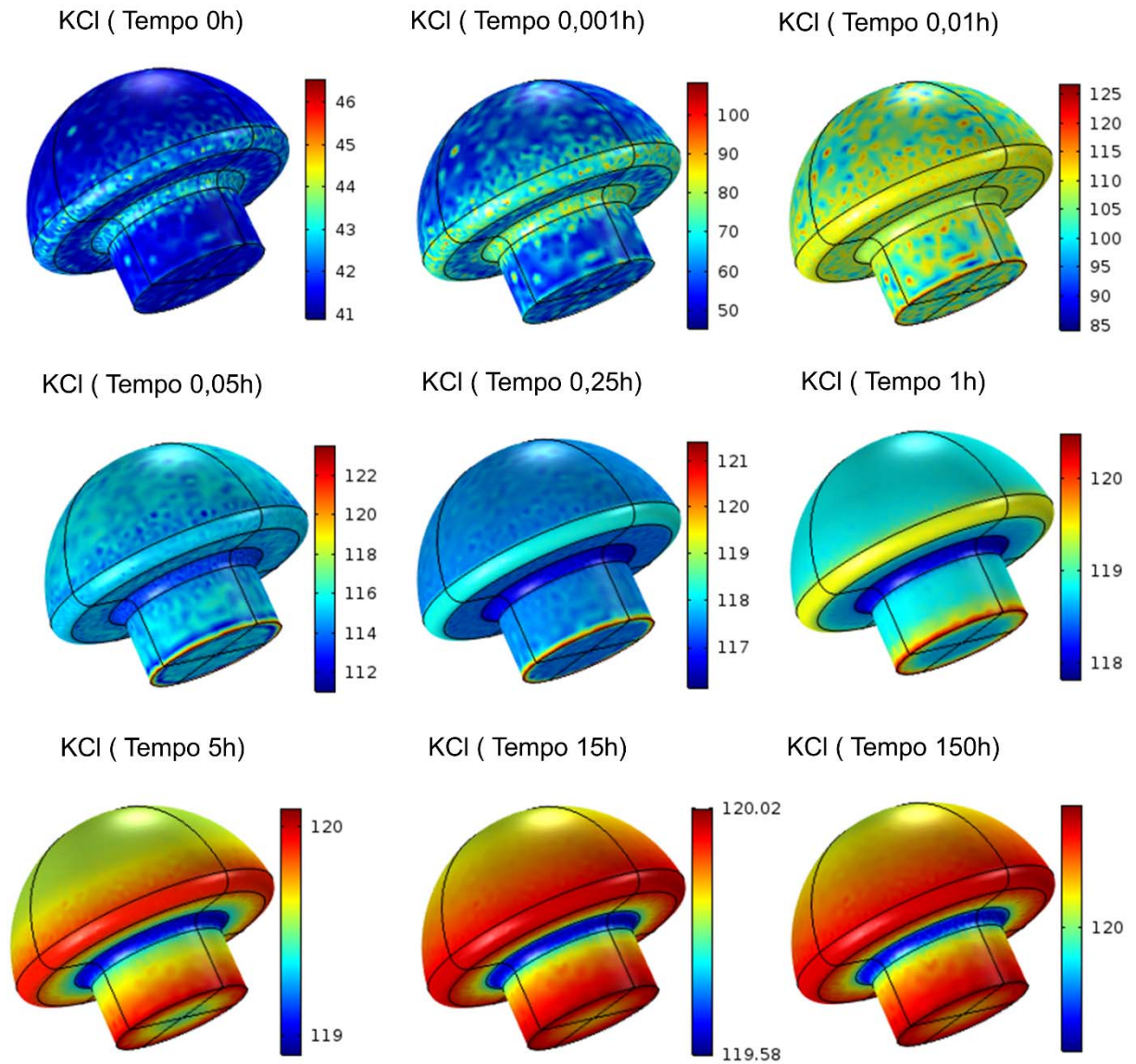
## **ANEXOS**

## ANEXO I



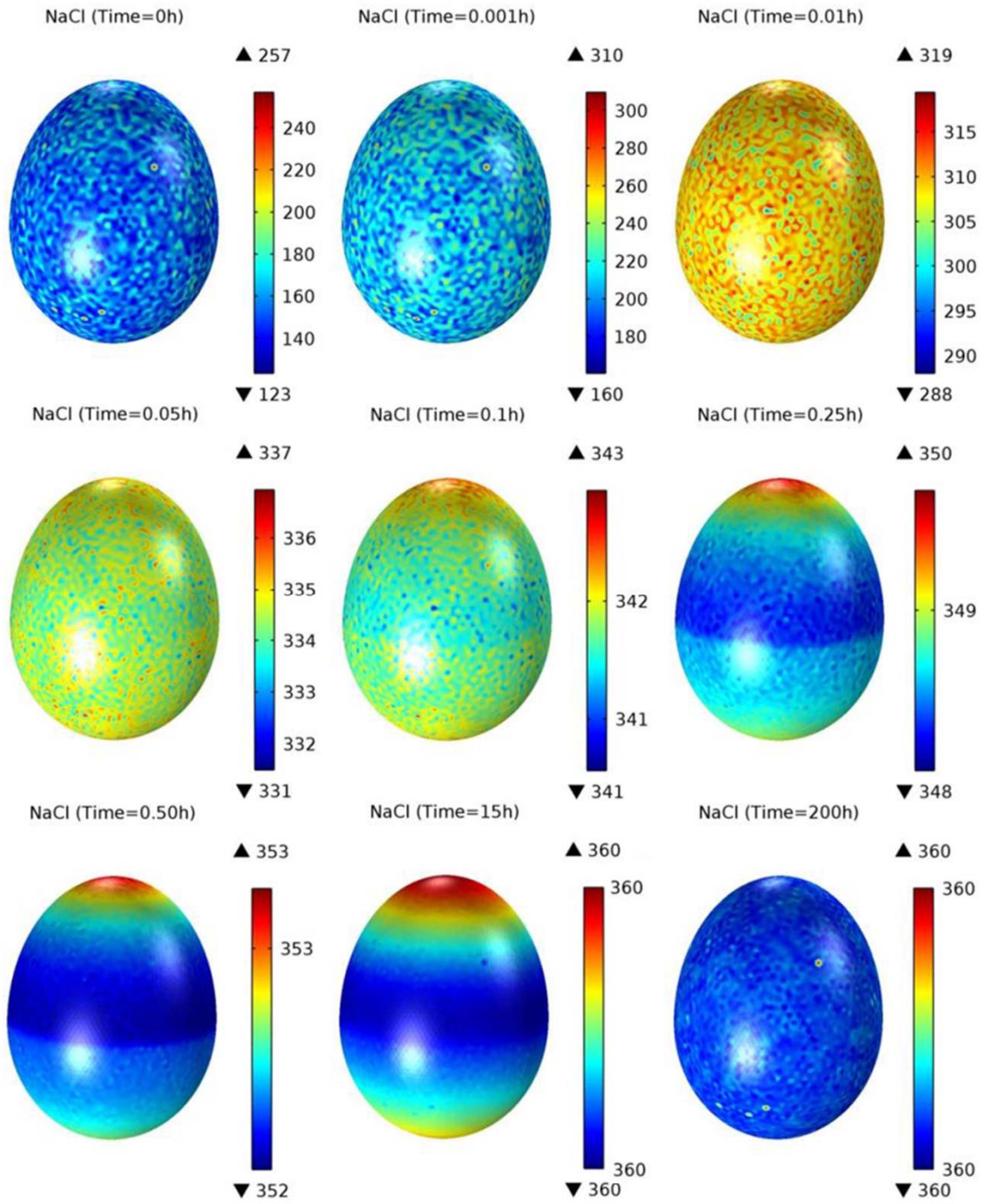
**Figura I.** Distribuição 3D de concentração de  $\text{Na}^+$  (mol/m<sup>3</sup>) na superfície do cogumelo para o **sistema agitado** em diferentes intervalos de tempo

## ANEXO II



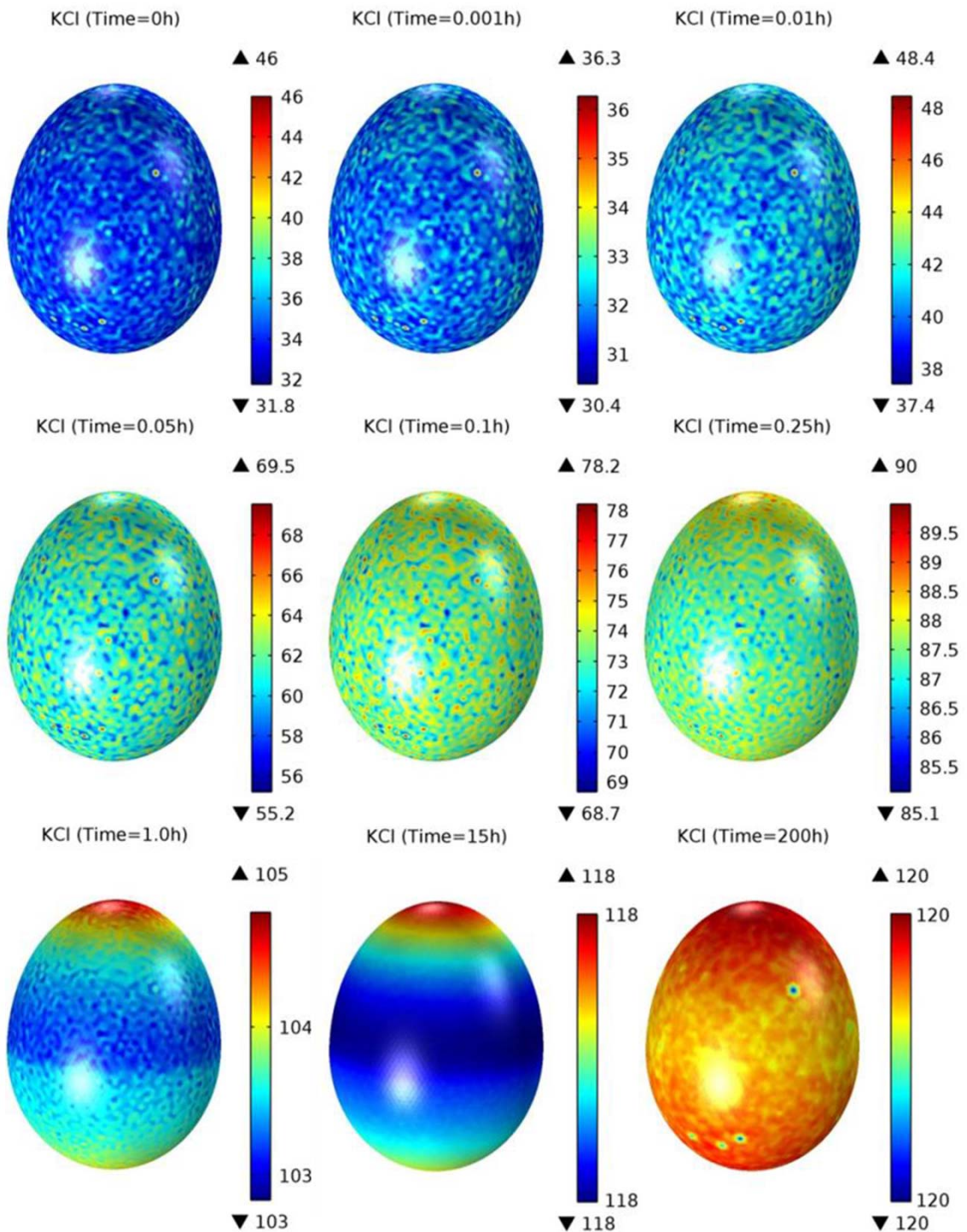
**Figura II.** Distribuição 3D de concentração de  $K^+$  ( $\text{mol/m}^3$ ) na superfície do cogumelo para o **sistema agitado** em diferentes intervalos de tempo.

## ANEXO III



**Figura III.** Distribuição 3D de concentração de  $\text{Na}^+$  (mol/m<sup>3</sup>) na superfície do bio-sólido para o sistema agitado em diferentes intervalos de tempo.

## ANEXO IV



**Figura IV.** Distribuição 3D de concentração de  $K^+$  (mol/m<sup>3</sup>) na superfície do bio-sólido para o sistema estático em diferentes intervalos de tempo.