



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARCO AURÉLIO JEANEGITZ CLEMENTE

**DIFUSÃO DE NaCl E KCl EM QUEIJO MUSSARELA E
PRATO E SUA MODELAGEM MATEMÁTICA**

Londrina
2020

MARCO AURÉLIO JEANEGITZ CLEMENTE

**DIFUSÃO DE NaCl E KCl EM QUEIJO MUSSARELA E
PRATO E SUA MODELAGEM MATEMÁTICA**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Dionisio Borsato

Londrina
2020

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

Clemente, Marco Aurélio Jeanegitz.

Difusão de NaCl e KCl em queijo Mussarela e Prato e sua modelagem matemática / Marco Aurélio Jeanegitz Clemente. - Londrina, 2020.
58 f.

Orientador: Dionísio Borsato.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.
Inclui bibliografia.

1. Difusão - Tese. 2. modelagem matemática - Tese. 3. queijo mussarela e prato - Tese. 4. otimização simplex - Tese. I. Borsato, Dionísio. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

MARCO AURÉLIO JEANEGITZ CLEMENTE

**DIFUSÃO DE NaCl E KCl EM QUEIJO MUSSARELA E PRATO E
SUA MODELAGEM MATEMÁTICA**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Karina Benassi Angilelli
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 28 de fevereiro de 2020.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Dionísio Borsato pela ajuda, apoio e conselhos na realização deste trabalho de mestrado.

Aos professores do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina pelos conhecimentos passados

A Universidade Estadual de Londrina pelos laboratórios, equipamentos.

A minha família e namorada Bruna pelo apoio afetivo e constante para a conclusão deste trabalho. Eu amo vocês.

Aos amigos de laboratório pela grande ajuda na realização deste projeto, e a todos que ajudaram de alguma forma.

A Deus pelo equilíbrio emocional e sentido para que eu pudesse concluir este projeto.

CLEMENTE, Marco Aurélio Jeanegitz. **Difusão de NaCl e KCl em queijo Mussarela e Prato e sua modelagem matemática**. 2020. 56 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

RESUMO

O cloreto de sódio é utilizado no processo da salga do queijo, pois promove mudanças sensoriais além de preservar o alimento, mas em excesso causa problemas de hipertensão. Por esta razão ele tem sido substituído parcialmente por cloreto de potássio, para não afetar as características sensoriais. No presente trabalho os queijos Mussarela e Prato foram submetidos à difusão conjunta do NaCl e KCl por imersão em salmoura estática e com agitação. A difusão foi modelada utilizando a segunda lei de Fick e simulada pelo método de elementos finitos. Os coeficientes principais, cruzados e a relação entre o coeficiente de transferência de massa e a condutividade de massa foram determinados por meio da otimização simplex, minimizando os erros percentuais entre as concentrações experimentais e simuladas, obtendo-se 3,79% para o NaCl e 5,66% de KCl em salmoura estática. Em salmoura com agitação, os erros foram de 5,40% e 6,01% para NaCl e KCl, respectivamente. Os coeficientes principais resultantes foram de $1,1207 \times 10^{-9} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$ para NaCl e $0,91 \times 10^{-9} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$ de KCl. Para o queijo Prato os erros percentuais foram de 6,20% para o NaCl e 5,68% de KCl em salmoura estática e 4,64% e 4,02% para sistema dinâmico. Os coeficientes de difusão principais foram de $0,50 \times 10^{-9} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$ para o NaCl e $0,30 \times 10^{-9} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$ para o KCl.

Palavras-chave: Método dos elementos finitos. Difusão multicomponente. Simplex. Queijo mussarela. Transferência de massa.

CLEMENTE, Marco Aurélio Jeanegitz. **Diffusion of NaCl and KCl in Mozzarella and Prato cheese and their mathematical modeling.** 2020. 56 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

ABSTRACT

Sodium chloride is used in the cheese salting process because it promotes sensory changes besides preserving the food, but in excess causes hypertension problems. For this reason, sodium chloride has been replaced by potassium chloride, so as not to affect sensory characteristics. In the present work the mozzarella and prato cheeses were subjected to a multicomponent diffusion of NaCl and KCl by immersion in static brine and with agitation. The diffusion was modeled using Fick's second law and simulated by the finite element method. The principal and cross-coefficients, and the relation between mass transfer coefficient and the mass conductivity were determined by simplex optimization minimizing the percentage errors between experimental and simulated concentrations, obtaining 3.79% for NaCl and 5.66% KCl in static brine. In brine with agitation of errors, 5.40% and 6.01% were found for NaCl and KCl, respectively. The main coefficients used were $1,1207 \times 10^{-9}$ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) for NaCl and 0.91×10^{-9} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) for KCl. For Prato cheese the percentage errors were 6.20% for NaCl and 5.68% KCl in static brine and 4.64% and 4.02% for dynamic system. The main diffusion coefficients were 0.50×10^{-9} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) for NaCl and 0.30×10^{-9} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) for KCl.

Keywords: Finite element method. Multicomponent diffusion. Simplex Mozzarella Cheese. Mass transference.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------------|---|----|
| Figura 1 | Elemento finito com 10 nós | 16 |
| Figura 2 | Dimensões médias do queijo Mussarela utilizado na simulação, convenção adotada para o eixo imaginário e a malha tetraédrica gerada pelo software COMSOL Multiphysics® | 29 |
| Figura 3 | Convergência dos valores dos erros percentuais do NaCl (a) e KCl (b) durante a otimização simplex para o queijo Mussarela..... | 30 |
| Figura 4 | Convergência dos valores dos coeficientes principais D11, D22, cruzados D12, D21 e $hm/\lambda m$ durante a otimização simplex para o queijo Mussarela | 31 |
| Figura 5 | Perfil da distribuição das concentrações experimentais e simuladas durante 39 h de difusão dos sais NaCl e KCl em amostras de queijo Mussarela, ao longo do eixo Z, na salmoura estática (a) e dinâmica (b). Os dados experimentais do NaCl são representados por(▲) e do KCl (■) e os dados simulados por (—) NaCl e (...) KCl | 35 |
| Figura 6 | Perfil de distribuição das concentrações simuladas de NaCl e KCl após 39 horas de salga ao longo do eixo Z da amostra de queijo Mussarela para salmoura estática e agitada. | 36 |
| Figura 7 | Distribuição das concentrações de NaCl e KCl na amostra de queijo Mussarela durante o processo de difusão em salmoura estática (Figuras a, b) e dinâmica (Figuras c, d) após 10,5 horas. | 37 |
| Figura 8 | Dimensões médias do queijo Prato utilizado na simulação, convenção adotada para o eixo imaginário e a malha tetraédrica gerada pelo software COMSOL Multiphysics® | 38 |
| Figura 9 | Convergência dos valores dos erros percentuais do NaCl e KCl durante a otimização simplex para o queijo Prato..... | 39 |
| Figura 10 | Convergência dos valores dos coeficientes principais D11, D22, cruzados D12, D21 e $hm/\lambda m$ durante a otimização simplex para o queijo Prato | 40 |
| Figura 11 | Perfil da distribuição das concentrações experimentais e simuladas durante 45 h de difusão dos sais NaCl e KCl em amostras de queijo Prato, ao longo do eixo Z, na salmoura estática (a) e dinâmica (b). Os dados experimentais do KCl são representados por(▲) e do NaCl (■) e os dados simulados por (—) NaCl e (...) KCl..... | 43 |
| Figura 12 | Perfil de distribuição das concentrações simuladas de NaCl e KCl após 45 horas de salga ao longo do eixo Z da amostra de queijo Prato para salmoura estática e agitada. | 44 |
| Figura 13 | Distribuição das concentrações de NaCl e KCl na amostra de queijo Prato durante o processo de difusão em salmoura estática (Figuras a, b) e dinâmica (Figuras c, d) após 10,5 horas. | 46 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-----------------|--|
| Tabela 1 | Limite inferior e superior dos coeficientes de difusão principal, cruzado e h_m/λ_m utilizados na otimização simplex para análise do queijo Mussarela27 |
| Tabela 2 | Limite inferior e superior dos coeficientes de difusão principal, cruzado e h_m/λ_m utilizados na otimização simplex para análise do queijo Prato27 |
| Tabela 3 | Coeficientes de difusão principais e cruzados, número de Biot e coeficiente de transferência de massa do experimento de difusão sem agitação para o queijo Mussarela31 |
| Tabela 4 | Análise centesimal do queijo Mussarela antes do processo de difusão na salmoura33 |
| Tabela 5 | Coeficientes de difusão principais e cruzados, número de Biot e coeficiente de transferência de massa durante salmoura agitada para o queijo Mussarela34 |
| Tabela 6 | Parâmetros obtidos por otimização simplex durante os processos de difusão do cloreto de sódio e de potássio na salga estática e dinâmica41 |
| Tabela 7 | Análise centesimal do queijo Prato antes do processo de difusão na salmoura42 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------------------------|---|
| (MEF) | Método dos Elementos Finitos |
| C_1, C_2 | Respectivas concentrações dos solutos NaCl e KCl |
| Ω | Domínio |
| $(R^3) x, y, z$ | Coordenadas |
| t | Tempo |
| D_{ii} | Coeficientes de difusão principais |
| D_{ij} | Coeficientes de difusão cruzados |
| ∇^2 | Operador laplaciano |
| $C_{1,0}$ e $C_{2,0}$ | Concentrações iniciais do NaCl e KCl |
| h_m ($m s^{-1}$) | Coeficiente de transferência de massa do soluto no filme formado ao redor do queijo |
| λ_m ($m^2 s^{-1}$) | Condutividade mássica |
| $\partial/\partial\eta$ | Operador da derivada normal |
| $C_{1,s}$; $C_{2,s}$ | Concentrações dos solutos NaCl e KCl presentes na salmoura em contato direto com o queijo mussarela |
| Bi | Número de Biot |
| $R_i(m)$ | Medida da semi distância do eixo-X |
| C_{exp} | Concentração experimental média |
| C_{calc} | Concentração média simulada pela solução numérica |
| N | Número de observações consideradas |
| n | Número de variáveis independentes |
| tds | Transport of Diluted Species |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 10 |
| 1.1 | QUEIJO MUSSARELA E PRATO | 11 |
| 1.2 | SALGA..... | 11 |
| 1.3 | DIFUSÃO | 13 |
| 1.4 | MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS | 15 |
| 1.5 | OTIMIZAÇÃO SIMPLEX..... | 17 |
| 1.6 | JUSTIFICATIVA..... | 19 |
| 2 | OBJETIVOS | 21 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 22 |
| 3.1 | PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS | 22 |
| 3.1.1 | Queijo Mussarela..... | 22 |
| 3.1.2 | Queijo Prato..... | 22 |
| 3.2 | PREPARAÇÃO DA SALMOURA | 22 |
| 3.3 | AMOSTRAGEM E DETERMINAÇÃO DA UMIDADE | 23 |
| 3.4 | COMPOSIÇÃO CENTESIMAL | 23 |
| 3.5 | DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓDIO E POTÁSSIO | 23 |
| 3.6 | MODELAGEM MATEMÁTICA..... | 24 |
| 3.7 | TESTE ESTATÍSTICO | 25 |
| 3.8 | AJUSTE DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO E H_M/Λ_M | 26 |
| 3.9 | PROGRAMA COMPUTACIONAL E SEU PROCESSAMENTO | 26 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 27 |
| 4.1 | ANÁLISE DO QUEIJO MUSSARELA..... | 28 |
| 4.2 | ANÁLISE DO QUEIJO PRATO..... | 38 |
| 5 | CONCLUSÕES | 47 |
| | REFERÊNCIAS | 48 |
| | APÊNDICES | 54 |
| | APÊNDICE A..... | 55 |

1 INTRODUÇÃO

Os queijos Mussarela e Prato estão entre os mais consumidos no Brasil, possuindo alto valor nutricional. Uma distribuição homogênea do NaCl por meio da salga por imersão é fundamental para a qualidade final destes produtos, além de preservar o alimento contra a proliferação bacteriana pela redução da atividade da água (BONA *et al.*, 2010; BONA *et al.*, 2006; GUINEE *et al.*, 2000; GOMEZ-SALAZAR *et al.*, 2015).

Dentre os alimentos da indústria de laticínios, o queijo representa uma alta parcela do consumo de cloreto de sódio, que quando ingerido em excesso, leva a problemas de saúde como o aumento da pressão arterial (RODRIGUES; ROSENTHAL; TIBURSKI, 2016; BORDIN *et al.*, 2019). Atualmente com o crescente interesse da sociedade em produtos com baixo teor de sódio, pesquisas são conduzidas no intuito de diminuir a quantidade deste sal nos alimentos. O cloreto de potássio tem sido utilizado mais frequentemente como um substituto parcial de até 30%, para que se preservem as características sensoriais, pois em maior porcentagem leva a um gosto amargo (HORITA *et al.*, 2014; RODRIGUES; ROSENTHAL; TIBURSKI, 2016; BORDIN *et al.*, 2019; BORSATO *et al.*, 2012).

A imersão dos queijos em salmoura com concentração de sal constante é um dos vários métodos de preservação de alimentos reduzindo o tempo de salga. Este processo consiste na transferência de íons para o interior do alimento por meio do gradiente de concentração entre a salmoura e o biossólido. (ALBARRACIN *et al.*, 2011; GUINEE *et al.*, 2004; BORDIN *et al.*, 2019).

A difusão de sais durante a salga pode ser descrita pela segunda lei de Fick sendo que neste processo de transferência de massa por imersão em salmoura, vários fatores influenciam na difusão. Necessita-se não apenas de dados experimentais, mas também algoritmos de otimização e testes estatísticos para que se possa encontrar os valores dos coeficientes de difusão principais, cruzados e relação entre o coeficiente de transferência de massa e a condutividade mássica. Estes coeficientes podem ser obtidos por simulação da difusão utilizando o método de elementos finitos associado à otimização simplex (ANGILELLI *et al.*, 2014; BORSATO *et al.*, 2012).

O simplex é um método sequencial de otimização de fácil implementação nos processos e rápido na busca do melhor resultado ou ótimo

(BONA *et al.*, 2000; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995). O método dos elementos finitos (MEF), muito utilizado em estudos de transferência de massa em alimentos, é um conjunto de técnicas que geram soluções numéricas a partir de equações diferenciais, objetivando simular sistemas em condições mais realistas (ANGILELLI *et al.*, 2014; BONA *et al.*, 2010).

Portanto o objetivo deste trabalho foi analisar e obter dados da difusão de espécies químicas inorgânicas, íons sódio e potássio, em queijo Prato e Mussarela a partir do MEF associado à otimização simplex. Discussão das consequências na transferência de massa para o interior do bio-sólido, a partir da difusão em salmoura estática e dinâmica, devido à formação de um filme na superfície dos queijos, e a consequente relação com o tempo de salga necessário para a estabilização dos sais no interior do alimento.

1.1 QUEIJO MUSSARELA E PRATO

O consumo anual de queijos no Brasil, em 2014 foi de 3,71 kg/*per capita* e para o ano de 2024 a perspectiva é que aumente para 4,08 kg/*per capita* devido ao crescimento da produção e populacional, sendo que em 2026 a produção brasileira de queijo deve chegar a 915,83 mil toneladas (CONAB, 2015,2017). A mussarela é um dos queijos mais consumidos no mundo, com origem na Itália e inicialmente sendo produzido por leite de búfala, mas nos dias atuais é utilizado também leite bovino. Possui característica de filamento inerente e é usada como ingrediente para pizza, lasanhas, entre outros, e no Brasil é o tipo de queijo com maior produção correspondendo a 28,4%. Já o queijo Prato representa o montante de 20% da produção de queijo no Brasil. O queijo é uma fonte de elementos essenciais como cálcio, fósforo, além de proteínas, gorduras, vitaminas e minerais. (PAZ *et al.*, 2017; JANA; MANDAL, 2011; MARINHEIRO *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2017).

1.2 SALGA

Devido ao fato de haver uma quantidade considerável de água contida no queijo Mussarela, entre 45 - 52 % de acordo com Jana e Mandal (2011) é utilizado o processo de salga para evitar proliferação bacteriana (GÓMEZ-SALAZAR

et al., 2015). Para o processo de salga utilizado em indústrias alimentícias são empregados agentes de preservação como cloreto de sódio, nitrito, nitrato, entre outros (GÓMEZ-SALAZAR *et al.*, 2015).

O sal NaCl é determinante em mudanças bioquímicas, de sabor e aroma no queijo (GUINEE, 2004), além de controlar e inibir o crescimento microbiano pois a atividade da água, uma medida qualitativa que indica a disponibilidade de água livre possibilitando reações, é diminuída pela entrada dos solutos (SCOTT, 1957). Dentre os tipos de salga do queijo estão a salga seca recobrando a massa diretamente com sal e a por imersão em solução saturada, que com o avanço industrial e pesquisas levaram a redução do tempo do processo. Portanto, a salga é um passo importante na fabricação de queijos, consistindo em sua imersão em salmoura, estática ou dinâmica, na qual o sal se espalha no sólido por mecanismos de difusão em massa (ALBARRACÍN *et al.*, 2011 ; GUINEE, 2004).

O sal cloreto de sódio é essencial para a manutenção da saúde, além de atuar na preservação de alimentos como carnes, peixes e queijos. Promove mudanças químicas e nutricionais, entre elas sabor, textura, capacidade de retenção de água do alimento, comportamento das proteínas e lipídios (ALBARRACÍN *et al.*, 2011; RODRIGUES; ROSENTHAL; TIBURSKI, 2016). De acordo com Horita *et al.* (2014), a dose diária recomendada de NaCl é de 5 g (2 g de sódio) para que se reduzam os riscos à saúde humana. Em excesso O NaCl leva a um aumento da pressão arterial, mas ainda não são conhecidos os mecanismos específicos pelos quais o NaCl ocasiona este malefício (BLAUSTEIN *et al.*, 2012).

Entre os laticínios, o queijo apresenta uma significativa contribuição no consumo de sódio, devido a um maior aumento no consumo, o que leva a problema de saúde pública (RODRIGUES; ROSENTHAL; TIBURSKI, 2016). No Brasil, o Ministério da Saúde determinou que diversos produtos, incluindo queijos, devem apresentar redução do teor de sódio até 2020. O acordo feito entre Ministério da Saúde a Indústria de Alimentos em 2013, teve como meta alcançar o teor máximo de sódio de 559 mg 100g⁻¹ até 2014 e 512 mg 100g⁻¹ até 2016, na categoria queijo mussarela (DICKEL *et al.*, 2016). Somado a isso o interesse próprio de consumidores que estão procurando alimentos com menor teor de sódio de acordo com Barat *et al.* (2011), uma série de pesquisas vem sendo realizadas para que se possa reduzir a quantidade de sódio dos alimentos, incluindo o queijo mussarela.

No tocante à substituição parcial de NaCl por KCl, Borsato *et al.*

(2012) estudaram o ovo de codorna a 30 % de KCl, Paulsen *et al.* (2014) a salsicha fermentada com concentração de 30% de KCl, Rodrigues *et al.* (2014) o queijo Mussarela com diferentes concentrações de potássio. Porém, a produção de itens com esta característica expõe a necessidade da manutenção da aceitação sensorial além de trazer mudanças na textura e aparência sendo um obstáculo a ser enfrentado pela substituição parcial do NaCl por KCl, MgCl₂, CaCl₂ ou sua simples diminuição (YOTSUYANAGI *et al.*, 2016; RODRIGUES; ROSENTHAL; TIBURSKI, 2016).

O Cloreto de potássio tem sido utilizado mais frequentemente como substituto parcial do sódio, possuindo propriedades semelhantes ao NaCl, considerado anti-hipertensivo, pois sua ingestão aumenta a excreção de sódio pelos rins (efeito diurético), reduz a possibilidade de um acidente vascular cerebral, evita a perda de cálcio, e apresenta ação antimicrobiana parecida com o cloreto de sódio (BONA *et al.*, 2005; BORSATO *et al.*, 2012; HORITA *et al.*, 2014). A substituição total de NaCl não é indicada, pois traz um sabor amargo, metálico ao produto final, então deve ser limitada de 30-40% de concentração de KCl (HORITA *et al.*, 2014; RODRIGUES; ROSENTHAL; TIBURSKI, 2016).

1.3 DIFUSÃO

Durante a salga, o processo dominante de transporte é o da difusão, fenômeno que leva a um equilíbrio pela transferência dos solutos que é induzida pela diferença nas concentrações de sais localizadas no interior do alimento e no exterior (salmoura) cessando assim a taxa de deslocamento. Tais solutos são difundidos pelo líquido intersticial em canais microscópicos contidos no interior da matriz sólida do alimento (GÓMEZ-SALAZAR *et al.*, 2015) A difusão é considerada o principal mecanismo de transporte de massas durante a salga, e este fenômeno em alimentos vem sendo bastante estudada sendo regida pela segunda lei de Fick em regime não estacionário (BORSATO *et al.*, 2012; GÓMEZ-SALAZAR *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2011), possuindo uma variedade de soluções, descritas por Crank (1975).

Adolf Eugen Fick expressou experimentos de Thomas Graham, que demonstrou a maior lentidão da difusão em líquidos do que em gases, e entendendo que o fluxo e gradiente de concentração estavam intimamente relacionados, então

descreveu a difusão nos mesmos termos matemáticos que a Lei de condutância térmica de Fourier, ou de Ohm para condução elétrica, definindo assim a lei de Fick (CUSSLER, 1976). A equação de Fick expõe a proporcionalidade do fluxo das massas com a diferença de concentrações (EL-AQUAR e MURR, 2003), tendo como solução analítica a constante de difusão, podendo ter mais de uma pois caso haja vários solutos presentes neste processo deve-se levar em conta a influência que um soluto exerce sobre o outro, tendo os coeficientes de difusão cruzados acrescidos, além dos principais (BONA *et al.*, 2005; GÓMEZ-SALAZAR *et al.*, 2015).

Vários fatores podem exercer algum tipo de influência na difusão dos sais e água, sendo refletidos nos coeficientes de difusão (ZHANG *et al.*, 2011; GÓMEZ-SALAZAR *et al.*, 2015). A temperatura influencia na capacidade de locomoção do sal para o interior do alimento (PINOTTI *et al.*, 2001), cujo aumento estimula termicamente os íons, aumentando a taxa de difusão (GÓMEZ-SALAZAR *et al.*, 2015). A concentração da salmoura apresenta também uma relação direta com a difusão, sendo que quanto maior a concentração de sais maior a taxa de difusão (GÓMEZ-SALAZAR *et al.*, 2015).

Outros fatores são importantes como a quantidade de água no produto, pois a capacidade de retenção da água depende da interação entre as moléculas de água e os íons dos solutos na salmoura (RENOU; FOUCAT; BONNY, 2003), estando diretamente relacionada com a mobilidade, pois a difusão ocorre na solução líquida do alimento (SILVA *et al.*, 2013a). A presença de fibras em alimentos, como nas carnes, influencia na difusão dos sais e água, havendo um aumento na difusão quando este processo ocorre paralelamente às fibras (GÓMEZ-SALAZAR *et al.*, 2015). Há também o encolhimento da estrutura do alimento, ocasionando em deformações na estrutura, devido à perda de umidade durante o processo da salmoura, sendo diretamente proporcional ao aumento da concentração da salmoura e ao tempo (CORZO e BRACHO, 2007; CLEMENTE *et al.*, 2009; GÓMEZ-SALAZAR *et al.*, 2015). Além disso, o pH possui relação com a capacidade de retenção de água durante a salga, e estudos sobre carnes (CIERACH e MODZELEWSKA-KAPITULA, 2011) mostram que em valores de pH menores houve uma maior difusão em relação a valores maiores.

Um filme é formado na superfície de um sólido quando há o contato entre o fluido e superfície e caso esteja presente o fenômeno de transferência de massas o fluxo necessariamente irá passar por uma camada, atuando como uma

barreira resistiva (ANGILELLI *et al.*, 2015). Deve-se considerar a razão entre a resistência interna e externa do biosólido, frente à ocorrência do fluxo de massas, dada pelo número de Biot (ANGILELLI *et al.*, 2015; CREMASCO *et al.*, 2019; RAKOTONDRAMASY-RABESIAKA *et al.*, 2010). Segundo Borsato *et al.* (2012), quanto menor o número de Biot, maior a influência da camada no fluxo dos componentes inorgânicos na interface, havendo assim uma limitação da difusão por uma resistência externa. O aumento do número de Biot indica menor influência da barreira na transferência de massa, com resistência interna dominante.

O filme formado na superfície, tem função de uma camada resistiva, e sua existência é verificada pelo tempo que demora para que a concentração de íons na superfície do alimento venha a estar em equilíbrio com a salmoura. A barreira possui maior influência em salmoura estática com um filme com maior espessura, e a dimensão do filme é alterada de acordo com o nível de interferência do sistema, como na salmoura agitada em que o filme apresenta uma menor espessura, facilitando assim a difusão (CREMASCO *et al.*, 2019).

Existem muitos fatores envolvidos no processo de difusão em biosólidos alimentares que influenciam os parâmetros envolvidos, portanto a determinação de seus efeitos individuais é difícil apenas com experimentos diretos. Com isso é necessário a aplicação de métodos semi-empíricos juntamente com os dados experimentais e equação de difusão de Fick, além de algoritmos de otimização e teste estatístico de comparação para as determinações dos coeficientes de difusão principais e cruzados, bem como o coeficiente de filme e o número de Biot. O processo de difusão foi simulado usando o software COMSOL Multiphysics® versão 5.2, fundamentado no Método dos Elementos Finitos (MEF).

1.4 MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS

A resolução de equações diferenciais por métodos discretos e funções de interpolações foi realizado primeiramente por Rayleigh, Ritz e Galerkin em 1915, mas havia o problema ainda de estas funções serem aplicadas em todo o domínio de estudo. Em 1943 com o trabalho de Courant o método dos elementos finitos (MEF) começou a ser utilizado com funções descontínuas em figuras triangulares, os subdomínios (CAMPILHO, 2012).

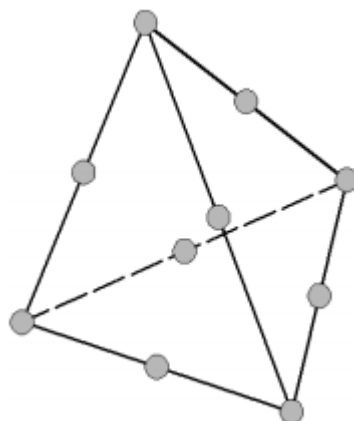
A maior parte da revolução deste método foi realizada nas décadas

de 60 e 70 (AZEVEDO, 2003), quando seu aperfeiçoamento teve como alicerce a resolução de problemas estruturais (SORIANO, 2003), sendo que uma publicação com o termo *elemento finito* com enfoque no estudo de uma estrutura bidimensional, foi inicialmente apresentada na década de 60. Sua aplicação em problemas envolvendo transferência de calor e dinâmica de fluidos foi abordada mais recentemente (CAMPILHO, 2012; AZEVEDO, 2003).

Por apresentar uma alta quantidade de cálculos se faz necessária a utilização de computadores, e com aumento da capacidade de processamento, houve um avanço e aumento na utilização do MEF (CAMPILHO, 2012; AZEVEDO, 2003). O método visa a simulação de sistemas em condições reais, usado constantemente em estudos envolvendo alimentos, podendo oferecer soluções para equações que envolvam, por exemplo, a transferência de massa (BONA *et al.*, 2010).

O MEF é baseado na divisão ou discretização de um domínio Ω em elementos dimensionais, os elementos finitos, que podem possuir vários tipos de formas geométricas variando com a dimensionalidade do domínio. Uma linha representa a forma unidimensional, enquanto triângulos representam a bidimensional e tetraedros são aplicados a problemas tridimensionais (Figura 1). Tais elementos juntos apresentam uma funcionalidade dependente da somatória de cada um deles (MARTHA, 2010; JIN, 1993; AZEVEDO, 2003).

Figura 1 – Elemento finito com 10 nós



Fonte: Ferarez; Goedel; Pravia (2013)

As variáveis da questão a ser estudada irão ser calculadas pelo MEF nos nós, que representam os pontos do domínio. A combinação dos elementos

finitos e pontos nodais, dispostos nas extremidades destas figuras geométricas, formam uma malha (CAMPILHO, 2012; VAZ, 2010). E com um malha mais refinada, contendo um maior número de elementos aperfeiçoa-se o processamento, com uma aproximação numérica mais precisa (NOGUEIRA, 2007). Porém, quanto maior a quantidade de nós e elementos, maior será o tempo de resposta do método (SILVA *et al.*, 2013b).

O MEF possui várias vantagens, destacando-se a facilidade na mobilidade das variações espaciais das propriedades dos materiais, uma modelagem com maior exatidão de regiões contendo irregularidades, recomendada para problemas não lineares, fácil modificação do tamanho dos elementos, interpolação espacial relevante, além de atuar nas mais diversas condições de contorno existentes (HAO; LU; WANG, 2016). O emprego do MEF no estudo de alimentos possui inúmeros exemplos, como na determinação dos coeficientes de difusão no processo de osmose de pedaços de abacaxi (BORSATO *et al.*, 2009), e no estudo da desidratação osmótica da maçã para obter os mesmos coeficientes, além do número de Biot (BORSATO *et al.*, 2010). Borsato *et al.* (2012) também avaliaram a difusão multicomponente de sais na salga de ovos de codorna, enquanto Bona *et al.* (2010) analisaram os coeficientes de difusão de sais durante a maturação do queijo prato.

1.5 OTIMIZAÇÃO SIMPLEX

A otimização de sistemas ocorre quando há falta de dados sobre o comportamento das variáveis envolvidas, principalmente quando a tecnologia a ser testada está relacionada com um produto de alta qualidade. Com a recente aplicação de modelagem matemática, testes estatísticos e algoritmos numéricos para resolver problemas de otimização além do aumento da facilidade de acesso a computadores levou a produtos inovadores, de grande valor, uma redução nos gastos e tempo, pois tal método proporciona o melhoramento dos meios de processamento (BONA *et al.*, 2000; COSTA *et al.*, 2016).

A otimização é um método que descreve em termos matemáticos o alto grau de complexidade do que ocorre na prática, ajustando os fatores que influenciam, buscando a resposta ótima (BONA *et al.*, 2000). Dentre vários tipos de métodos de otimização há o simplex, vastamente utilizado por químicos, sendo que

para utilizá-lo não há a necessidade do conhecimento da questão matemática envolvida entre a resposta e as variáveis passíveis de regulação, as independentes (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995).

O método simplex básico foi proposto por Spendley, Himsforth e Hext em 1962, sendo de fácil inserção em processos automatizados com ajuste fácil e rápido. O simplex é uma figura regular movendo-se de forma a evitar regiões de resposta não satisfatória, em uma superfície. Em determinada dimensão de simplex há um poliedro com faces planas contendo $[n + 1]$ vértices, sendo n o número de variáveis independentes e, tendo como exemplo o simplex com três variáveis, forma-se um tetraedro regular. (COSTA *et al.*, 2016; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995; BEZERRA *et al.*, 2016).

Assim que os parâmetros das condições de início estiverem sido estabelecidos, sequências seguintes são estipuladas pelo método e automaticamente guiadas para a região de melhor resposta (COSTA *et al.*, 2016). A otimização começa com vértices definidos, e na sequência o que possuir a resposta mais distante do melhor resultado é descartado e a partir da reflexão deste forma-se uma nova figura simplex contendo o novo vértice. Com isso ao chegar próximo da região estimada como sendo ótima, a figura passa a apresentar movimentos circulares permanecendo ali. Mas este método não oferece dados com clareza sobre a atuação das variáveis (CERDÀ; CERDÀ; IDRIS, 2016; BEZERRA *et al.*, 2016; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995).

O método de otimização simplex possui variações de acordo com o nível de aprimoramento. O simplex modificado apresentado por Nelder e Mead em 1965, possui um algoritmo que proporciona à figura um melhor ajuste à superfície de resposta, semelhante ao básico, mas com a capacidade de mudança em seu tamanho e forma, além de alcançar a região do ótimo em um menor tempo. Seu tamanho começando a diminuir nesta localidade, com o intuito de estabelecer uma melhor posição do ponto ótimo (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995; CERDÀ; CERDÀ; IDRIS, 2016).

Enquanto no básico ocorre apenas a reflexão, no modificado há operações de contração, contração mudando a direção, maciça e expansão além da reflexão. Quando há um acréscimo na quantidade de operações no modificado, além de limites superiores e inferiores aos fatores administrados tem-se o simplex supermodificado, no qual as particularidades da superfície em questão possuem

relevância, tornando a movimentação da figura mais eficaz (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995; BONA *et al.*, 2000).

No método simplex, que possui capacidade de otimizar problemas envolvendo uma vasta quantidade de variáveis, os erros experimentais não impedem seu desempenho, não necessitando portanto de aplicação de testes de significância (NETO; SCARMINIO; BRUNS; 2001). Há a aplicação deste método na química analítica ocorrendo a otimização de parâmetros de instrumentos tal qual o Espectrômetro de Emissão Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente descrito em Bezerra *et al.* (2016). Jung *et al.* (2001) aplicaram a otimização de variáveis experimentais tal qual tempo e temperatura de incineração obtidos de espectrômetro de emissão de plasma acoplado indutivamente, na análise de cabelo humano. Michalowski e Halaburda (2001) trabalharam com otimização de parâmetros analíticos via sistema de injeção de fluxo via simplex modificado, e Angilelli *et al.* (2015) determinaram os coeficientes de difusão, transferência de massa e número de Biot relacionados ao mecanismo de difusão durante a desidratação osmótica de pedaços de melão, pela otimização simplex.

1.6 JUSTIFICATIVA

A difusão multicomponente de espécies químicas é um processo complexo de transferência de massa entre uma matriz sólida e uma solução hipertônica. É uma técnica bastante útil na produção de queijos dentre outros produtos, pois submetendo o alimento sólido, inteiro ou em pedaços, em contato com soluções aquosas contendo componentes inorgânicos como o cloreto de sódio ocorre a entrada de solutos inorgânicos no biossólido.

A difusão tem atraído grande atenção, devido às suas vantagens, como uma melhor retenção de cor e sabor, e necessidade de menor gasto em energia quando comparado com os métodos tradicionais de conservação de alimentos. Porém, em excesso, o NaCl pode levar a um aumento da pressão arterial. Portanto pesquisas para que se possa reduzir a quantidade de sódio dos alimentos são de grande utilidade, sendo o cloreto de potássio mais frequentemente utilizado como substituto parcial do sódio.

A disponibilidade de processadores de alta velocidade tem facilitado a simulação de processos de transferência de massa em condições mais realistas e,

um conjunto de técnicas numéricas atualmente empregadas é o de elementos finitos, que oferece soluções numéricas de equações diferenciais. A modelagem e otimização de sistemas, conta com o Software COMSOL Multiphysics 5.0 e o aplicativo simplex que são soluções assistidas por computador com o objetivo de simular e otimizar processos envolvendo difusão em bio sólidos alimentares.

Até onde se sabe, não há nenhum trabalho na literatura especializada que aplique a difusão do NaCl e KCl utilizando a otimização simplex associada ao método dos elementos finitos, para a obtenção de coeficientes de difusão principais e cruzados, os coeficientes de películas e o número de Biot de massa para o queijo Mussarela.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste estudo foram analisar a difusão de espécies químicas inorgânicas, íons sódio e potássio, em queijo Mussarela e Prato tanto em salmoura estática quanto dinâmica. Determinar os coeficientes de difusão principais e cruzados, os coeficientes de películas e o número de Biot de massa simulando o processo de difusão por meio do método de elementos finitos pelo software COMSOL Multiphysics® versão 5.2 associado à otimização simplex do tipo supermodificado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1 Queijo Mussarela

As amostras de queijo mussarela utilizadas foram produzidas de acordo com Kosikowsky (1978) e Furtado (1990). Utilizou-se leite bovino, adicionando ácido cítrico e cloreto de cálcio, aquecendo até atingir 32°C, com posterior adição de coalho líquido previamente diluído em água. Após 40 minutos aproximadamente, a massa formada foi cortada em pedaços homogêneos, e aquecida a 43°C agitando lentamente. Separou-se a massa do soro liberado, e o líquido foi aquecido a 85°C. Os pedaços da massa foram filadas e então enformados em béqueres padronizados, apresentando geometria de 0,04 m de diâmetro e 0,02 m de altura.

3.1.2 Queijo Prato

Uma peça retangular de 3 kg de queijo Prato foi fornecida pela Laticínios Campina Alta de Manoel Ribas-PR. O queijo foi dividido em amostras de geometria padronizada de 0,04 m x 0,04 m x 0,02 m.

3.2 PREPARAÇÃO DA SALMOURA

15 litros de salmoura foram preparados com concentração de sal de 5% (m/v) sendo que a composição do sal foi dividida em 30% de KCl e 70% de NaCl, de acordo com Bona *et al.* (2005) e Borsato *et al.* (2012). Para garantir uma concentração de sais constante durante o processo da salga um volume aproximadamente 30 vezes maior que o das amostras de queijo foi utilizado. Antes e após o término do processo de difusão foram coletadas amostras da salmoura para análise da concentração de sais de sódio e potássio.

Devido ao fato de os pedaços de queijo Mussarela e Prato serem mais densos que a salmoura, as amostras foram dispostas em um suporte composto de fios de nylon, todas submersas. Os processos de difusão foram realizados tanto

em salmoura estática quanto dinâmica, sendo este último com um fluxo de solução de 520 L h⁻¹, em temperatura constante de 20 °C (± 1 °C).

3.3 AMOSTRAGEM E DETERMINAÇÃO DA UMIDADE

As amostras de queijo Mussarela foram imersos completamente na salmoura estática e dinâmica, e posteriormente coletados em vários intervalos de tempo até atingirem 62 h e 50 h de imersão, respectivamente. Para o queijo Prato o tempo máximo de imersão na salmoura foi de 45 horas para o sistema estático e 48 horas para o dinâmico. As amostras foram coletadas, deixadas em uma base de plástico com papel filtro para que fosse removido o excesso de solução da superfície. Então as dimensões das amostras foram mensuradas por um paquímetro digital, e a umidade determinada após armazenamento em estufa a 105°C até a obtenção de peso constante (BORDIN *et al.*, 2019).

3.4 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL

A quantificação da umidade foi realizada em amostras recém retiradas da salmoura, pela secagem em estufa a 105°C até peso constante. Os carboidratos totais, lipídios, proteínas totais, resíduo mineral fixo foram determinados pelo Departamento de Tecnologia de Alimentos e Medicamentos da Universidade Estadual de Londrina. As cinzas foram quantificadas após a incineração na mufla á temperatura de 550°C (BORDIN *et al.*, 2019).

3.5 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓDIO E POTÁSSIO

As amostras de queijo Mussarela e Prato foram dispostas em cadinhos de porcelana e colocadas na mufla, aumentando a temperatura gradualmente até 550°C, evitando assim que o material entrasse em combustão e permanecendo ali por 12 horas até que a liberação de fumaça fosse interrompida. Depois que os cadinhos estavam à temperatura ambiente foi adicionada solução de HCl 0,5 M até que as cinzas fossem dissolvidas e homogeneizadas. A solução foi filtrada em papel de filtro (UNIFIL C42 – FAIXA AZUL) passando-a para um balão volumétrico de 100 mL e completando o volume com a mesma solução ácida. A

solução foi transferida para recipientes de plástico para evitar contaminação de íons Na^+ e K^+ pelo vidro.

No laboratório de Solos, localizado no Centro de Ciências Agrárias (CCA), as curvas analíticas para as análises do queijo Prato e Mussarela foram construídas com as soluções padrão de sódio e potássio, utilizando NaCl e KCl da marca Synth, nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg L^{-1} , diluídas de soluções padrão iniciais de 100 mg L^{-1} de Na^+ e outra de K^+ . As curvas obtidas podem ser visualizadas no Apêndice I. Íons Na^+ e K^+ foram quantificados na solução filtrada, em duplicata, por emissão atômica utilizando um fotômetro Micronal, modelo B-462, com pressão do ar no equipamento de 0,8 kgf cm^{-2} e pressão da bomba de ar de 1,5 kgf cm^{-2} usando gás butano (BORDIN *et al.*, 2019).

3.6 MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem foi realizada pelo método dos elementos finitos com o domínio geométrico cilíndrico para a análise do queijo mussarela e domínio retangular para o queijo Prato, tendo em vista a transferência de massa tridimensional dos solutos inorgânicos, considerando as equações generalizadas da segunda lei de Fick e equações descritas por Onsager (1945). Foram realizadas considerações simplificadoras descritas por Bordin *et al.* (2019) e Angilelli *et al.* (2015) em que a difusão efetua-se em uma matriz tridimensional com volume $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ associado a um conjunto de coordenadas x, y, z , a constante de difusão não muda em todo o bio-sólido estudado, independentemente da posição e tempo de imersão na salmoura. Além disso a difusão dos solutos foi considerada como sendo o mecanismo de transporte predominante, ocorrendo em condições isotérmicas (20°C) e a contração das amostras de queijos durante a salga foi desprezível.

A partir destas considerações, as respectivas concentrações dos solutos NaCl e KCl foram representadas por $C_1(x, y, z, t)$ e $C_2(x, y, z, t)$ em um determinado ponto $P(x, y, z) \in \Omega$ e em um tempo t , podendo ser solucionadas pelas equações de Onsager (1945), (Equação 1):

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

Onde D_{ii} são os coeficientes de difusão principais, D_{ij} os coeficientes de difusão cruzados e $\nabla^2(\cdot) = \nabla \cdot \nabla(\cdot)$ é o operador laplaciano. As condições iniciais e de contorno utilizadas para o processo de salga, conhecidas como condições de contorno de Cauchy, são descritas em termos matemáticos, pelas equações 2 e 3, respectivamente (Bona *et al.*, 2010). As concentrações iniciais do NaCl e KCl nos queijos, são representadas por $C_{1,0}$ e $C_{2,0}$

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

$$\frac{\partial C_1(R, t)}{\partial n} = \frac{h_m}{\lambda_m} [C_1 - C_{1,s}] \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_2(\pm R, t)}{\partial n} = \frac{h_m}{\lambda_m} [C_2 - C_{2,s}] \quad x, y, z \in \partial\Omega, t > 0$$

Onde h_m ($m \text{ s}^{-1}$) é o coeficiente de transferência de massa do soluto no filme formado ao redor do queijo, λ_m ($m^2 \text{ s}^{-1}$) a condutividade mássica, $\partial\Omega$ o domínio, $\partial/\partial\eta$ o operador da derivada normal. As concentrações dos solutos presentes na salmoura em contato direto com o queijo são representadas por $C_{1,s}$ e $C_{2,s}$. Os coeficientes h_m e λ_m estão associados ao número de Biot de acordo com a Equação 4, o qual fornece a razão entre a resistência interna e externa da transferência de massa (BORDIN *et al.*, 2019; ANGILELLI *et al.*, 2015)

$$Bi = \frac{h_m R_i}{\lambda_m} \quad i = 1, 2, 3 \quad (4)$$

Onde $R_i(m)$ equivale à medida da semi distância do eixo-X.

3.7 TESTE ESTATÍSTICO

A otimização foi feita pela minimização do erro percentual (ANGILELLI *et al.*, 2015)

$$\text{Erro \%} = 100 \sum_{i=1}^N \left[\frac{|\bar{C}_{calc} - \bar{C}_{exp}|}{\bar{C}_{exp}} \right] \frac{1}{N} \quad (5)$$

sendo \bar{C}_{exp} a concentração experimental média, \bar{C}_{calc} a concentração média simulada

pela solução numérica e N o número de observações consideradas.

3.8 AJUSTE DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO E h_m/λ_m

Com a otimização pelo simplex supermodificado acoplado às funções de desejabilidade, utilizando um algoritmo desenvolvido originalmente por Harrington (1965) e, posteriormente aprimorado por Derringer e Suich (1980), foram ajustados os valores do h_m/λ_m e dos coeficientes principais e cruzados. Foram geradas diversas associações de coeficientes pelo software COMSOL pelo método dos elementos finitos e comparadas pelo algoritmo de otimização. Com novas concentrações simuladas, estas foram comparadas com a experimental fornecendo novos erros percentuais calculados pela Equação 5. Por minimização dos erros este processo repetiu-se até que fosse atingida a estabilidade dos valores encontrados para os coeficientes principais, cruzados e h_m/λ_m (BORSATO *et al.*, 2012; BORDIN *et al.*, 2019 ; ANGILELLI *et al.*, 2015).

3.9 PROGRAMA COMPUTACIONAL E SEU PROCESSAMENTO

Utilizou-se computador Intel® Core™ i7-4790 CPU@ 3.60 GHz, 32 GB RAM além de 250 GB HDD. O processo de difusão foi simulado pelo software COMSOL Multiphysics® versão 5.2 (COMSOL, Inc., Burlington, MA) fundamentado no método dos elementos finitos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os coeficientes de difusão principal (D_{ii}), cruzado (D_{ij}) e h_m/λ_m foram ajustados, para o processo de difusão em salmoura estática, pela simulação por elementos finitos associado à aplicação da otimização simplex supermodificado, acoplada às funções de desejabilidade (BORDIN *et al.*, 2019). Como o método é recursivo, em que varia-se as condições iniciais de otimização, e apresenta-se restrições, os limites inferiores e superiores de cada variável listados na Tabela 1, para o Mussarela, e Tabela 2 para o queijo Prato, foram previamente definidos a partir de ensaios prévios de acordo com Bona *et al.* (2005) e Bona *et al.* (2007), para que os resultados obtidos estivessem no intervalo destas variáveis independentes escolhidas, atingindo o ótimo mais rapidamente (ANGILELLI *et al.*, 2015).

Tabela 1 - Limite inferior e superior dos coeficientes de difusão principal, cruzado e h_m/λ_m utilizados na otimização simplex para análise do queijo Mussarela

| | Limite inferior | Limite superior |
|--|-----------------------|-----------------------|
| Coeficiente principal do NaCl ($m^2 s^{-1}$) | $1,0 \times 10^{-9}$ | $1,8 \times 10^{-9}$ |
| Coeficiente principal do KCl ($m^2 s^{-1}$) | $0,65 \times 10^{-9}$ | $4,0 \times 10^{-9}$ |
| Coeficiente cruzado do NaCl ($m^2 s^{-1}$) | $0,5 \times 10^{-10}$ | $1,7 \times 10^{-10}$ |
| Coeficiente cruzado KCl ($m^2 s^{-1}$) | $1,0 \times 10^{-10}$ | $3,0 \times 10^{-10}$ |
| h_m/λ_m (m^{-1}) | 400 | 3000 |

Tabela 2 - Limite inferior e superior dos coeficientes de difusão principal, cruzado e h_m/λ_m utilizados na otimização simplex para análise do queijo Prato

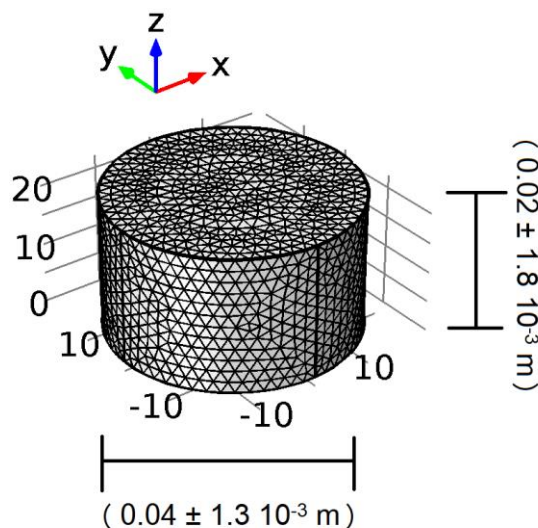
| | Limite inferior | Limite superior |
|--|------------------------|-----------------------|
| Coeficiente principal do NaCl ($m^2 s^{-1}$) | $0,5 \times 10^{-9}$ | $1,8 \times 10^{-9}$ |
| Coeficiente principal do KCl ($m^2 s^{-1}$) | $0,4 \times 10^{-9}$ | $1,7 \times 10^{-9}$ |
| Coeficiente cruzado do NaCl ($m^2 s^{-1}$) | $0,3 \times 10^{-10}$ | $2,0 \times 10^{-10}$ |
| Coeficiente cruzado KCl ($m^2 s^{-1}$) | $0,48 \times 10^{-10}$ | $1,5 \times 10^{-10}$ |
| h_m/λ_m (m^{-1}) | 400 | 1300 |

A partir de uma figura geométrica contendo faces planas e $n + 1$ vértices sendo n o número de variáveis independentes, o algoritmo da otimização simplex propõe novos coeficientes de difusão principais, cruzados e h_m/λ_m . De acordo com Bordin *et al.* (2019), estes parâmetros são obtidos pela determinação do simplex inicial (Tabela 1), das coordenadas de reflexão e do vetor movimento de pontos específicos. Os novos coeficientes, provenientes da otimização simplex, foram aplicados no software que utiliza o método dos elementos finitos (MEF), a fim de determinar novos dados das concentrações simuladas que foram comparados com os valores experimentais de NaCl e KCl. O erro calculado pela Equação 5 foi minimizado utilizando as funções de desejabilidade (DERRINGER e SUICH, 1980). Este procedimento foi realizado continuamente até atingir a estabilização dos erros e dos parâmetros.

4.1 ANÁLISE DO QUEIJO MUSSARELA

Na Figura 2 observa-se o biosólido com 0,04 m de diâmetro e 0,02 m de altura representando o queijo mussarela, gerado pelo software COMSOL Multiphysics® a partir do padrão de interface física “Transport of Diluted Species (tds)”. O contínuo foi dividido em 44275 elementos tetraédricos além daqueles que compõem a superfície. As dimensões foram obtidas a partir das médias das amostras de queijo Mussarela utilizadas nos experimentos

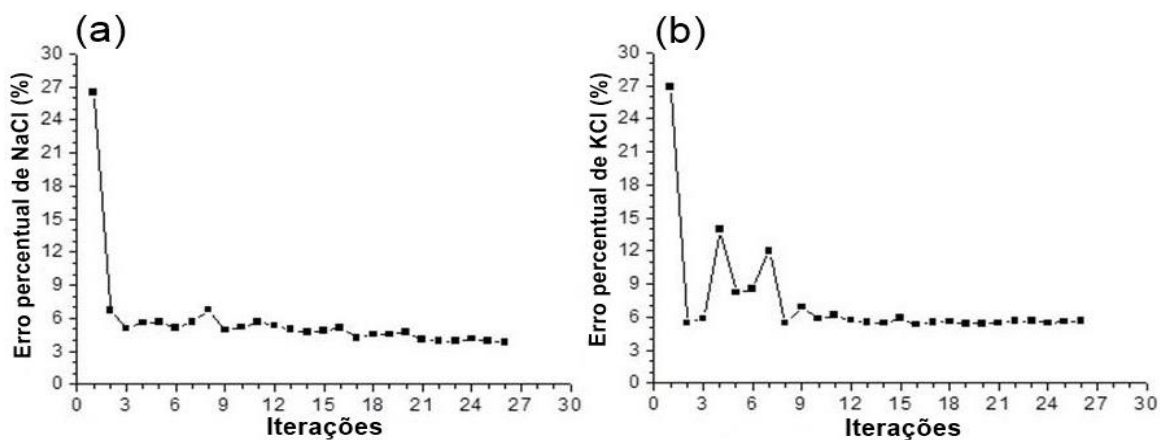
Figura 2 - Dimensões médias do queijo Mussarela utilizado na simulação, convenção adotada para o eixo imaginário e a malha tetraédrica gerada pelo software COMSOL Multiphysics®



Fonte: o próprio autor

Na otimização dos coeficientes de difusão principais e cruzados e da relação h_m/λ_m , foi aplicada a Equação 5 para minimizar e estabilizar os valores dos erros percentuais entre as concentrações simuladas e experimentais. Este procedimento foi realizado até o simplex 26, pois a diferença entre os três valores consecutivos estava abaixo de 10^{-2} (Figura 3). Os erros percentuais obtidos foram de 3,79% para o NaCl (Figura 3a) e 5,66% para o KCl (Figura 3b) considerando salmoura estática com duração de 39 horas. Estes valores foram considerados adequados e semelhantes aos encontrados por Bordin *et al.* (2019) e Bona *et al.* (2005) quando estudaram difusão desses sais em cogumelos champignon e em queijo prato, respectivamente. Neste estudo os erros tiveram sua variação minimizada a partir do simplex 17.

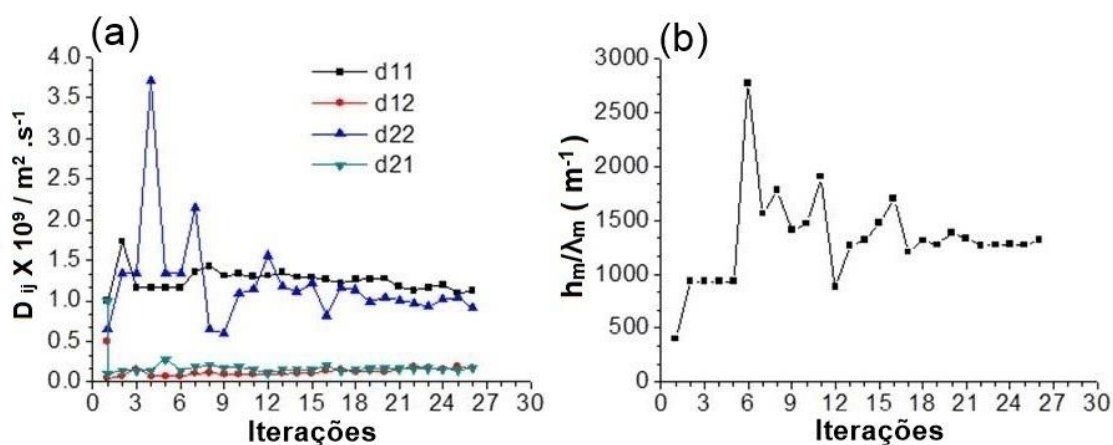
Figura 3 – Convergência dos valores dos erros percentuais do NaCl (a) e KCl (b) durante a otimização simplex para o queijo Mussarela



Fonte: o próprio autor

A convergência dos valores dos coeficientes principais D_{11} , D_{22} e cruzados D_{12} , D_{21} ocorreram após 22 iterações (Figura 4a). Apesar dos erros percentuais terem sido estabilizados no simplex 17, a estabilização dos coeficientes principais, cruzados e h_m/λ_m realizou-se no simplex 22. Esta estabilização ocorre devido à otimização conjunta, fornecendo um ajuste das respostas simultaneamente, em que diversas combinações dos parâmetros podem apresentar igual erro. Porém a otimização final das variáveis não necessariamente está relacionada com o baixo valor destes erros (BORDIN *et al.*, 2019).

Figura 4 - Convergência dos valores dos coeficientes principais D_{11} , D_{22} , cruzados D_{12} , D_{21} e h_m/λ_m durante a otimização simplex para o queijo Mussarela



Fonte: o próprio autor

A Tabela 3 mostra os valores dos coeficientes principais (D_{11} e D_{22}) e cruzados (D_{12} e D_{21}), o coeficiente de película (h_m), o número de Biot e os erros percentuais obtidos durante o processo de difusão utilizando a salmoura estática.

Tabela 3 - Coeficientes de difusão principais e cruzados, número de Biot e coeficiente de transferência de massa do experimento de difusão sem agitação para o queijo Mussarela

| | Salmoura Estática | |
|--|---------------------------------|---------------------------------|
| | Na ⁺ | K ⁺ |
| Coeficiente principal ($m^2 s^{-1}$) | $1,12 \times 10^{-9} (D_{11})$ | $0,91 \times 10^{-9} (D_{22})$ |
| Coeficiente cruzado ($m^2 s^{-1}$) | $1,70 \times 10^{-10} (D_{12})$ | $1,69 \times 10^{-10} (D_{21})$ |
| $h_m (m s^{-1})$ | $1,28 \times 10^{-6}$ | $1,40 \times 10^{-6}$ |
| Erro percentual | 3,79% | 5,66% |
| $h_m/\lambda_m (m^{-1})$ | 1321,88 | |
| Biot* | 26,44 | |

*Número de Biot calculado em relação ao eixo x.

De acordo com a Tabela 3, o valor do coeficiente de difusão principal do sódio foi maior que o do potássio durante a difusão de compostos inorgânicos no

queijo mussarela. Há um contraste com outros trabalhos similares envolvendo difusão destes sais como o descrito por Bona *et al.* (2007), em que utilizaram o queijo Prato em imersão em salmoura com 20% (m/m) de sais sendo 70% de NaCl e 30% de KCl onde o coeficiente de difusão do cloreto de sódio ($2,604 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) foi menor que o do cloreto de potássio ($2,777 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). O mesmo comportamento foi observado por Bordin *et al.* (2019) que analisaram a difusão destes sais no cogumelo champignon em salmoura a 3% de concentração de sais com 70%:30% de NaCl e KCl obtendo $2,692 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para cloreto de sódio e $2,953 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ de cloreto de potássio. Já o trabalho realizado por Bona *et al.* (2010) após o período da salga do alimento, as amostras foram seladas a vácuo e deixadas durante dias para a maturação, obtendo coeficiente para o NaCl de $2,16 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, sendo maior que o do KCl, $1,82 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Os coeficientes cruzados apresentaram valores menores que os principais mostrando que a difusão dos solutos em relação ao seu próprio fluxo é mais importante que a interferência entre eles (BONA *et al.*, 2005). O coeficiente cruzado do sódio é maior que do potássio indicando que o fluxo de deslocamento do sódio exerce uma maior influência sobre o do potássio (BORDIN *et al.*, 2019). De acordo com a Figura 4b a relação h_m/λ_m otimizada apresentou valor de 1321,88 e, aplicando a Equação 4, foi obtido o número de Biot igual a 26,44 indicando a presença de uma camada resistiva na superfície externa do bio-sólido e, segundo Borsato *et al.* (2012), quanto menor for o número de Biot maior a influência da camada no fluxo dos componentes inorgânicos na interface bio-sólido/solução. O número de Biot não é grande para o sistema estático, indicando que a resistência de transferência de massa dominante é externa. Portanto, a resistência interna não é completamente insignificante, mas pequena.

Segundo Lee (1999) os raios iônicos do sódio e potássio são respectivamente $1,02 \times 10^{-10}$ e $1,38 \times 10^{-10}$ m e com isso os íons sódio deveriam apresentar uma maior mobilidade na solução aquosa utilizada, fenômeno que interfere no valor do coeficiente de difusão. Isto ocorre devido ao fato destes íons apresentarem maior densidade de carga e, portanto maior atração sobre as moléculas de água. Porém deve-se levar em conta a hidratação desses íons que é inversamente proporcional ao tamanho, então há maior hidratação do íon sódio gerando uma camada mais volumosa ocasionando menor mobilidade do Na^+ que deveria resultar em um menor coeficiente de difusão principal (CREMASCO *et al.*,

2019).

O queijo utilizado no experimento apresentou 25,90% de proteínas, de acordo com a Tabela 4. Ribero *et al.* (2009) e Verruma-Bernardi *et al.* (2000) em seus trabalhos utilizando o queijo mussarela encontraram em média 23,4% e 23,8% de proteínas, respectivamente. Este teor de proteínas pode estar relacionado com o maior valor do coeficiente de difusão principal do sódio em relação ao potássio. Então é sugerido que as proteínas do queijo exercem um efeito de campo de força na difusão que auxilia o transporte dos íons sódio dentro do biossólido (CREMASCO *et al.*, 2018). Zorrilla e Rubiolo (1994) analisaram a difusão destes sais em queijo tipo Fynbo e obtiveram coeficiente de difusão do NaCl também maior que o do potássio. Borsato *et al.* (2012) estudaram a difusão dos sais NaCl e KCl em ovos de codorna pré-cozidos e também obtiveram coeficiente de difusão para NaCl maior, explicando que houve menor interação entre o íon Na⁺ e os componentes do ovo. Cremasco *et al.* (2018) estudaram a influência do filme formado na superfície do ovo de codorna, durante a salga multicomponente, e relataram que os íons sódio com camadas de hidratação mais volumosas apresentam interação com proteínas do ovo facilitando assim a difusão para o interior do alimento.

Tabela 4 – Análise centesimal do queijo Mussarela antes do processo de difusão na salmoura

| Composição química | g 100g⁻¹ |
|---------------------------|----------------------------|
| Umidade | 45,68 |
| Lipídios | 20,11 |
| Carboidrato | 6,06 |
| Proteína | 25,9 |
| Cloreto de sódio | 0,09 |
| Cloreto de potássio | 0,14 |
| Resíduo mineral fixo | 2,25 |

De acordo com Borsato *et al.* (2012) os coeficientes principais tanto do sódio quanto do potássio em soluções diluídas apresentam valores superiores aos encontrados em biossólidos alimentares e isso é explicado devido à presença de componentes químicos como proteínas, fibras e características morfológicas do alimento, que interferem na mobilidade dos íons (BORDIN *et al.*, 2019; BORSATO *et*

al., 2012).

Para verificar a influência do filme formado na interface bio-sólido/solução foi realizada a salga do queijo mussarela com agitação, nas mesmas concentrações de NaCl e KCl utilizadas na salmoura sem agitação. Utilizou-se os mesmos coeficientes de difusão cruzados e principais fornecidos pela salmoura sem agitação, pois segundo Borsato *et al.* (2012) e Bordin *et al.* (2019), estes parâmetros são independentes de haver ou não agitação na salmoura devido ao fato de os coeficientes de difusão estarem relacionados com a transferência de massa no interior do bio-sólido. Na Tabela 5 encontram-se os coeficientes cruzados (D_{12} e D_{21}), principais (D_{11} e D_{22}) e h_m/λ_m provenientes da salmoura com agitação.

Tabela 5 - Coeficientes de difusão principais e cruzados, número de Biot e coeficiente de transferência de massa durante salmoura agitada para o queijo Mussarela

| | Salmoura Agitada | |
|--|--------------------------------|--------------------------------|
| | Na ⁺ | K ⁺ |
| Coeficiente principal ($m^2 s^{-1}$) | $1,12 \times 10^{-9}(D_{11})$ | $0,91 \times 10^{-9}(D_{22})$ |
| Coeficiente cruzado ($m^2 s^{-1}$) | $1,70 \times 10^{-10}(D_{12})$ | $1,69 \times 10^{-10}(D_{21})$ |
| h_m ($m s^{-1}$) | $4,48 \times 10^{-6}$ | $3,88 \times 10^{-6}$ |
| Erro percentual | 5,40% | 6,01% |
| h_m/λ_m | 4000 | |
| Biot* | 80 | |

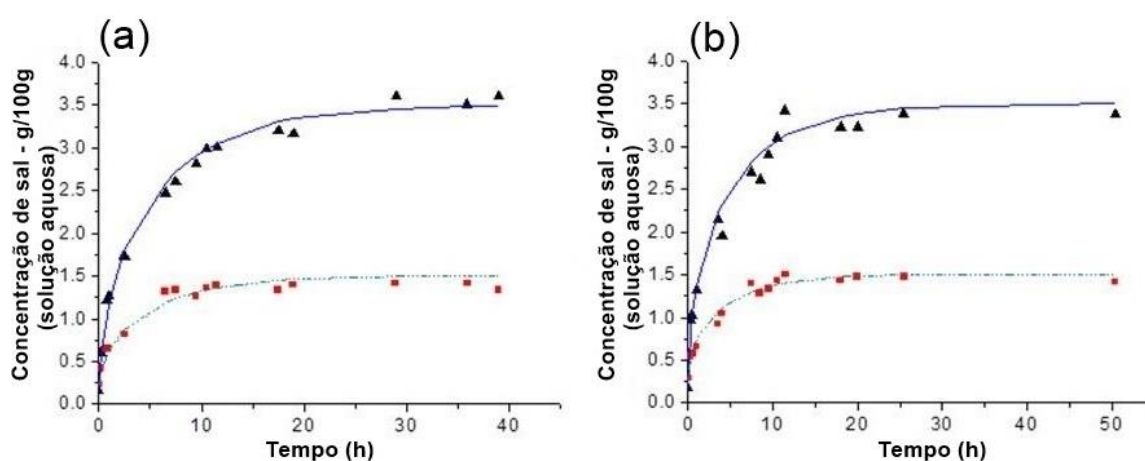
*Número de Biot calculado em relação ao eixo x.

Os erros percentuais obtidos entre as concentrações experimentais e simuladas utilizando os dados obtidos no experimento com salmoura agitada, foram otimizados variando apenas o parâmetro h_m/λ_m , para obter o número de Biot e o coeficiente de transferência de massa no filme. O valor otimizado para a relação h_m/λ_m foi de 4000 que resultou no número de Biot igual a 80, e quando comparado com o valor do número de Biot encontrado para a salmoura sem agitação pode-se observar que a resistência externa diminuiu. O coeficiente de filme no sistema agitado aumentou aproximadamente 3 vezes, quando comparado como sistema

estático, evidenciando uma maior mobilidade dos íons na interface solução/queijo mussarela (ANGILELLI *et al.*, 2015; RAKOTONDRAMASY-RABESIAKA *et al.*, 2010). Foram encontrados erros de 5,40% e 6,01%, respectivamente para NaCl e KCl, sendo compatíveis com valores encontrados por Bona *et al.* (2007) no estudo da difusão destes íons em queijo prato durante salga agitada.

A partir da Figura 5 observa-se o perfil da difusão comparando as concentrações experimentais e simuladas em g sal /100g (solução aquosa) pelo tempo, contidas no queijo Musarela, nos sistemas estático e dinâmico. Durante as primeiras 5 horas de processo de difusão já é possível visualizar que os sais da salmoura difundem mais rapidamente para o queijo mussarela no sistema com agitação (Figura 5b). O Biot igual a 80 indica a menor influência de uma barreira na superfície. Na Figura 5a o sistema estático apresentou uma maior influência de um filme resistivo na superfície, levando mais tempo para a entrada de sais no biossólido estudado.

Figura 5 - Perfil da distribuição das concentrações experimentais e simuladas durante 39 h de difusão dos sais NaCl e KCl em amostras de queijo Mussarela, ao longo do eixo Z, na salmoura estática (a) e dinâmica (b). Os dados experimentais do NaCl são representados por(▲) e do KCl (■) e os dados simulados por (—) NaCl e (...) KCl



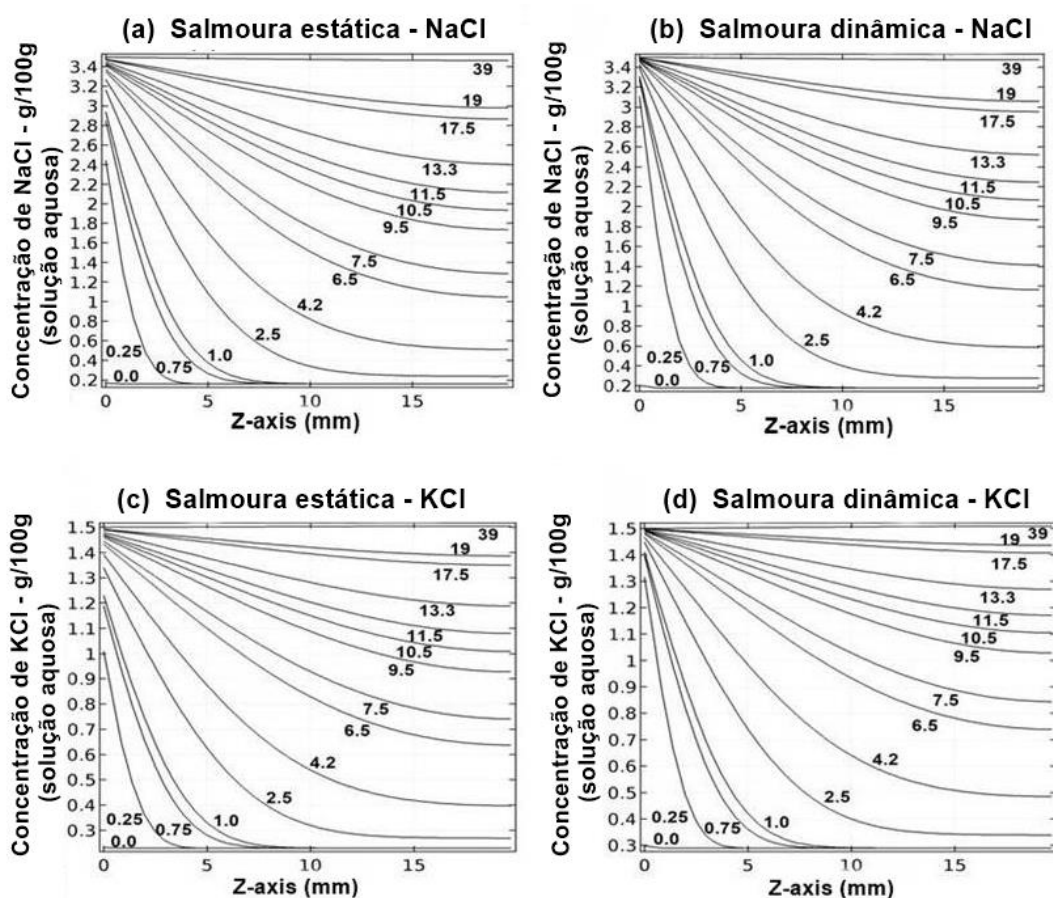
Fonte: o próprio autor

A estabilização das concentrações do cloreto de sódio tem seu início antes de 16 horas na salmoura agitada e depois das 19 horas na estática. Além

disso, estes tempos também foram necessários para o começo da equalização do cloreto de potássio, tanto no estático quanto no dinâmico e com isso a concentração de sais dentro do queijo é a mesma da salmoura. Na Figura 5 temos os perfis de distribuição do NaCl e KCl durante 39 h e 50 h de difusão, ao longo do eixo Z, para salmoura estática e dinâmica, respectivamente.

É possível observar que no sistema estático (Figura 6a e 6c) as concentrações nas extremidades do bio-sólido não são iguais, nos tempos iniciais, às condições de contorno estabelecidas pela Equação 3 devido à influência de um filme resistivo na superfície, constatado pelo baixo número de Biot determinado, 26,44. Com agitação as concentrações salinas convergem para estas condições mais rapidamente, de acordo com Figuras 6b e 6d.

Figura 6 - Perfil de distribuição das concentrações simuladas de NaCl e KCl após 39 horas de salga ao longo do eixo Z da amostra de queijo Mussarela para salmoura estática e agitada.



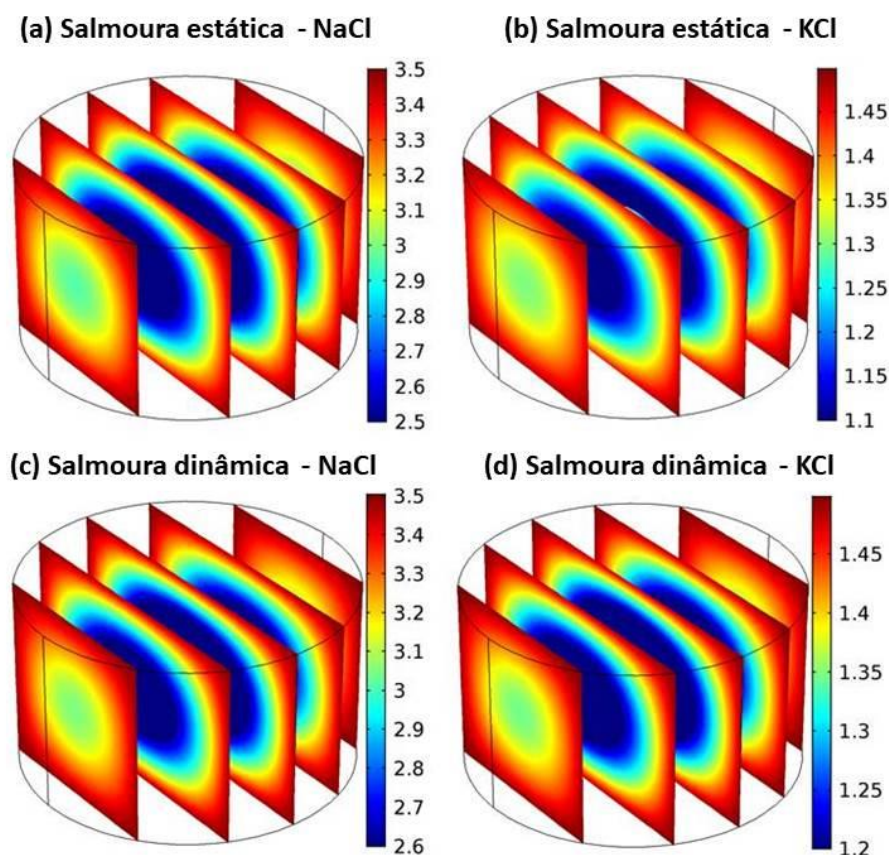
Fonte: o próprio autor

O KCl no sistema agitado e estático (Figuras 6c e 6d) atinge a

equalização total com a salmoura em torno de 39 horas porém, o processo é mais rápido com a salmoura agitada. De acordo com as Figuras 6c e 6d devido à redução da espessura do filme estes íons se deslocam para o bio-sólido em salmoura agitada com maior facilidade e, devido a isso, após 19 horas de difusão no sistema dinâmico o queijo apresentou 98,73% do total deste sal e no estático 97,5%. O mesmo aconteceu com o cloreto de sódio pois, de acordo com as Figura 6a e 6b, este sal atingiu 95,4% da concentração da salmoura no sistema estático e 96,4% no dinâmico. Mas, a partir de 19 horas de salga não foi observada uma diferença relevante entre o sistema estático e dinâmico.

A Figura 7 apresenta a distribuição das concentrações simuladas, no bio-sólido em fatias, durante o processo de difusão dos sais após 10,5 horas.

Figura 7 - Distribuição das concentrações de NaCl e KCl na amostra de queijo Mussarela durante o processo de difusão em salmoura estática (Figuras a, b) e dinâmica (Figuras c, d) após 10,5 horas.



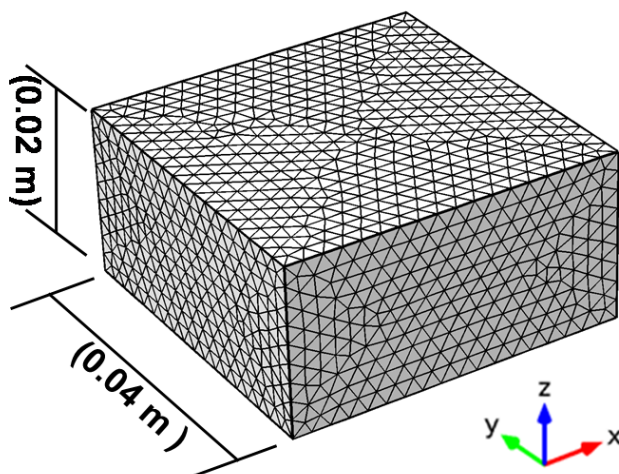
Fonte: o próprio autor

De acordo com a Figura 7a após 10,5 horas de difusão o queijo apresentou no centro uma concentração de 2,5 g NaCl/100g (solução) o que equivale a 71,4% da quantidade total deste sal na salmoura. Na Figura 7c no mesmo tempo de salga para o NaCl, mas com agitação, o interior do biossólido apresentou 2,6 g NaCl/100g (solução), representando 74,3% do total deste sal na salmoura. A distribuição do cloreto de potássio está representada nas Figuras 7b e 7d, respectivamente em salmoura estática e agitada após 10,5 horas de experimento. A Figura 7b mostra que a concentração no centro do alimento foi de 1,2 g KCl/100g (solução), sendo 80% da concentração de KCl da salmoura. A Figura 7d mostra que o centro apresentou 1,25 g KCl/100g (solução) sendo 83,3% da concentração de KCl da salmoura.

4.2 ANÁLISE DO QUEIJO PRATO

Na Figura 8 observa-se o biossólido com geometria de 0,04 m x 0,04 m x 0,02 m representando o queijo Prato, gerado pelo software COMSOL Multiphysics® pelo padrão de interface física “Transport of Diluted Species (tds)”. As dimensões foram obtidas a partir das médias das amostras de queijo utilizadas nos experimentos.

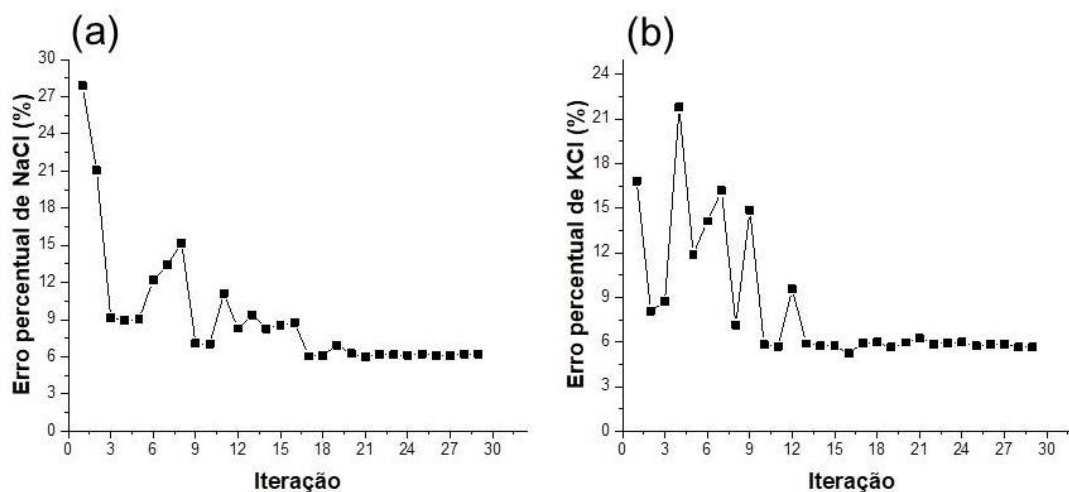
Figura 8 - Dimensões médias do queijo Prato utilizado na simulação, convenção adotada para o eixo imaginário e a malha tetraédrica gerada pelo software COMSOL Multiphysics®



Fonte: o próprio autor

Na otimização dos coeficientes de difusão principais e cruzados e da relação h_m/λ_m , foi aplicada a Equação 5 para minimizar e estabilizar os valores dos erros percentuais entre as concentrações simuladas e experimentais. Para o Prato este procedimento foi realizado até o simplex 29 (Figura 9), e os erros percentuais obtidos foram de 6,20% para o NaCl (Figura 9a) e 5,68% para o KCl (Figura 9b) considerando salmoura estática com duração de 45 horas. Estes valores quando comparados com os encontrados por Bordin *et al.* (2019), Borsato *et al.* (2012) e Bona *et al.* (2005) que estudaram respectivamente a difusão destes sais em cogumelo champignon, ovos de codorna e queijo prato, apresentaram uma maior semelhança com relação ao KCl do que com o NaCl. Neste estudo os erros tiveram sua variação minimizada a partir do simplex 16 apesar de a estabilização dos coeficientes principais D_{11} , D_{22} e cruzados D_{12} , D_{21} ocorrerem na região do simplex 20 (Figura 10a).

Figura 9 - Convergência dos valores dos erros percentuais do NaCl e KCl durante a otimização simplex para o queijo Prato

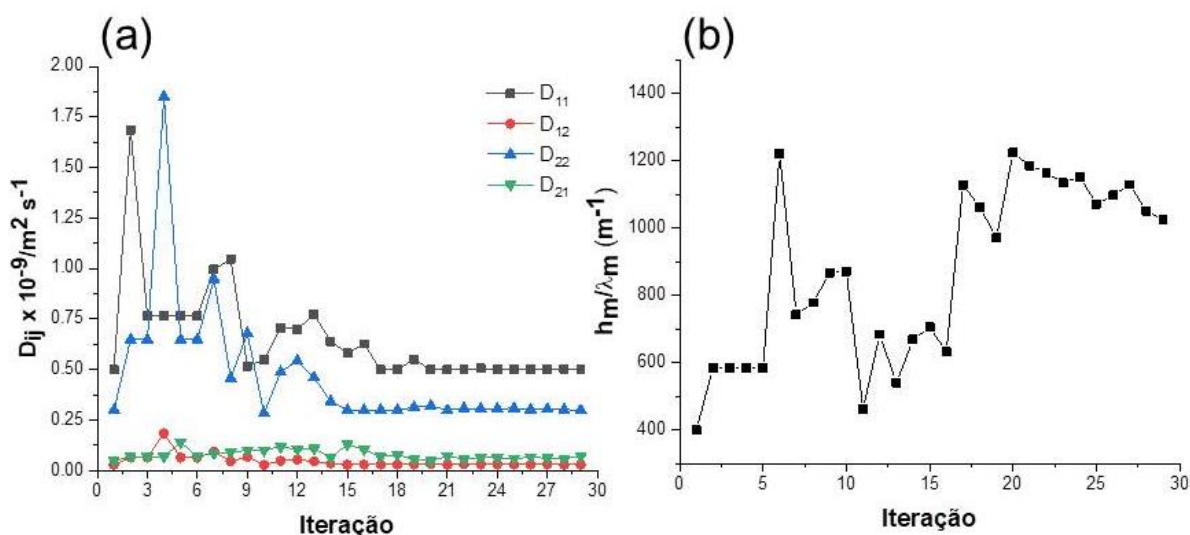


Fonte: o próprio autor

A convergência dos valores dos coeficientes principais D_{11} , D_{22} e cruzados D_{12} , D_{21} ocorreram após 18 iterações (Figura 10a), apesar dos erros percentuais terem sido estabilizados no simplex 16. Da mesma forma que na otimização do queijo Mussarela, para o Prato este fenômeno se deu pela otimização conjunta, em que ajuste das respostas são apresentadas simultaneamente sendo que as várias combinações dos parâmetros podem apresentar igual erro. Porém a

otimização final das variáveis não necessariamente está relacionada com o baixo valor destes erros (BORDIN *et al.*, 2019).

Figura 10 - Convergência dos valores dos coeficientes principais D_{11} , D_{22} , cruzados D_{12} , D_{21} e h_m/λ_m durante a otimização simplex para o queijo Prato



Fonte: o próprio autor

Na Tabela 6 estão os valores dos coeficientes de difusão principais (D_{ii}), cruzados (D_{ij}), o coeficiente de película (h_m), a relação entre o coeficiente de transferência de massa e a condutividade de massa (h_m/λ_m), o número de Biot e os erros percentuais obtidos a partir dos dados experimentais e simulados por meio do software COMSOL Multiphysics®, durante o processo de difusão, sem e com agitação.

Tabela 6 – Parâmetros obtidos por otimização simplex durante os processos de difusão do cloreto de sódio e de potássio na salga estática e dinâmica.

| | Salmoura Estática | | Salmoura Agitada | |
|--|---|---|---|---|
| | Na ⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ |
| Coefficiente principal (m² s⁻¹) | 0,50×10 ⁻⁹ (D ₁₁) | 0,30×10 ⁻⁹ (D ₂₂) | 0,50×10 ⁻⁹ (D ₁₁) | 0,30×10 ⁻⁹ (D ₂₂) |
| Coefficiente cruzado (m² s⁻¹) | 1,27×10 ⁻¹⁰ (D ₁₂) | 0,70×10 ⁻¹⁰ (D ₂₁) | 1,27×10 ⁻¹⁰ (D ₁₂) | 0,70×10 ⁻¹⁰ (D ₂₁) |
| h_m (m s⁻¹) | 5,14×10 ⁻⁷ | 3,1×10 ⁻⁷ | 2,10×10 ⁻⁶ | 1,26×10 ⁻⁶ |
| Erro percentual | 6,20% | 5,68% | 4,64% | 4,02% |
| h_m/λ_m (m⁻¹) | 1025,76 | | 4200,00 | |
| Biot* | 20,52 | | 84,00 | |

*Número de Biot calculado em relação ao eixo x.

De acordo com a Tabela 6, o valor do coeficiente de difusão principal do sódio foi maior que o do potássio durante a difusão de compostos inorgânicos no queijo Prato, assim como na difusão em Mussarela. Outros trabalhos similares envolvendo difusão destes sais em queijo prato estão os descritos por Bona *et al.* (2005, 2007). Nestes estudos foram utilizados o queijo Prato em imersão em salmoura estática e agitada com 20% (m/m) de sais sendo 70% de NaCl e 30% de KCl onde o coeficiente de difusão do cloreto de sódio ($2,604 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) foi menor que o do cloreto de potássio ($2,777 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$).

Observa-se que os coeficientes principais e cruzados, tanto na salmoura agitada quanto na estática são os mesmos, pois estes parâmetros estão relacionados com a transferência de massa no interior do biossólido, não dependendo da perturbação externa do sistema. O coeficiente de difusão principal do Na⁺ (D₁₁) é 1.7 vezes maior que o do K⁺ (D₂₂), e os coeficientes cruzados apresentaram valores menores que os principais mostrando que a difusão dos solutos em relação ao seu próprio fluxo é mais importante que a interferência entre

eles. (BONA *et al.*, 2005; BORDIN *et al.*, 2019). Os valores otimizados dos números de Biot e dos coeficientes de película (Tabela 6) evidenciam uma diferença de transferência de massa entre o processo estático e dinâmico. O menor valor para o número de Biot, 20,52, mostra que a influência da barreira na interface solução/biossólido é maior no sistema estático indicando uma maior resistência na transferência dos íons da solução para o queijo prato (BORDIN *et al.*, 2019).

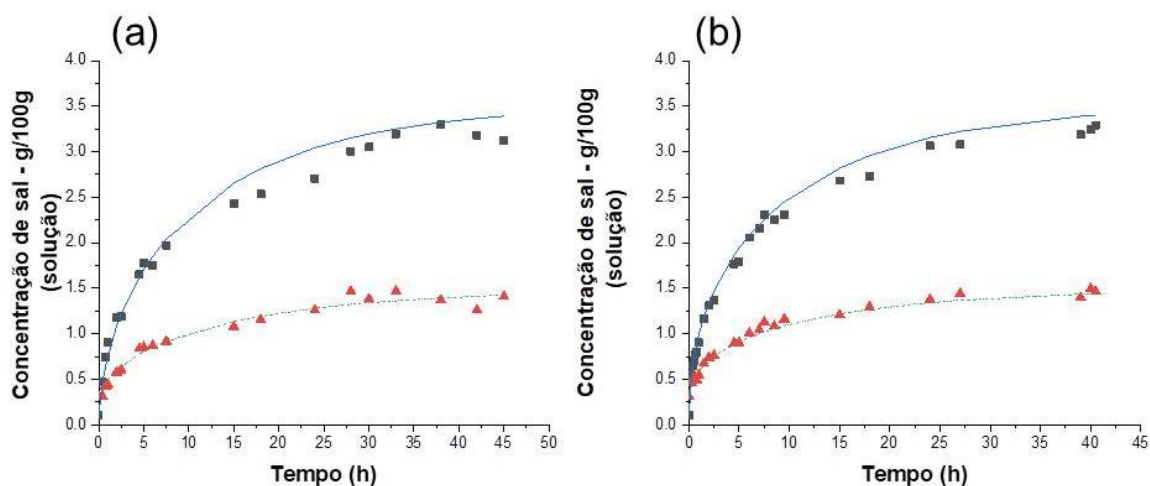
O maior valor para o coeficiente de difusão principal do sódio em relação ao potássio, assim como no queijo Mussarela, também pode ser explicado considerando a teoria descrita por Lee (1999) em que relaciona a mobilidade dos íons em solução aquosa com seu raio iônico, e a explicação de Cremasco *et al.* (2019) e Borsato *et al.* (2012) tratando sobre a hidratação iônica e a consequência que as proteínas contidas no queijo poderiam apresentar no valor do coeficiente de difusão. Como a quantidade de proteínas contida no queijo Prato é de 26,67%, podendo ser visualizada na Tabela 7, este valor é considerado para explicar as divergências encontradas com os trabalhos realizados por Bona *et al.* (2005, 2007), que obtiveram valor maior para o coeficiente de difusão principal do potássio em relação ao sódio.

Tabela 7– Análise centesimal do queijo Prato antes do processo de difusão na salmoura

| Composição química | g 100g⁻¹ |
|---------------------------|----------------------------|
| Umidade | 38,66 |
| Lipídios | 28,58 |
| Carboidrato | 3,18 |
| Proteína | 26,67 |
| Cloreto de sódio | 0,09 |
| Cloreto de potássio | 0,14 |
| Resíduo mineral fixo | 2,81 |

O perfil da difusão tanto no sistema estático quanto no dinâmico, comparando as concentrações experimentais e simuladas em g sal /100g_(solução) está representado na Figura 11. Nota-se a presença da barreira física na superfície externa do queijo prato, visto que foi possível observar que a transferência de massa foi mais rápida quando se aplicou o sistema com agitação (Figura 11b).

Figura 11 - Perfil da distribuição das concentrações experimentais e simuladas durante 45 h de difusão dos sais NaCl e KCl em amostras de queijo Prato, ao longo do eixo Z, na salmoura estática (a) e dinâmica (b). Os dados experimentais do KCl são representados por(▲) e do NaCl (■) e os dados simulados por (—) NaCl e (...) KCl



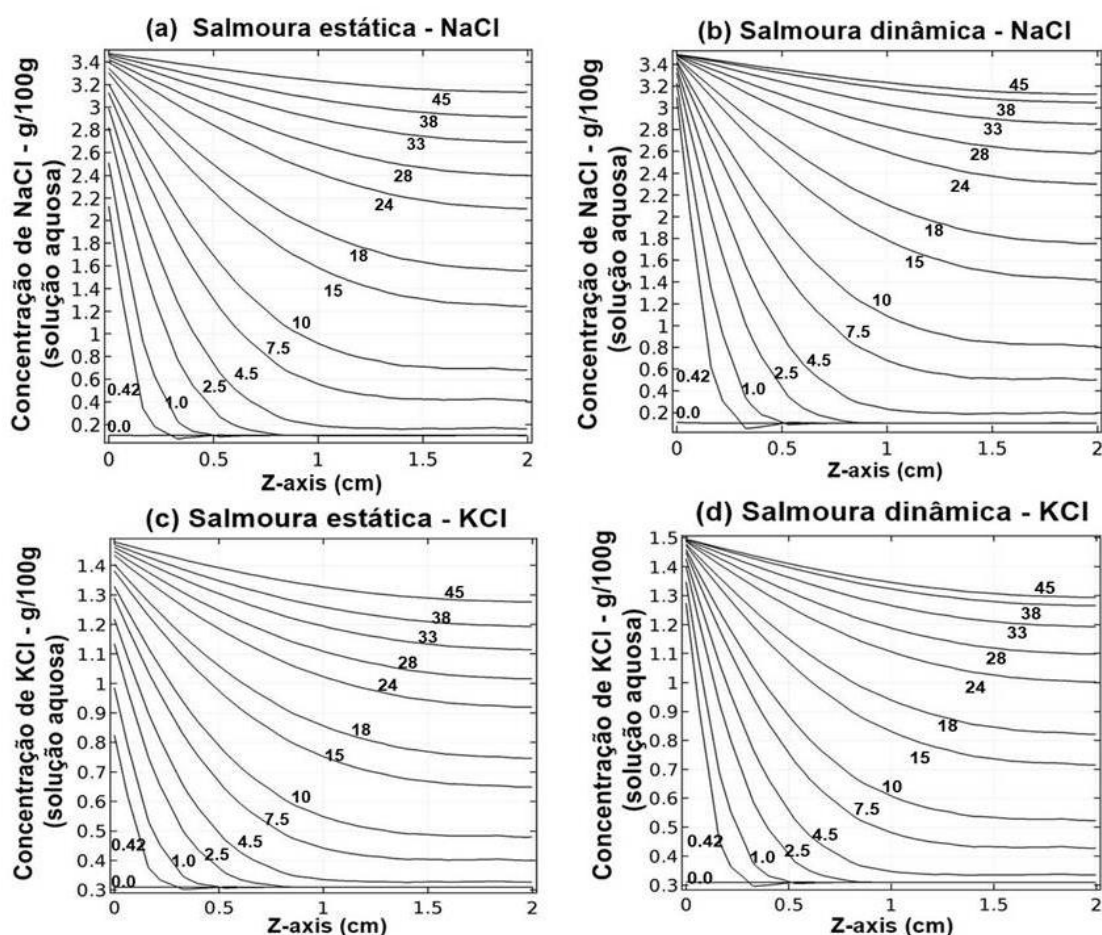
Fonte: o próprio autor

As concentrações de NaCl e KCl utilizadas na salmoura foram de 3,5 e 1,5 g sal /100g_(solução) respectivamente, e estas deveriam ser as concentrações obtidas na superfície do queijo imediatamente após a imersão se as condições de contorno de Dirichlet fossem aplicadas (CHUNG, 1978). Porém, após 15 horas da salga, os valores encontrados por simulação, em média, no sistema estático, foram de 1,89 e 0,74 g sal/100g_(solução) para o NaCl e KCl respectivamente e de 2,97 e 1,2 para o NaCl e KCl respectivamente no sistema com agitação. Estes valores comprovam a influência da película formada na superfície e que ela não foi eliminada mesmo com agitação e por este motivo as condições de Cauchy foram selecionadas (BONA *et al.*, 2007). Assim, à medida que o tempo de salga aumenta, esses valores tendem a se aproximar da concentração inicial da salmoura utilizada.

Na Figura 12 estão os perfis de distribuição do NaCl e KCl durante difusão destes sais após 45 horas de salga ao longo do eixo Z, tanto na salmoura estática quanto a dinâmica. E tal qual ocorreu para o queijo mussarela, no sistema estático para o queijo prato (Figuras 12a e 12c) as concentrações nas extremidades do biossólido não são iguais às condições de contorno estabelecida pela Equação 3, sendo explicado pela influência de uma barreira na superfície, comprovado pelo número de Biot 20,52. Com isso nas primeiras horas de simulação, observa-se uma

concentração maior dos sais nas extremidades do queijo prato e a medida que aumenta o tempo de simulação, os perfis de concentrações tendem a atingir valores próximos aos dos solutos na salmoura.

Figura 12 - Perfil de distribuição das concentrações simuladas de NaCl e KCl após 45 horas de salga ao longo do eixo Z da amostra de queijo Prato para salmoura estática e agitada.



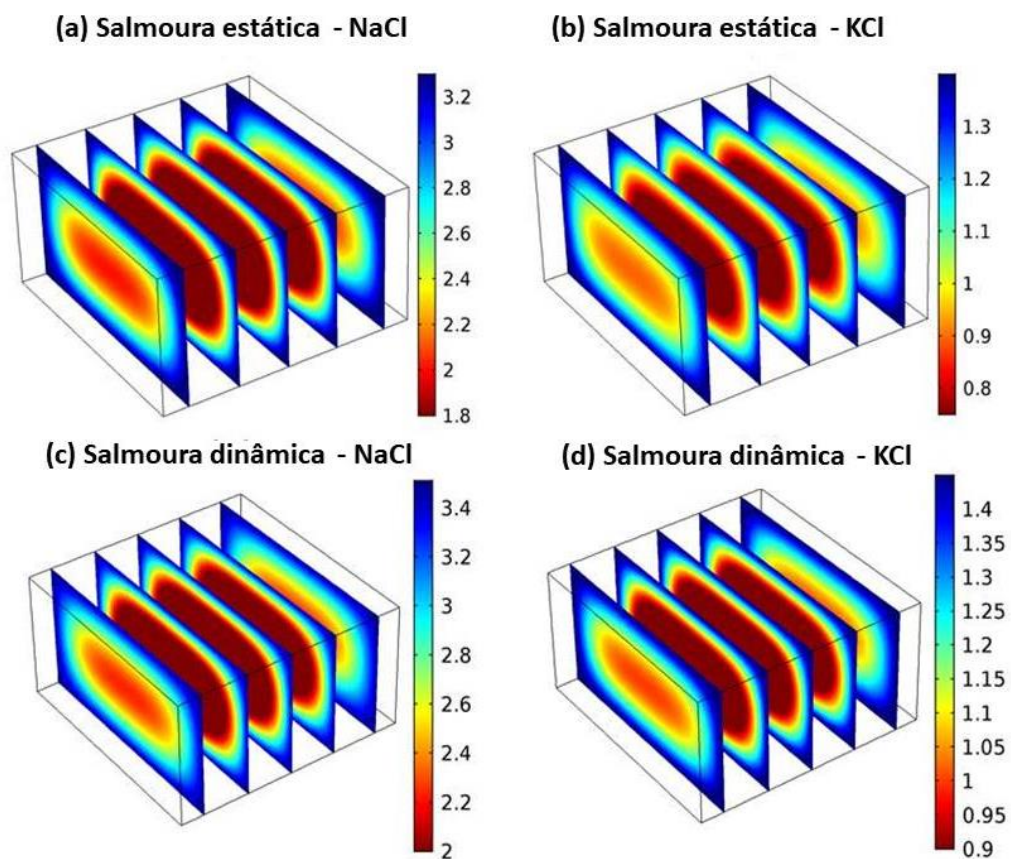
Fonte: o próprio autor

Na Figura 13 observa-se a representação 3D do bio sólido e a distribuição das concentrações simuladas durante o processo de difusão dos sais após 10,5 horas, assim como no queijo Mussarela. Na Figura 13a após 10,5 horas de difusão o queijo prato apresentou no centro uma concentração de 1,8 g NaCl/100g (solução) o que equivale a 51,4% da quantidade total deste sal na salmoura e quando comparado com o valor encontrado no Mussarela, de 2,5 g NaCl/100g (solução), que equivale a 71,4% observa-se uma diferença de aproximadamente 20% na quantidade de NaCl que se deslocou para o interior do bio sólido. Na figura 13c

para o NaCl mas com agitação, o interior do alimento conta com 2,0 NaCl/100g (solução), apresentando 57,1% da concentração de NaCl da salmoura, e o Mussarela 2,6 g NaCl/100g (solução), havendo uma diferença de 17% deste sal entre os queijos analisados.

A Figura 13b para o KCl em processo estático mostra que a concentração no centro do alimento é de 0,8 g KCl/100g (solução), sendo 53,3% da concentração de KCl da salmoura. Já na Figura 13d, em salmoura dinâmica e com o mesmo tempo de salga, mostra que o centro apresenta 0,9 g KCl/100g (solução) correspondendo a 60% da concentração de KCl da salmoura, havendo uma aumento na quantidade deste sal no interior do queijo Prato. Já as concentrações obtidas no interior do queijo Mussarela, foram de 1,2 g KCl/100g (solução) e 1,25 g KCl/100g (solução) para o sistema estático e dinâmico, respectivamente, o que equivale a 80% e 83,3% de KCl contido na salmoura para o queijo Mussarela. Quando comparado com a porcentagem de KCl obtida para o queijo Prato há uma diferença de 26,7% e 23,3% entre os dois queijos.

Figura 13 - Distribuição das concentrações de NaCl e KCl na amostra de queijo Prato durante o processo de difusão em salmoura estática (Figuras a, b) e dinâmica (Figuras c, d) após 10,5 horas.



Fonte: o próprio autor

5 CONCLUSÕES

A otimização dos coeficientes principais, cruzados e h_m/λ_m , obtidos por meio da difusão em salmoura estática e agitada dos sais cloreto de sódio e potássio, em queijo Mussarela e Prato, foi realizada associando a otimização simplex com as funções de desejabilidade e o método de elementos finitos (FEM). Este modelo associado à otimização simplex, mostrou ser uma boa ferramenta na simulação da difusão de sais durante o processo de salga dos queijos, prevendo a concentração final dos solutos em equilíbrio em determinado tempo.

Constatou-se a presença de uma camada resistiva na superfície do alimento havendo uma maior interferência na difusão de ambos os íons no sistema estático, comprovado pelos números de Biot obtidos para os queijos Mussarela e Prato. A quantidade de sal deslocada para o interior do alimento não apresenta uma relação linear com o tempo de salga, pois as maiores concentrações dos sais foram observadas nas primeiras horas do processo.

Estudos como este, da difusão de sais em alimentos tem ganhado destaque devido ao interesse de consumidores que estão procurando alimentos com menor teor de sódio e, além disso, a concentração de sal e sua distribuição no interior do queijo são parâmetros relevantes responsáveis pela qualidade e aceitação do produto final.

Esses fatores são importantes para as indústrias, que promovem o aprimoramento deste processo levando a um menor tempo de salga, e redução de custos, que pode ser obtido com a agitação da salga visto que foi possível observar uma equalização de ambos os sais, NaCl e KCl, nos queijos Mussarela e Prato em um tempo menor do que em sistema estático. Para a salga contendo queijo Mussarela o tempo para que os sais comesçassem a equalizar na amostra foi reduzido de 19 para 16 horas aproximadamente, e de 30 para 25 horas para o queijo Prato.

REFERÊNCIAS

- ALBARRACÍN, W.; SÁNCHEZ, I. C.; GRAU, R.; BARAT, J. M. Salt in food processing; usage and reduction: a review. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 46, p. 1329–1336.2011.
- ANGILELLI, K.; ORIVES, J. R.; DA SILVA, H. C.; COPPO, R.L.; MOREIRA, I.; BORSATO, D. Multicomponent Diffusion during Osmotic Dehydration Process in Melon Pieces: Influence of Film Coefficient. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 39, p. 329-337, 2015.
- AZEVEDO, A. F. M. **Método dos Elementos Finitos**.1 ed. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2003.
- BARAT, J. M.; BAIGTS, D; ALIÑO, M.; FERNÁNDEZ, F. J.; PÉREZ-GARCÍA, V. M. Kinetics studies during NaCl and KCl pork meat brining. **Journal of Food Engineering**, v. 106, p.102-110. 2011.
- BEZERRA, M. A.; DOS SANTOS, Q. O.; SANTOS, A. G.; NOVAES, C. G.; FERREIRA, S. L. C.; DE SOUZA, V. S.Simplex optimization: A tutorial approach and recent applications in analytical chemistry. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 45–54.2016.
- BLAUSTEIN, M. P.; LEENEN, F. H.; CHEN, L.; GOLOVINA, V. A.; HAMLYN, J. M.; PALLONE, T. L.; VAN HUYSSSE, J. W.; ZHANG. J.; WIER. W. G. How NaCl raises blood pressure: a new paradigm for the pathogenesis of salt-dependent hypertension. **Am J Physiol Heart Circ Physiol**, v. 302, p.1031-1049.2012.
- BONA, E.; CARNEIRO, R. L.; BORSATO, D.; SILVA, R. S. DOS S. F.; FIDELIS, D. A. DE S.; SILVA, L. H. 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, n.3,p. 337–349.2007.
- BONA, E.; BORSATO, D.; SILVA, R. S. S. F.; SILVA, L. H. M. Difusão multicomponente durante a salga mista de queijo Prato. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, p. 394-400, 2005.
- BONA, E.; BORSATO, D.; SILVA, R. S. S. F.; HERRERA, R. P. Aplicativo para otimização empregando o método simplex seqüencial. **Acta Scientiarum**, v. 22, n. 5, p. 1201-1206, 2000.
- BONA, E.; SILVA, R.S.S.F.; BORSATO, D.; SILVA, L.H.M.; FIDELIS, D.A.S. Multicomponent diffusion during Prato cheese ripening: mathematical modeling using the finite element method. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas , v. 30, n. 4, p. 955-963, dez. 2010.
- BORDIN, M. S. P.; BORSATO, D.; CREMASCO, H.; GALVAN, D.; SILVA, L. R. C.; ROMAGNOLI, É. S.; ANGILELLI, K. G. Mathematical modeling of multicomponent NaCl and KCl diffusion process during the salting of pre-cooked champignon mushrooms. **Food Chemistry**, v. 273, p. 99–105.2019.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; NÓBREGA, M.M.; MOREIRA, M.B.; SILVA, R.S.S.F.; BONA, E. Modelagem e simulação da desidratação osmótica em pedaços de abacaxi utilizando o método de elementos finitos. **Quim. Nova**, v. 32, n.8, p. 2109–2113, ago.2009.

BORSATO, D.; MOREIRA, M. B.; MOREIRA, I.; PINA, M. V. R.; SILVA, R. S. S. F.; BONA, E. Saline distribution during multicomponent salting in pre-cooked quail eggs. **Food Science and Technology**. Campinas, v. 32, n. 2, p. 281-288, 2012.

BORSATO, D.; MOREIRA, I .; SILVA, R.S.S.F .; BONA, E .; NÓBREGA, M.M .; PINA, M.V.R.; MOREIRA, M.B. Simulation of the multicomponent diffusion during the osmotic dehydration of apple: determination of the diffusion coefficients by the simplex method. **Semina-Ciencias Agrarias**, v. 31, n. 2, p. 391–403, 2010.

CAMPILHO, R. D. S. G. **Método de Elementos Finitos: Ferramentas para análise estrutural**. Porto, Portugal: Publindústria, 2012.

CERDÀ, V.; CERDÀ, J. L.; IDRIS, A. M. Optimization using the gradient and simplex methods. **Talanta**, v. 148, p. 641–648.2016.

CHENDYNSKI, L. T.; ANGILELLI, K. G.; FERREIRA, B. A. D.; BORSATO, D. Modelagem Matemática Aplicada a Síntese do Produtos da Reação de Transesterificação a partir de Gordura Animal e Óleo Vegetal. **Rev. Virtual Quim.**, v. 8, n. 3, p. 823-837.2016.

CHUNG, T.J. Finite Element Analysis in Fluid Dynamics. McGraw Hill, 1978, 378p.

CIERACH, M.; MODZELEWSKA-KAPITUŁA, M. Effects of pH values and fat content on sodium chloride diffusion rate in pork. **Journal of Food Processing and Preservation.**, Polônia, v. 35, p.129–142, abr.2011.

CLEMENTE,G.; BON,J.; SANJUÁN, N.; MULET, A. Determination of Shrinkage Function for Pork Meat Drying. **Drying Technology**, Espanha, v. 27, p. 143–148, jan.2009.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Perspectivas para a agropecuária: Safra 2015/2016**. Brasília: CONAB, 2015. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/institucional/publicacoes/perspectivas-para-a-agropecuaria/item/2907-perspectivas-para-a-agropecuaria-v-3-safra-2015-2016>. Acesso em: 6 mar. 2020.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Perspectivas para a agropecuária: Safra 2017/2018**. Brasília: CONAB, 2017. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/institucional/publicacoes/perspectivas-para-a-agropecuaria/item/2909-perspectivas-para-a-agropecuaria-v-5-safra-2017-2018>. Acesso em: 6 mar. 2020.

CORZO, O.; BRACHO, N. Water effective diffusion coefficient of sardine sheets during osmotic dehydration at different brine concentrations and temperatures. **Journal of Food Engineering**, Venezuela, v. 80, p.497-502 ,mai. 2007.

COSTA, J. K. T.; ANGILELLI, K. G.; SPACINO, K. R.; SILVA, E. T.; SILVA, L. R. C.; BORSATO, D. Application of the multiresponse optimization simplex method to the biodiesel B100 obtaining process. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 37, n. 1, p. 107-118, jan./jun. 2016.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion** .2. ed. London: Oxford University Press. 1975.

CREMASCO, H.; GALVAN, D.; ANGILELLI, K. G.; BORSATO, D.; DE OLIVEIRA, A. G. Influence of film coefficient during multicomponent diffusion – KCl/NaCl in biosolid for static and agitated system using 3D computational simulation. **Food Sci. Technol.**, Campinas, dez.2019.

CUSSLER, E. L. **Multicomponent Diffusion**. Nova York: Elsevier Scientific Publishing Company. 1976.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v.12, n.4, 214–219.1980.

DICKEL, C.; JUNKES, J. K.; TONIAL, I. B.; CASTRO-CISLAGHI, F. P. Determinação do teor de sódio e lactose em queijos mussarela e colonial consumidos na região sudoeste do Paraná. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v.71, n.3, p.144-152.2016.

EL-AQUAR, A. A.; MURR, F. E. X. Estudo e modelagem da cinética de desidratação osmótica do mamão formosa (Carica papaya L.) **Ciênc. Tecnol., Aliment.**, Campinas, v.23, n.1, p.69-75, abr.2003.

FERAREZ, C. S.; GOEDEL, F.; PRAVIA, Z. M. C. Numerical and experimental evaluation of a beam column rigid connection bolted with endplate. **Teoria e Prática na Engenharia Civil**, n.22, p.25-32, Outubro, 2013.

FURTADO, M. M. **A arte e a ciência do queijo**. Globo.1991.

GÓMEZ-SALAZAR J. A.; CLEMENTE-POLO G.; SANJUÁN-PELLICCER N. Review of mathematical models to describe the food salting process. **Dyna**, v.82, p.23–30.2015.

GRIESSER, U. J. Polymorphism: in the Pharmaceutical Industry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2006.

GUINEE T. P.; MULHOLLAND E. O.; MULLINS C.; CORCORAN M. O. Effect of salting method on the composition, yield and functionality of low moisture Mozzarella cheese, **Milchwissenschaft**. v.55 ,p.136–139.2000.

GUINEE, T.P. Salting and the role of salt in cheese. **International Journal of Dairy Technology**. v.57, n.23,p. 99-109.2004.

HAO,F.; LU, L.; WANG, J. Finite element analysis of moisture migration of multicomponent. foods during storag. **Journal of Food Process Engineering**, China, v.40, n.1. p 1-10, 2016.

HARRINGTON, E. C. The desirability function. **Industrial Quality Control**, v.21, n.10,p. 494–498.1965.

HORITA C. N.; MESSIAS V.C.; MORGANO M.A.; HAYAKAWA F. M.; POLLONIO M.A.R. Textural, microstructural and sensory properties of reduced sodium frankfurter sausages containing mechanically deboned poultry meat and blends of chloride salts. **Food Research International** , v.66,p.29-35.2014.

JANA A.H.; MANDAL P.K . Manufacturing and quality of mozzarella cheese: A review. **International Journal of Dairy Science** , v.6, p.199-226.2011.

JIN, J.M. **The Finite Element Method in Electromagnetics**. 3. Ed. Nova York: Wiley, 1993.

JUNG, R.S.; YANG, S. R.; HAN, J. K.; KANG, G. H.; LEE, G.H. Determination of Lead, Cadmium, and Chromium in Hair Optimised by Simplex Method Using Electrothermal Vaporization-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Analytical Sciences**,v. 17, p. 999-1002.2001.

KOSIKOWSKI, F. **Cheese and fermented milk foods**. FV Kosikowski and Associates. New York, NY.1978.

LEE J. D. **Concise inorganic chemistry**. Champman & Hall, 5th ed.1996

MARINHEIRO, M.F.; GHIZZI, L.G .; CERESER, N.D .; LIMA, H.G .;TIMM, C.D. Qualidade microbiológica de queijo mussarela em peça e fatiado. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 36, n. 3, p. 1329-1334, maio/jun. 2015.

MARTHA, L. F. **Análise de estruturas: conceitos e métodos**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2010. 524 p.

MICHALOWSKI,J.;HALABURDA,P. Flow-injection chemiluminescence determination of epinephrine in pharmaceutical preparations using raw apple juice as enzyme source. **Talanta**, v. 55, p.1165-1171.2001.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Ed. da UNICAMP, 1995.

NETO, B.B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**, Editora da Unicamp: Campinas, 2001.

NOGUEIRA, A.F.L. Análise de cabos coaxiais cilíndricos usando a técnica dos elementos finitos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Joinville, v. 29, n. 4, p. 565-573, set. 2007.

ONSAGER, L. Theories and problems of liquid diffusion. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 46, n.5, p.241–265.1945.

PAULSEN, M. T.; NYS, A.; KVARBERG, R.; HERSLETH, M. Effects of NaCl substitution on the sensory properties of sausages: temporal aspects. **Meat Science**, v. 98, n.2, p. 164-170, out. 2014.

PAZ, N.F.; GONÇALVES, DE OLIVEIRA. E.; VILLALVA, F.J.; ARMADA M.; RAMÓN, A.N. Effect of pH at drainage on the physicochemical, textural and micro-structural characteristics of mozzarella cheese from goat milk. **Food Sci Technol**, v.37, p.193–201.2017.

PINOTTI, A.; GRAIVER, N.; CALIFANO, A.; ZARITZKY, N. Diffusion of Nitrite and Nitrate Salts in Pork Tissue in the Presence of Sodium Chloride. **Journal of food science**, v. 67, n. 6, p.2165- 2171, 2001.

RAKOTONDRA MASY-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.

RENOU, J.P.; FOUCAT, L.; BONNY, J.M. Magnetic resonance imaging studies of water interactions in meat. **Food Chemistry**. França, v.82, p.35-39, Jul.2003.

RIBERO, G. G.; RUBIOLO, A. C.; ZORRILLA, S. E. Microstructure of mozzarella cheese as affected by the immersion freezing in NaCl solutions and by the frozen storage. **Journal of Food Engineering**, v.91, p. 516–520.2009.

RICE, S.A.; DINNER, A.R. **Advances in Chemical Physics**. John Wiley & Sons, vol. 148, 1.ed. 2011.

RODRIGUES, F. M.; ROSENTHAL, A.; TIBURSKI, J. H. Alternatives to reduce sodium in processed foods and the potential of high pressure technology. **Food Science and Technology**, v.36, p.1-8.2016.

RODRIGUES, J. F.; GONÇALVES, C. S.; PEREIRA, R. C.; CARNEIRO, J. D. S.; PINHEIRO, A. C. M. Utilization of temporal dominance of sensations and time intensity methodology for development of low-sodium Mozzarella cheese using a mixture of salts. **Journal of Dairy Science**, Minas Gerais, v. 97, n.8, p. 4733-4744, ago.2014.

SCOTT, W. J. Water relations of food spoilage microorganisms. **Adv. Food**. v.7, p.83-127.1957.

SCHWARTZBERG, H.G.; CHAO, R.Y. Solute diffusivities in leaching process. **Food Technol**. v.36, 73–86. 1982.

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. **J Dairy Sci**, v. 96, p. 6186–6198.2013(a).

SILVA, S.A.T.; VIDAL, P.J.F.; HOLANDA, A.S.; JUNIOR, E.P. Análise viscoelástica de pavimentos asfálticos utilizando elementos finitos e infinitos. **Transportes**, v. 21, n. 3, p. 5–13.2013(b).

SILVA, H.L.A.; BALTHAZAR, C. F.; ESMERINO, E. A.; VIEIRA, A. H.; CAPPATO, L. P.; NETO, R.P.C.; VERRUCK, S.; CAVALCANTI, R.N.; PORTELA, J.B.; ANDRADE, M.M.; MORAES, J.; FRANCO, R.M.; TAVARES, M.I.B.; PRUDENCIO, E.S.; FREITAS, M.Q.; NASCIMENTO, J.S.; SILVA, M.C.; RAICES, R.S.L.; CRUZ, A. G. Effect of sodium reduction and flavor enhancer addition on probiotic Prato cheese processing. **Food Research International**, v.99,p.247-255.2017.

SORIANO, H. L.; LIMA, S. D. S. **Método de Elementos Finitos em Análise de Estruturas**. EdUSP. 2003.

SPENDLEY, W.; HIMSWORTH, F. R.; HEXT, G. R. Sequential application of simplex designs in optimization and evolutionary operation. **Technometrics**, v. 4,n. 4, p. 441-461.1962.

VAZ, L.E. **Métodos dos elementos finitos em análise de estruturas**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2010.

VERRUMA-BERNARDI, M. R.; DAMÁSIO, M. H.; VALLE, J. L. E.; OLIVEIRA, A. J. Elaboração do queijo Mozzarella de leite de búfala pelos métodos tradicional e da acidificação direta. **Ciênc Tecnol Aliment**, v.20,n.2,p.138–144.2000.

YOTSUYANAGI, S.E.; CONTRERAS-CASTILLO, C.J.; .HAGUIWARA, M.M.H.; CIPOLLI, K. M.V.A.B.; LEMOS, A.L.S.C.; MORGANO, M.A.; YAMADA, E.A. Technological, sensory and microbiological impacts of sodium reduction in frankfurters. **Meat Science**, v.115, p.50-59, 2016.

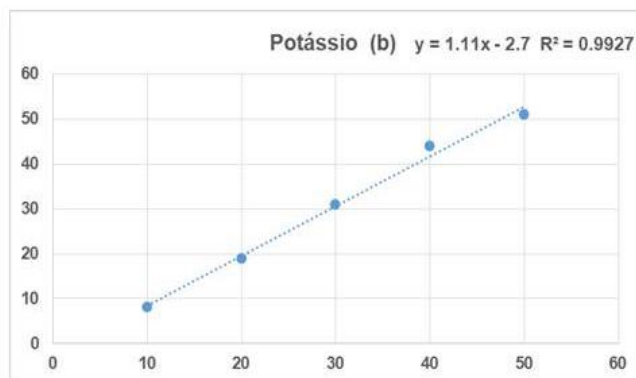
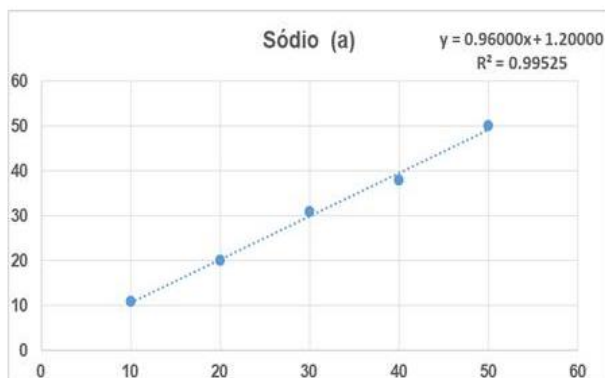
ZHANG,Q.; XIONG,S.; LIU, R.; XU,J.; ZHAO,S. Diffusion kinetics of sodium chloride in Grass carp muscle and its diffusion anisotropy. **Journal of Food Engineering**,China, v. 107,p.331-318,Dez. 2011.

ZORRILLA, S. E.; RUBIOLO, A. Modeling NaCl and KCl movement in Fynbo cheese during salting. **Journal of Food Science**, v.59, n.5, 976–980.1994.

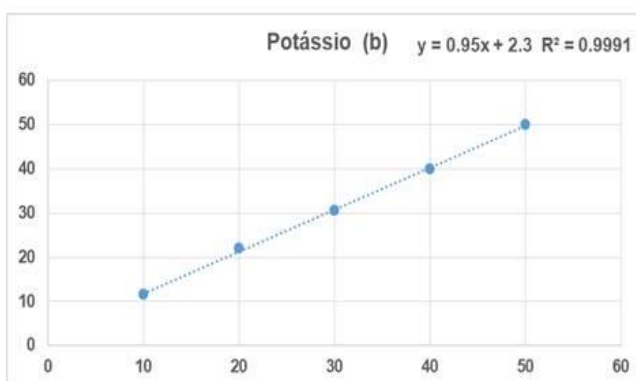
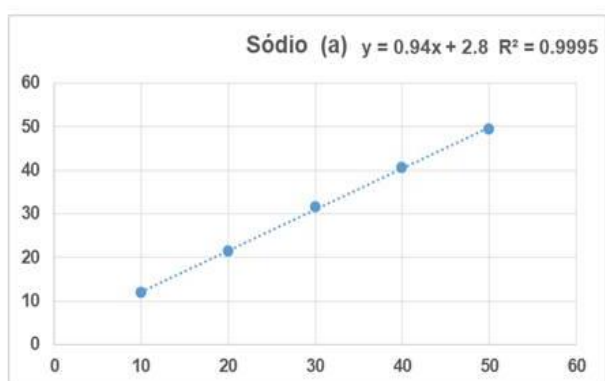
APÊNDICES

APÊNDICE A

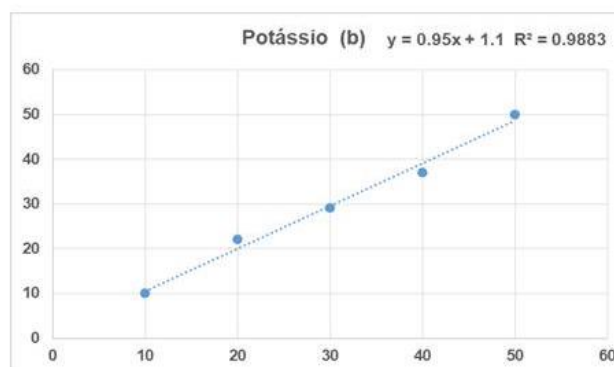
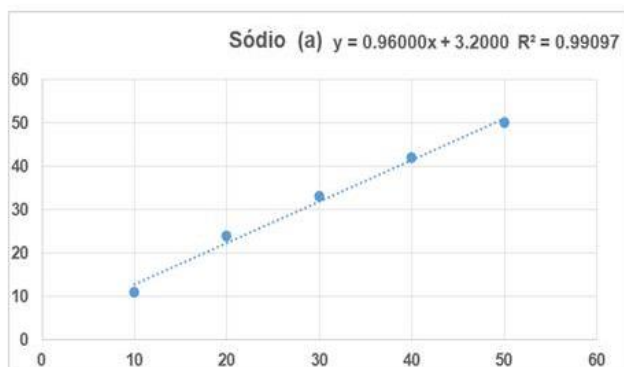
Curva analítica para a determinação de sódio (a) e potássio (b) durante o sistema estático para o queijo Mussarela.



Curva analítica para a determinação de sódio (a) e potássio (b) durante o sistema dinâmico para o queijo Mussarela.



Curva analítica para a determinação de sódio (a) e potássio (b) durante o sistema estático para o queijo Prato.



Curva analítica para a determinação de sódio (a) e potássio (b) durante o sistema dinâmico para o queijo Prato.

