



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MIRIAN SOUZA PRADO BORDIN

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS
ENVOLVIDOS NA TRANSFERÊNCIA DE MASSA DE ÍONS
Na⁺, K⁺ E Fe²⁺ DURANTE A SALGA DE COGUMELOS
CHAMPIGNON PRÉ-COZIDOS.**

MIRIAN SOUZA PRADO BORDIN

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS
ENVOLVIDOS NA TRANSFERÊNCIA DE MASSA DE ÍONS
Na⁺, K⁺ E Fe²⁺ DURANTE A SALGA DE COGUMELOS
CHAMPIGNON PRÉ-COZIDOS.**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Dionisio Borsato

Londrina
2019

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

B729s Bordin, Mirian Souza Prado.
Simulação e otimização dos parâmetros envolvidos na transferência de massa de íons Na⁺, K⁺ e Fe²⁺ durante a salga de cogumelos champignon pré-cozidos / Mirian Souza Prado Bordin. - Londrina, 2019.
94 f. : il.

Orientador: Dionisio Borsato.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.
Inclui bibliografia.

1. Difusão - Tese. 2. Adsorção - Tese. 3. Método de elementos finitos - Tese. 4. Otimização simplex - Tese. I. Borsato, Dionisio. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

MIRIAN SOUZA PRADO BORDIN

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS ENVOLVIDOS NA
TRANSFERÊNCIA DE MASSA DE ÍONS Na⁺, K⁺ E Fe²⁺ DURANTE A
SALGA DE COGUMELOS CHAMPIGNON PRÉ-COZIDOS.**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, para a obtenção do título de Doutor.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dra. Amélia Elena Terrile
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

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

Prof. Dra. Maria Josefa Santos Yabe
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Mario Henrique Montazzolli Killner
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 3 de Setembro de 2019.

Dedico este trabalho à minha mãe
Luzia, ao meu esposo Ivan e ao meu
filho Gael.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Dionisio Borsato pela dedicação e compreensão prestada na orientação deste trabalho, mas sobretudo pela sua amizade, meus sinceros reconhecimento e gratidão.

Aos professores da Universidade Estadual de Londrina (UEL) do Departamento de Química, pela oportunidade de realização do curso de pós graduação e todos ensinamentos compartilhados.

Agradeço imensamente à Hágata e ao Diego, pela amizade, as risadas e por toda ajuda na realização deste trabalho.

A Karina, pelas discussões produtivas, a amizade e o incentivo.

Agradeço a Bruna, Felipe, Marco, Gustavo, e o Fábio que ajudaram na realização experimental deste trabalho.

Aos meus amigos Ana Paula e David, pelas risadas e descontração.

À minha mãe Luzia, aos meus tios Olga e Arthur e familiares, por todo amor, convivência, apoio, incentivo e estímulo que demonstraram aos meus estudos.

Ao meu marido Ivan Bordin, pelo amor, compreensão, ajuda e apoio ao meu trabalho.

Aos amigos do grupo de pesquisa LPAC que são uma verdadeira família científica.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, me auxiliaram na realização deste trabalho.

A Deus, responsável pela força necessária para que eu possa seguir meu caminho.

BORDIN, Mirian Souza Prado. **Simulação e otimização dos parâmetros envolvidos na transferência de massa de íons Na^+ , K^+ e Fe^{2+} durante a salga de Cogumelos Champignon Pré-Cozidos.** 2019. 94 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

RESUMO

O cogumelo é considerado um alimento funcional e pode proporcionar benefícios para a saúde por apresentar componentes bioativos. Além disso, ele não apresenta fatores antinutricionais que possam afetar a biodisponibilidade do ferro. Tal fato possibilita o enriquecimento deste alimento com ferro, o qual é um elemento essencial à vida, e que pode ser uma alternativa para resolver a deficiência deste mineral no organismo. Devido ao fato de o cogumelo ser um alimento altamente perecível, por conta de sua alta atividade de água, sua conservação pelo método de salga em salmoura é muito utilizada no Brasil para aumentar sua vida útil. A conserva do cogumelo utiliza o sal cloreto de sódio (NaCl). No entanto, ingerir elevado teor de sódio tem provocado hipertensão arterial no consumidor, logo, um ótimo substituto parcial do NaCl é o cloreto de potássio (KCl). Sendo assim, foram feitos dois experimentos. No primeiro, foi realizada a construção da modelagem matemática, com base na generalização da segunda lei de Fick, da difusão simultânea para NaCl e KCl durante a salga em salmouras estática e agitada em cogumelos champignon (*Agaricus bisporus*) pré-cozidos, e simulada através do método de elementos finitos. Os coeficientes de difusão principais e cruzados e o número *Biot* foram determinados com aplicação do método de otimização simplex supermodificado por meio da minimização dos erros percentuais. Os desvios entre os dados simulados e experimentais foram de 5,78% para o NaCl , e 4,78% para o KCl , em salmoura estática, e 4,95% para o NaCl e 4,35% para o KCl , em salmoura agitada. No segundo experimento foi construída uma modelagem matemática da transferência de massa dos íons Na^+ , K^+ e Fe^{2+} durante a salga em salmouras estáticas e agitadas nos cogumelos champignon, e simuladas pelo método de elementos finitos. Nesta modelagem foi considerada a difusão para todos os íons e adsorção no modelo de Langmuir para o íon ferroso. Os erros percentuais de cada espécie na transferência de massa foram de 3,11% a 15,34%. Os parâmetros envolvidos na transferência de massa foram determinados por aplicação do método de otimização simplex supermodificado, e foi possível verificar um aumento nos coeficientes de difusão principais dos íons Na^+ e K^+ quando comparado com valores do primeiro experimento. Com o sistema de agitação, o íon ferroso foi 81,43 % (m/v) adsorvido da salmoura para o cogumelo, sendo que no sistema estático foi 46,43% (m/v). Em ambos os experimentos, os resultados das simulações foram coerentes com os valores experimentais, validando a capacidade preditiva do modelo obtido e, com isso, foi possível verificar a influência do filme formado na superfície do cogumelo durante a difusão dos sais.

Palavras chaves: Difusão. Ferro. Adsorção. Método de elementos finitos. Otimização simplex.

BORDIN, Mirian Souza Prado. **Simulation and optimization of the parameters involved in Na⁺, K⁺ and Fe²⁺ ion mass transfer during salting of pre-cooked Champignon Mushrooms.** 2019. 94 p. Thesis (Postgraduate Program in Chemistry) - State University of Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

The mushroom is considered a functional food and it can provide health benefits because it presents bioactive components. Besides, it has no antinutritional factors that could affect iron bioavailability. This enables the enrichment of this food with iron, which is an essential element of life, and it could be an alternative to solve the deficiency of this mineral in the body. Due to the fact that the mushroom is a highly perishable food, because of its high water activity, its conservation by the brine salting method is widely used in Brazil to increase its shelf life. Preserved mushroom uses sodium chloride salt (NaCl). However, ingesting high amounts of sodium has caused high blood pressure in the consumer, so a great partial substitute for NaCl is potassium chloride (KCl). Therefore, two experiments were performed. The first was the construction of mathematical modeling, based on the generalized Fick's Second Law, of the simultaneous diffusion of NaCl and KCl during the salting in static and agitated brines in pre-cooked champignon mushrooms (*Agaricus bisporus*), and simulated by Finite Element Method. The main and cross diffusion coefficients and the Biot number were determined by applying the supermodified simplex optimization method, by minimizing the percentage errors. Deviations between simulated and experimental data were 5.78% for NaCl, and 4.78% for KCl in static brine, and 4.95% for NaCl and 4.35% for KCl in agitated brine. In the second experiment, it was constructed a mathematical modeling of the Na⁺, K⁺ and Fe²⁺ ions mass transfer during salting in static and agitated brines in champignon mushrooms, and it was simulated by finite element method. In this modeling, it was considered the diffusion for all ions and adsorption in the Langmuir model for ferrous ion. The percentage errors of each species in mass transfer ranged from 3.11% to 15.34%. The parameters involved in mass transfer were determined by applying the supermodified simplex optimization method, and it was possible to verify an increase in the main diffusion coefficients of the Na⁺ and K⁺ ions when compared with values of the first experiment. Within the agitation system, the ferrous ion was 81.43% (m / v) adsorbed from the brine to the mushroom, and in the static system it was 46.43% (m / v). In both experiments the results of the simulations were consistent with the experimental values, validating the predictive capacity of the obtained model and, thus, it was possible to verify the influence of the film formed on the mushroom surface during salt diffusion.

Keywords: Diffusion. Iron. Adsorption. Finite element method. Simplex Optimization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Discretização de um domínio, elemento tetraédrico com 10 nós	23
Figura 2	– Diferentes tipos de elementos finitos (MARTINS e KOVESDY, 2012).....	24
Figura 3	– Dimensões médias dos cogumelos champignon; convenção adotada para os eixos imaginários e a malha tetraédrica usada nas simulações	44
Figura 4	– Erro percentual entre os valores simulados e experimentais para as concentrações de NaCl e KCl na otimização do processo de difusão sem agitação	47
Figura 5	– Estabilização dos coeficientes principais (D_{11} e D_{22}) e cruzados (D_{12} e D_{21})(a) e h_m/λ_m (b) durante o processo de otimização.....	48
Figura 6	– (MEV) Microscopias da fratura do cogumelo pré-cozido: antes da salga na lateral do chapéu (a) e na lateral da haste (c);e após imersão de 48 horas em salmoura estática na lateral do chapéu (b) e na lateral da haste (d). Escala bar: 100,0 μm (800 \times).....	50
Figura 7	– Perfil de difusão das concentrações experimentais e simuladas dos sais NaCl e KCl ao longo do tempo em salmoura estática (a) e salmoura agitada (b)	52
Figura 8	– Perfil de distribuição de concentração do KCl no cogumelo no eixo Z em salmouras estática (a) e agitada (b) , durante um período de até 100h de salga, obtido por simulação.....	53
Figura 9	– Perfil de distribuição de concentração do NaCl no cogumelo no eixo Z em salmouras estática (a) e agitada (b), durante um período de até 100h de salga, obtido por simulação.....	54
Figura 10	– Perfil de distribuição das concentrações do NaCl (a) e KCl (b), após 25 h de simulação do processo de difusão em salmoura agitada.	55
Figura 11	– Perfil de distribuição das concentrações do KCl, ambos os sistemas equalizados, em salmoura estática a 40 horas (a) e em salmoura agitada a 35 horas (b).	55

Figura 12 – Dimensões médias dos cogumelos champignon; convenção adotada para os eixos imaginários e a malha tetraédrica usada nas simulações.	69
Figura 13 – (μ CT) Microtomografia do interior do cogumelo pré-cozidos (SkyScan 1173, 1 pixel = 12,5 μ m)	74
Figura 14 – Ajuste da isoterma de Langmuir na forma linearizada	75
Figura 15 – Ajuste da isoterma de Freundlich na forma linearizada.....	76
Figura 16 – Perfil de difusão das concentrações experimentais e simuladas dos sais NaCl e KCl ao longo do tempo em salmoura estática (a) e salmoura agitada (b).	80
Figura 17 – Perfil das concentrações adsorvidas experimentais e simuladas de Fe ²⁺ por 10g de cogumelo em 100 ml de salmoura (NaCl+KCl+Fe ²⁺ +Água) ao longo do tempo em salmoura estática (a) e salmoura agitada (b).....	81
Figura 18 – Perfil de distribuição de concentração do NaCl no cogumelo no eixo Z em salmouras estática (a) e agitada (b), durante um período de até 50 horas de salga, obtido por simulação.....	82
Figura 19 – Perfil de distribuição de concentração do KCl no cogumelo no eixo Z em salmouras estática (a) e agitada (b), durante um período de até 20 horas de salga, obtido por simulação.....	82
Figura 20 – Perfil de distribuição das concentrações do Fe ²⁺ (g/100mL de salmoura) no cogumelo, após 79,58 h de simulação do processo de transferência (a) em salmoura estática e (b) em salmoura agitada.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do cogumelo utilizado antes de iniciar o processo de salmoura por imersão	45
Tabela 2 – Características iniciais da salmoura utilizada na salga	46
Tabela 3 – Limite inferior e limite superior dos coeficientes de difusão, número <i>Biot</i> e a razão entre os coeficientes de filme e condutividade mássica (h_m/λ_m) utilizados na otimização simplex.	46
Tabela 4 – Coeficientes de difusão principais e cruzados, número de <i>Biot</i> e coeficiente de transferência de massa.	49
Tabela 5 – Erros percentuais de cada espécie após a estabilização.....	77
Tabela 6 – Coeficientes de difusão principal e cruzado, número de <i>Biot</i> e coeficiente de transferência de massa.	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MEF	Método de elementos finitos
NaFeEDTA	Sódio ferro etileno diamino tetracético
Anvisa	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
OMS	Organização Mundial da Saúde
FOSs	Fructooligosacarídeos
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
BDF	Backward Differentiation Formula
Bi	Número de Biot
Aa	Atividade de água
μ -CT	Porosidade por microtomografia computadorizada de raios-X

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	13
CAPÍTULO I	15
1.1 SALGA	16
1.2 COGUMELO	17
1.3 FERRO	18
1.4 TRANSFERÊNCIA DE MASSA	20
1.5 MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS (MEF)	22
1.6 OTIMIZAÇÃO SIMPLEX.....	25
1.7 REFERÊNCIAS.....	27
CAPÍTULO II	33
RESUMO	34
2.1 INTRODUÇÃO	35
2.2 OBJETIVOS	38
2.2.1 Objetivo Geral.....	38
2.2.2 Objetivos Específicos	38
2.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
2.3.1 Preparo Das Amostras	39
2.3.2 Preparo Da Salmoura.....	39
2.3.3 Amostragem E Determinação De Umidade.....	40
2.3.4 Análises Físico-Químicas	40
2.3.4.1 Quantificação de íons sódio e potássio	40
2.3.4.2 Composição proximal do cogumelo.....	41
2.3.5 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV).....	41
2.3.6 Modelagem Matemática	41
2.3.7 Simulação Por Elementos Finitos.....	43
2.3.8 Ajuste Dos Coeficientes De Difusão E h_m/λ_m E Teste Estatístico	44
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
2.5 CONCLUSÕES	56
2.6 REFERÊNCIAS.....	57

CAPÍTULO III	60
RESUMO	61
3.1 INTRODUÇÃO	62
3.2 OBJETIVOS	64
3.2.1 Objetivo Geral.....	64
3.2.2 Objetivos Específicos	64
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS	65
3.3.1 Preparo Das Amostras	65
3.3.2 Salga	65
3.3.3 Quantificação Do Sódio, Potássio E Ferro	66
3.3.4 Adsorção Do Fe ²⁺ Em Cogumelo.....	66
3.3.5 Modelagem Matemática	68
3.3.5.1 Construção da geometria e a geração da malha.....	68
3.3.5.2 Implementação da modelagem matemática	69
3.3.6 Determinação Da Porosidade Por Microtomografia Computadorizada De Raios-X (μ -CT).....	72
3.3.7 Ajuste Dos Coeficientes De Difusão, Número Biot E Teste Estatístico	72
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	74
3.5 CONCLUSÕES	84
3.6 REFERÊNCIAS.....	85
CONCLUSÕES GERAIS	89
APÊNDICES	90
APÊNDICE A.....	91
APÊNDICE B.....	92
ANEXOS	93
ANEXO A	94

INTRODUÇÃO GERAL

O cogumelo é um alimento fonte de vitaminas e, considerando-o em base seca, sua composição de macronutrientes é relativamente alta, pois apresenta um baixo valor calórico com um alto teor de proteína, além de ser uma fonte de minerais e fibras alimentares (REIS et al., 2012). Ele também é considerado um alimento funcional e pode proporcionar benefícios para a saúde por apresentar componentes bioativos e, além disso, não apresenta fatores antinutricionais que podem afetar a biodisponibilidade do ferro. Isto possibilita o enriquecimento deste alimento com ferro, o qual é um elemento essencial à vida, e pode ser uma alternativa para resolver a deficiência deste mineral no organismo (REIS et al., 2017; BACH et al., 2017; REGULA et al., 2010).

Nos últimos anos, os brasileiros têm procurado consumir mais cogumelos, devido aos conhecimentos de seus benefícios à saúde. No entanto, a forma mais consumida é em conserva, por ser um alimento altamente perecível devido à sua alta atividade de água, sendo assim submetido à conservação pelo método de salga em salmoura para aumentar sua vida útil (BRAGAGNOLO et al., 2001; GRACIOLLI et al., 2010; BORDIN et al., 2019).

Na salga por salmoura, o cloreto sódio (NaCl) é o sal utilizado pelo fato de apresentar função antimicrobiana. Entretanto, seu consumo excessivo pode provocar aumento da pressão arterial do indivíduo e, por isso, cada vez mais os consumidores de produtos conservados em sal estão interessados em produtos com menor teor de sódio, mas sem grandes mudanças sensoriais (FELTRIN et al., 2014; BARAT et al., 2011). O cloreto de potássio (KCl) é um ótimo substituto parcial para o cloreto de sódio, pois, uma elevada ingestão de potássio aumenta a excreção de sódio pelos rins, resultando em um efeito anti-hipertensivo (ARMENTEROS, et al., 2009; BORSATO et al., 2012).

Pouco se sabe sobre fatores que influenciam a transferência de massa em alimentos durante a salga com a substituição parcial do cloreto de sódio pelo cloreto de potássio e, juntamente, a adição do cloreto ferroso. Quando há transferência de vários solutos de um líquido para um sólido, além do coeficiente de difusão principal de cada soluto, é necessário conhecer também os coeficientes de difusão cruzados, que unem a influência de um soluto no fluxo do outro soluto, bem

como o número de *Biot* (BONA et al., 2007b) e, para avaliar todas estas variáveis ao mesmo tempo, a simulação multicomponente é a mais recomendada.

A simulação em plataforma multifísica com base no método de elementos finitos (MEF) é uma metodologia de análise que vem ganhando cada vez mais espaço em áreas da ciência. O MEF é usado para resolver equações diferenciais com uma formulação variacional ou um procedimento de peso residual, onde uma equação diferencial parcial é transformada em um sistema de equações diferenciais ordinárias quando o problema é dependente do tempo (GALVAN et al., 2019). Vários autores têm utilizado a simulação por elementos finitos, acoplado a métodos de otimização, para determinações de parâmetros de transferência de massa (BONA et al., 2007a; BORDIN et al., 2019; BORSATO et al., 2012; ANGILELLI et al., 2015).

No decorrer dos anos, vários métodos de otimização foram desenvolvidos, a fim de melhorar as condições de processamento e formulação. A otimização simplex é uma ferramenta que não requer o uso de matemática complexa e é muito útil em trabalhos científicos para otimização dos parâmetros operacionais de equipamento e de variáveis relacionadas a procedimentos que utilizam várias técnicas e análises (EIRAS e ANDRADE, 1996; BEZERRA et al., 2016).

Desse modo, o objetivo do trabalho foi modelar e simular a transferência dos íons Na^+ , K^+ e Fe^{2+} durante a salga em salmoura estática e agitada do cogumelo champignon (*Agaricus bisporus*), utilizando o método de elementos finitos, associado com a otimização simplex supermodificado, para verificar as taxas de transferência e a influência do filme formado na superfície do cogumelo durante a difusão dos sais.

O trabalho foi dividido em três capítulos. O primeiro capítulo abordou os fundamentos teóricos da tese sob forma de revisão bibliográfica.

No segundo capítulo, foi realizada a construção da modelagem matemática e a simulação da difusão dos sais NaCl e KCl , durante a salga do cogumelo champignon em salmoura estática e agitada, utilizando o método de elementos finitos, associado com a otimização simplex supermodificado.

No terceiro capítulo, foram modeladas e simuladas a transferência de Na^+ , K^+ por difusão e Fe^{2+} por difusão e adsorção durante a salga em salmoura estática e agitada do cogumelo champignon, utilizando o método de elementos finitos, associado com a otimização simplex supermodificada.

CAPÍTULO I

Revisão Bibliográfica

1.1 SALGA

A salmoura é um dos métodos mais antigos de conservação de alimentos, no qual se utiliza como sal o cloreto de sódio, que aumenta o sabor e melhora a adsorção de água no alimento. Além disso, o sal reduz os valores da atividade da água em alimentos, gerando mudanças no metabolismo celular do microrganismo devido a seu efeito osmótico (ALBARRACÍN et al., 2011). Logo, a capacidade de sobrevivência ou multiplicação dos microrganismos que estão presentes em um alimento necessita da presença de água na forma disponível, e o parâmetro que mede a disponibilidade de água em um alimento denomina-se “atividade de água” (Aa). A diminuição do valor de Aa pode ser provocada pela adição de sais no alimento, sendo essa redução variável em função da natureza das substâncias adicionadas, da quantidade e da temperatura (FRANCO e LANDGRAF, 2003).

A difusão de NaCl em alimentos durante a salga úmida (imersão) é definida pela teoria da difusão de Fick. A teoria da difusão de substâncias isotrópicas baseia-se na hipótese de que a taxa de transferência da substância que se difunde através de uma área unitária de uma seção é proporcional ao componente normal do gradiente de concentração (CRANK, 1975; DIXIT et al., 2018).

Embora o NaCl seja essencial para a saúde humana, controlando a pressão sanguínea e ajudando a transmissão de impulsos de células nervosas, a maioria das pesquisas em países industrializados relatam um consumo diário médio de sal de 8 a 10 g por pessoa, enquanto que 2 g por dia é fisiologicamente suficiente para uma pessoa que pesa 60 kg. A ingestão excessiva de sódio tem sido claramente ligada à hipertensão, aumentando o risco de acidente vascular cerebral e doenças cardiovasculares e, até mesmo, alguns tipos de câncer, juntamente com maior excreção de cálcio, o que pode levar à osteoporose (HARKOUSS et al., 2018). Deste modo, cada vez mais os consumidores de produtos conservados em sal estão interessados em produtos com menor teor de sódio, mas sem grandes mudanças sensoriais (FELTRIN et al., 2014; BARAT et al., 2011). Desta forma, o cloreto de potássio é um ótimo substituto parcial para o cloreto de sódio, pois uma elevada ingestão de potássio aumenta a excreção de sódio pelos rins, resultando em um efeito anti-hipertensivo (ARMENTEROS et al., 2009; BORSATO et al., 2012). Além disso, reduz o risco de acidente vascular cerebral, impedindo o desenvolvimento vascular

renal, glomerular e a lesão tubular, diminui a excreção urinária de cálcio, reduzindo a formação de cálculos renais e reduz a desmineralização do osso (osteoporose) (HE e MACGREGOR, 2001).

Sabe-se que o NaCl não pode ser eliminado ou substituído totalmente pelo KCl, pois este sal confere um gosto amargo ao alimento (BORSATO et al., 2012). A substituição do cloreto de sódio por cloreto de potássio é aceitável para os consumidores para muitos alimentos, desde que não ultrapasse 30% a 40% do NaCl. Uma questão ainda a ser considerada sobre o KCl é que ele afeta os microrganismos nos alimentos de forma semelhante ao NaCl (DOYLE e GLASS, 2010).

Alguns estudos abordaram o processo de difusão do NaCl e KCl em carne de porco (BARAT et al., 2011), carne bovina (BAMPI et al., 2016), ovo de codorna (BORSATO et al., 2012) e queijo prato (BONA et al., 2007a). Contudo, há pouco conhecimento sobre os fatores que influenciam a transferência de massa em alimento durante a salga com a substituição parcial do teor de sódio pelo cloreto de potássio.

Entre vários tipos de alimentos como carnes, peixes, ovos, queijos, milho, ervilhas, azeitonas, pickles, batatas e cenouras, que são submetidos à salga, o cogumelo é um deles, pois é um alimento altamente perecível, devido à sua alta atividade de água, de modo que, para aumentar a sua vida útil, ele deve ser submetido a processos de conservação.

1.2 COGUMELO

O consumo de cogumelos em conserva no Brasil tem crescido nos últimos anos, principalmente, após a abertura do mercado externo e, também, em virtude do seu sabor refinado, do seu valor nutritivo e pelo seu potencial medicinal. (BRAGAGNOLO et al., 2001; GRACIOLLI et al., 2010).

O cultivo de cogumelos no Brasil está restrito às regiões Sul e Sudeste, com destaque aos *Agaricus bisporus* (champignon de Paris), *Lentinula edodes* (shiitake), *Pleurotus ostreatus*, *Pleurotus sajor-caju* (cogumelo ostra) e *Agaricus blazei* (cogumelo do sol), sendo que os dois primeiros ocupam,

respectivamente, primeiro e segundo lugar em consumo no Brasil (GRACIOLLI et al., 2010; DE PAULI, 2010).

O cogumelo é fonte de vitamina B1, B2, niacina, Biotina e vitamina C e, considerando-o em base seca, sua composição de macronutrientes é relativamente alta, pois apresenta um baixo valor calórico com um alto teor de proteína e, também, é fonte de minerais e fibras alimentares (REIS et al., 2012).

Os cogumelos vêm sendo pesquisados como alimentos funcionais, pois contêm vários compostos identificados com propriedades biologicamente ativas que têm a capacidade de fornecer benefícios à saúde humana quando consumidas. Estas propriedades bioativas incluem imunomodulador, antitumoral, anti-hipercolesterolemia, antibacteriana e antifúngica, anti-inflamatória, antiviral, anti-diabética, e efeitos benéficos cardiovasculares (REIS et al., 2017; VALVERDE et al., 2015). E dentre os compostos, destacam-se beta-glucanas, peptídeos, substâncias quitinosas, terpenos, esteróis e compostos fenólicos (BACH et al., 2017; VALVERDE et al., 2015).

Além de ser um alimento funcional, os cogumelos comestíveis não apresentam fatores antinutricionais, como os fitatos, que podem afetar a biodisponibilidade do ferro. Além disso, a presença de vitamina C nos cogumelos provavelmente aumentará a absorção do ferro. Sendo assim, poderiam ser enriquecidos com este elemento (REGULA et al., 2010).

1.3 FERRO

O ferro é um mineral essencial para a vida humana, pois é necessário para muitos processos biológicos, devido ao seu papel em quase todas as reações redox e no transporte de oxigênio pelo corpo (BRYCZEWSKA et al., 2019). Ele participa da síntese de hemoglobina, mioglobina, citocromos e enzimas e é essencial para a respiração, função mitocondrial, produção de energia, proliferação celular e reparo de DNA (CAMASCHELLA, 2017).

O teor de ferro no corpo depende da nutrição, sexo e estado de saúde. Em adultos, o estoque de ferro é cerca de 3 g no homem e 2,5 g na mulher. O ferro é encontrado no corpo no estado ferroso (Fe^{2+}) ou férrico (Fe^{3+}), e é incorporado em

complexos mono ou heteroproteicos como heme e não-heme formulários (DAHER e KARIM, 2017).

A deficiência em ferro, muitas vezes, pode ser causada por ingestão inadequada de alimento e/ou com baixa disponibilidade do mineral (BRYCZEWSKA et al., 2019). Assim, a deficiência desse mineral no indivíduo dificulta manter normais as funções fisiológicas dos tecidos, tais como sangue, cérebro e músculos (FAO/WHO, 2007).

Estima-se que 60% da população mundial apresente alguma deficiência em ferro (BRYCZEWSKA et al., 2019). A metade destes casos estão relacionados à anemia. Esta doença tem consequência importante para a saúde pública, pois afeta a mortalidade materna e infantil, o desempenho físico e o encaminhamento numeroso para profissionais de saúde (LOPEZ et al., 2016). Além disso, a deficiência em ferro pode ocasionar outras doenças como glossite, estomatite angular, coiloníquia, esclera azul e teia esofágica (BRYCZEWSKA et al., 2019; TORRES-FUENTES et al., 2012).

Como estratégias para controlar a deficiência de ferro, a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda programas de educação nutricional combinados com ações de suplementação e de fortificação de alimentos com ferro (WHO, 2001).

No Brasil, visando à diminuição da deficiência de ferro na população, em 2004, tornou-se obrigatório a fortificação de farinhas de trigo e milho com ferro e ácido fólico (BRASIL, 2002). Além disso, o Governo Federal criou o Programa Nacional de Suplementação de Ferro em 2005, o qual consiste na suplementação por sulfato ferroso para todas as crianças de seis a 24 meses de idade e gestantes ao iniciarem o pré-natal, independentemente da idade gestacional, até o terceiro mês pós-parto (BRASIL, 2013).

Para fortificações de farinhas de trigo e milho com ferro, a resolução RDC nº 344, de 13 de dezembro de 2002, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), permitia a utilização de sulfato ferroso desidratado (seco), fumarato ferroso, ferro reduzido, ferro eletrolítico, sódio ferro etileno diamino tetracético (NaFeEDTA), ferro bisglicina quelato e outros compostos de biodisponibilidade não inferior à dos compostos permitidos (BRASIL, 2002). Porém, em 2017, a Anvisa fez uma revisão na RDC n. 344/2002 dos compostos de ferro a serem adicionados às farinhas, baseando-se nas diretrizes da OMS, considerando os seguintes aspectos: biodisponibilidade relativa, segurança e viabilidade tecnológica. Desta forma, optou-se por permitir os

seguintes compostos para o enriquecimento das farinhas: sulfato ferroso, fumarato ferroso, sulfato ferroso encapsulado e fumarato ferroso encapsulado. Foram retirados os compostos de ferro de baixa biodisponibilidade, os quais podem comprometer a efetividade do programa na prevenção da anemia, conforme apontado em alguns estudos nacionais (BRASIL, 2017; BRASIL, 2018).

Em relação ao uso de sulfato ferroso como suplemento, há discussão da efetividade plena na prevenção de anemia por deficiência de ferro. Além disso, o uso do sulfato ferroso por crianças tem baixa aceitação, pelo fato de ter um gosto desagradável, escurecimento dos dentes e fezes e, em altas doses, causa desconforto abdominal (CONDÉ et al., 2017; GONTIJO et al., 2017; SZARFARC e MARCHIONI et al., 2019).

Sabe-se que o ferro ligado a um composto orgânico possui a biodisponibilidade superior ao mineral livre, pois forma complexos estáveis e neutros que protegem o micronutriente das reações químicas que ocorrem durante o processo digestivo e, desse modo, garante sua solubilidade no trato gastrointestinal até sua absorção (CAETANO-SILVA et al., 2017).

Devido ao fato de haver problemas com biodisponibilidade do ferro, alterações sensoriais, formação de sedimentos e o efeito do ferro sobre a oxidação lipídica, existe uma dificuldade da eficácia da fortificação de alimentos com ferro. Por isso, há interesse em encontrar um composto ou um método que possa resolver a maioria destes percalços na fortificação ou enriquecimento de alimentos com este mineral (CAETANO-SILVA et al., 2017; CONDÉ et al., 2017).

1.4 TRANSFERÊNCIA DE MASSA

A transferência de massa é um fenômeno ocasionado pela diferença de concentração, maior para menor, de um determinado soluto em certo meio. Dentro deste fenômeno temos diversas contribuições, das quais duas são mais importantes: a contribuição difusiva, que é o transporte de matéria em virtude das interações moleculares; e a contribuição convectiva, que é o auxílio ao transporte de matéria como consequência do movimento do meio (CREMASCO, 2016).

Além das contribuições, também existem diversas operações na transferência de massa, e uma que tem importância na transferência de massa do tipo

sólido-fluido é a adsorção. A adsorção estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes destes fluidos (DO NASCIMENTO et al., 2014).

Na transferência de massa dentro de alimentos sólidos, a difusão molecular ou fickiana na fase fluida é amplamente aceita por pesquisadores como mecanismo predominante. A primeira lei de Fick mostra que a migração líquida de moléculas de soluto, devido ao movimento aleatório, ocorre de uma região de alta concentração para uma de menor concentração. Assim, a força propulsora da difusão é o gradiente de concentração ou atividade química (AGUILERA, 2005).

A difusão ocorre através da solução ocluída no biossólido e a concentração geralmente pode ser avaliada pela 2ª lei de Fick, utilizando-se um coeficiente aparente de difusão do soluto no líquido. Quando vários solutos se difundem simultaneamente, além do coeficiente de difusão (D_{ii}), o coeficiente de difusão cruzado (D_{ij}) deve ser determinado, porque ocorre a influência de um soluto no fluxo de outro (BORSATO et al., 2012; ANGILELLI et al., 2015).

Há vários fatores que influenciam a difusão de soluto e água no alimento, os quais podem retardar, impedir ou facilitar os movimentos das moléculas ou íons e, conseqüentemente, diminuir ou aumentar a taxa de transferência de massa. Fatores como (GÓMEZ-SALAZAR et al., 2015; CLEMENTE et al., 2009):

- A quantidade de água no alimento: pois a capacidade de retenção de água, a qual é determinada através de sua interação com outras macromoléculas, é fator importante no processo de difusão, sendo os solutos mobilizados na fase aquosa do alimento.
- Concentração do soluto: as taxas de difusão do soluto e água estão positivamente correlacionadas com o aumento da concentração da salmoura.
- Organização estrutural molecular do alimento: as orientações das fibras e tamanhos de poros podem retardar ou facilitar o movimento dos íons.
- Aumento da temperatura no processo de difusão: que proporciona uma elevação da energia térmica das moléculas, ocasionando assim um aumento da taxa de difusão.

- Contração do alimento durante o processo de difusão: é provocada pela perda de umidade, a qual leva ao aperto da estrutura sólida do produto e ao encolhimento.
- O pH tem um efeito significativo na difusão de solutos e água porque este fator controla a capacidade de retenção de água.

Além dos fatores citados, quando um fluido está em contato com a superfície de um sólido, um filme é formado. Assim, na transferência de massa, leva-se em consideração a resistência da difusividade mássica, tanto interna como externa. A razão entre a resistência interna com a externa do sólido é quantificada pelo número de *Biot* de massa. Segundo Bona et al. (2007), quando o valor do número de *Biot* é igual ou superior a 100, podemos considerar que a resistência interna é limitante e, à medida que este valor diminui, aumenta a resistência externa, evidenciando a interferência de uma barreira física nos contornos da superfície do sólido (RAKOTONDRAMASY-RABESIAKA et al., 2010).

Segundo Lima (1961), a espessura do filme varia com o grau de perturbação do sistema; quanto maior a agitação, menor a sua espessura e maior a difusividade. Além disso, vários são os fatores que influenciam os parâmetros envolvidos no processo de difusão em bio-sólidos alimentares, tornando quase impossível determinar os efeitos individuais por métodos experimentais diretos. Portanto, métodos semi-empíricos, envolvendo dados experimentais com a equação de difusão de Fick, algoritmos de otimização e teste estatístico de comparação se fazem necessários nas determinações dos coeficientes de difusão principais e cruzados, bem como o coeficiente de filme e o número de *Biot* (BORSATO et al., 2012).

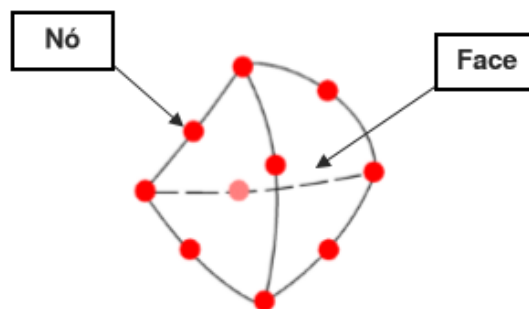
1.5 MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS (MEF)

O Método dos Elementos Finitos (MEF) tem suas origens no final do século XVIII, quando Gauss propôs a utilização de funções de aproximação para a solução de problemas matemáticos. Contudo, somente por volta de 1950, o método pôde evoluir devido aos avanços tecnológicos, graças ao advento da computação, o que solucionou a dificuldade e a limitação existente no processamento de equações algébricas complexas (LOTTI et al., 2006).

O Método dos Elementos Finitos (MEF) constitui-se na discretização (subdivisão) do domínio Ω em vários subdomínios, denominados elementos finitos, que mantêm as propriedades de quem os originou. Esses elementos são descritos por equações diferenciais e resolvidos por modelos matemáticos para que sejam obtidos os resultados desejados (ANGILELLI, 2013).

Os vértices do elemento são designados por nós ou pontos nodais (Figura 1). Um nó é um ponto do domínio no qual as variáveis do problema vão ser calculadas. Existem nós no interior e no exterior que se encontram na fronteira do elemento e podem ser usados para ligar um elemento a outro elemento finito. Ao conjunto de elementos finitos e pontos nodais dá-se, usualmente, o nome de malha de elementos finitos (CAMPILHO, 2012).

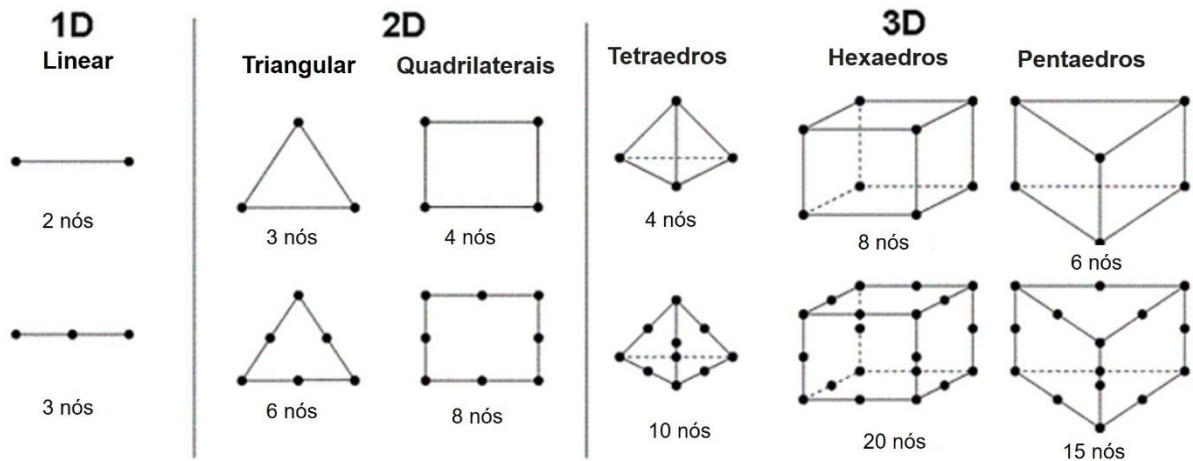
Figura 1 – Discretização de um domínio, elemento tetraédrico com 10 nós.



Fonte: Angilelli (2013).

Os elementos finitos apresentam várias formas geométricas (triangular, quadrilateral, cúbico etc.) em função do tipo e da dimensão do problema, se uni, bi ou tridimensional (Figura 2) (SOUZA, 2003).

Figura 2 - Diferentes tipos de elementos finitos



Fonte: Martins e Kovesdy (2012).

A precisão do método depende da quantidade de nós e elementos e do tamanho e tipo dos elementos presentes na malha. À medida que o tamanho dos elementos finitos tende à zero e, conseqüentemente, a quantidade de nós tende ao infinito, a solução obtida converge para a solução exata do problema (SOUZA, 2003).

De acordo com Puri e Anantheswaran (1993), as principais vantagens do MEF incluem:

- A variação espacial das propriedades do material pode ser tratada com relativa facilidade.
- As regiões irregulares podem ser modeladas com maior precisão.
- O método é mais adequado para problemas não-lineares.
- O tamanho dos elementos pode ser facilmente alterado.
- A interpolação espacial é muito mais significativa.
- Os problemas com as mais diversas condições de contorno podem ser facilmente trabalhados.

O método de elementos finitos é uma poderosa técnica numérica para a resolução de equações diferenciais, que permite a simulação de sistemas mais próximos à realidade. Frequentemente utilizadas na ciência alimentar, o MEF pode fornecer soluções para equações diferenciais que simulam fenômenos como transferência de calor e/ou transferência de massa (HAO et al., 2016).

Harkouss et al. (2018) desenvolveram um modelo multi-físico 3D baseado em elementos finitos para estimar a proteólise, a atividade da água e as distribuições de teor de sal e água durante os estágios de salga e pós-salga de baixa

temperatura no processo de presunto curado a seco. Angilelli et al. (2015) determinaram os coeficientes de difusão, o coeficiente de transferência de massa e o número de *Biot* na transferência de sacarose e fructooligosacarídeos (FOSs) para melão e água para solução, o qual foi modelado com base na forma generalizada da segunda lei de Fick, para difusão simultânea, e resolvida pelo método de elementos finitos.

1.6 OTIMIZAÇÃO SIMPLEX

No decorrer dos anos, vários métodos de otimização foram desenvolvidos com o objetivo de melhorar as condições de processamento, de formular produtos com alta qualidade e baixo custo, desenvolver novos produtos, além de considerações técnicas, legais e mercadológicas. São métodos que permitem otimizar um sistema sem que o pesquisador precise conhecer a forma da relação matemática existente entre a resposta e as variáveis independentes (EIRAS e ANDRADE, 1996; NETO et al., 1996).

Um destes métodos propostos é conhecido por simplex e foi apresentado por Spendley et al. (1962). O simplex é uma figura regular que se desloca sobre uma superfície, de modo a evitar regiões de resposta não satisfatória. No espaço k -dimensional, o simplex é um poliedro com faces planas contendo $k+1$ vértices, no qual k é o número de variáveis independentes que se deseja ajustar. Portanto, o simplex em uma dimensão é representado por uma linha, enquanto em duas dimensões é representado por um triângulo, em três dimensões por um tetraedro e hiperpoliedros representam múltiplas dimensões (BEZERRA et al., 2016).

A otimização simplex inicia-se atribuindo limites inferiores e superiores para cada fator que será controlado. Em seguida, a técnica calcula as coordenadas do simplex inicial, sendo que os níveis inferiores são escolhidos como primeiro vértice. Depois de estabelecido o simplex inicial, novas sequências experimentais são sugeridas pelo algoritmo. Assim, todos os experimentos podem ser orientados automaticamente em direção ao ótimo (BONA et al., 2000).

Uma variação do método de otimização simplex, denominada simplex modificado, foi desenvolvida por Nelder e Mead (1965) a partir do método simplex básico. O simplex modificado pode mudar seu tamanho e forma, ajustar-se melhor à superfície de resposta, descrevendo a região experimental estudada e,

consequentemente, permite uma determinação mais precisa do ponto ótimo. No algoritmo modificado, o simplex pode ser submetido a cinco operações: reflexão, expansão, contração, contração com mudança de direção e contração maciça. Com a finalidade de melhorar e trazer mais rapidez ao método, foi desenvolvido o simplex supermodificado, no qual houve ampliação destas operações citadas acima (BONA et al., 2000; BEZERRA et al., 2016; NETO et al., 1996).

A otimização simplex é uma ferramenta que não requer o uso de matemática complexa e é muito útil em trabalhos científicos para otimização dos parâmetros operacionais de equipamento e de variáveis relacionadas a procedimentos que utilizam várias técnicas e análises (cromatografia líquida e gasosa, espectrometria molecular e atômica, etc.) para melhorar a quantificação das substâncias de interesse ambientais, nutricional, biológico e farmacológico, entre outros (BEZERRA et al., 2016).

Santos et al. (2010) usaram a otimização simplex para a determinação de quantidades de traços de manganês provenientes de folhas de vegetais e águas de rio utilizando espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) após a pré-concentração. Foram otimizadas as variáveis, tais como pH, vazão de amostragem e concentração do eluentes, associadas ao desempenho do sistema de pré-concentração. A automação do procedimento diminuiu os erros associados à operação de válvulas manuais e aumentou o desempenho da FAAS, apresentando características analíticas que permitem a determinação de manganês em baixos níveis de concentração.

Borsato et al. (2012) usaram o Método simplex para otimizar cinco variáveis independentes, os coeficientes de difusão principais e cruzados, assim como o número *Biot* na transferência de massa dos íons sódio e potássio para o ovo de codorna. A difusão foi modelada com base na forma generalizada da segunda lei de Fick para difusão simultânea e resolvida pelo método de elementos finitos. Já Angilelli et al. (2015) utilizaram o método simplex supermodificado para otimizar 10 variáveis, tais como os coeficientes de difusão, principais e cruzado, e o número de *Biot* na transferência de sacarose e fructooligosacarídeos (FOSs) para melão e água do melão para solução.

1.7 REFERÊNCIAS

AGUILERA, J. M. Why food microstructure? **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 3-11, 2005.

ALBARRACÍN, W.; SÁNCHEZ, I. C.; GRAU, R.; BARAT, J. M. Salt in food processing usage and reduction: a review. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, p. 1329-1336, 2011.

ANGILELLI, K. G. **Difusão multicomponente no processo de desidratação osmótica de pedaços de melão: Influência do coeficiente de película**. 2013. 48 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

ANGILELLI, K. G.; ORIVES, J. R.; 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.

ARMENTEROS, M.; ARISTOY, M. C.; BARAT, J. M.; TOLDRÁ, F. Biochemical changes in dry-cured loins salted with partial replacements of NaCl by KCl. **Food Chemistry**, v. 117, p. 627–633, 2009.

BACH, F.; HELM, C. V.; BELLETTINI, M. B.; MACIEL, G. M.; HAMINIUK, C. W. I. Edible mushrooms: a potential source of essential amino acids, glucans and minerals. **International journal of food science & technology**, v. 52 n.11, 2382-2392, 2017.

BAMPI, M.; DOMSCHKE, N. N.; SCHMIDT, F. C.; LAURINDO, J. B. Influence of vacuum application, acid addition and partial replacement of NaCl by KCl on the mass transfer during salting of beef cuts. **LWT**, v. p. 74, 26-33, 2016.

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.

BONA, E.; BORSATO, D.; SILVA, R. S. S. F.; HERRERA, R. P. Software for optimization using a sequential simplex method. **Acta Scientiarum**, v. 22, n. 5, p. 1201-1206, 2000.

BONA, E.; CARNEIRO, R. L.; BORSATO, D.; SILVA, R. S. S. F.; FIDELIS, D. A. S.; SILVA, L. H. M. Simulation of NaCl and KCl mass transfer during salting of Prato cheese in brine with agitation: a numerical solution. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n.3, 337-349, 2007a.

BONA, E.; SILVA, R. S. S. F.; BORSATO, D.; SILVA, L. H. M.; FIDELIS, D. A. S. Multicomponent diffusion modeling and simulation in Prato cheese salting during brine at rest: The finite element method approach. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 771-778, 2007b.

BORDIN, M. S. P.; BORSATO, D.; CREMASCO, H.; GALVAN, D.; SILVA, L. R. C.; ROMAGNOLI, E. 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, 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**, v. 32, n. 2, p. 281-288, 2012.

BRAGAGNOLO, N.; SILVA, C. A.; TANIWAKI, M. H. Avaliação dos teores de dióxido de enxofre e da qualidade microbiológica de cogumelos em conserva. **Rev Inst Adolfo Lutz**, 60, 103-7, 2001.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Perguntas e Resposta: enriquecimento de farinhas de trigo e de milho com ferro e ácido fólico**. Gerência geral de alimentos: Gerência de Pós-Registro de Alimentos, 2ª ed., Brasília, 13 de novembro de 2018.

BRASIL. Aprova o Regulamento Técnico para a Fortificação das Farinhas de Trigo e das Farinhas de Milho com Ferro e Ácido Fólico, ANVISA. **Resolução - RDC Nº 344, de 13 de Dezembro de 2002**. Diário Oficial da União, 18 dez. 2002.

BRASIL. Dispõe sobre o enriquecimento das farinhas de trigo e de milho com ferro e ácido fólico., ANVISA. **Resolução - RDC Nº 150, de 13 de Abril de 2017**. Diário Oficial da União, 13 abr. 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde (MS). **Programa Nacional de Suplementação de**

Ferro: manual de condutas gerais. 2013.

BRYCZEWSKA, M. A.; TOMÁS-COBOS, L.; GALLEGO, E.; VILLALBA, M.; RIVERA, D.; SAA, D. L. T.; GIANOTTI, A. In vitro bioaccessibility and bioavailability of iron from breads fortified with microencapsulated iron. **LWT**, v. 99, p. 431-437, 2019.

CAETANO-SILVA, M. E.; ALVES, R. C.; LUCENA, G. N.; FREM, R. C. G.; BERTOLDO-PACHECO, M. T.; LIMA-PALLONE, J. A.; NETTO, F. M. Synthesis of whey peptide-iron complexes: Influence of using different iron precursor compounds. **Food research international**, v.101, p. 73-81, 2017.

CAMASCHELLA, C. New insights into iron deficiency and iron deficiency anemia. **Blood reviews**, v. 31, n.4, p. 225-233, 2017.

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

CLEMENTE, G.; BON, J.; SANJUAN, N.; MULET, A. Determination of shrinkage function for pork meat drying. **Drying Technology**, v. 27, n. 1, p. 143-148, 2009.

CONDÉ, V. F.; DE OLIVEIRA, J. E. Z.; DE OLIVEIRA, D. M. F. Farinha de *Pleurotus ostreatus* (Jacq.) P. Kumm.(cogumelo Hiratake) enriquecido em ferro. **Ciência e Natura**, v. 39, n. 1, p. 01-06, 2017.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion.** London: Oxford University Press, p. 414, 1975.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa.** Editora Blucher, 3^o ed., 2016.

DAHER, R.; KARIM, Z. Iron metabolism: State of the art. **Transfusion Clinique et Biologique**, v. 24, n. 3, 115-119, 2017.

DE PAULI, P. A. **Avaliação da composição química, compostos bioativos e atividade antioxidante em cogumelos comestíveis.** 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Programa de Pós-Graduação em Alimentos e Nutrição, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Araraquara, UNESP, Araraquara, São Paulo.

DIXIT, Y.; CASADO-GAVALDA, M. P.; CAMA-MONCUNILL, R.; CAMA-MONCUNILL, X.; MARKIEWICZ-KESZYCKA, M.; JACOBY, F.; SULLIVAN, C. Introduction to laser induced breakdown spectroscopy imaging in food: Salt diffusion in meat. **Journal of Food Engineering**, v. 216, p. 120 -124, 2018.

DO NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; DE QUADROS MELO, D.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.

DOYLE, M. E.; GLASS, K. A. Sodium reduction and its effect on food safety, food quality, and human health. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 9, n. 1, p.44-56, 2010.

EIRAS, S.; ANDRADE J. C. O uso do simplex modificado como estratégia de otimização em química analítica. **Química Nova**, v. 19, n. 1, p. 25-29, 1996.

FAO/WHO. **Assessing the Iron Status of Populations**. Geneva, Switzerland: Food and Agriculture Organization / World Health Organization 2007.

FELTRIN, A. C.; SOUZA, V. R.; SARAIVA, C. G.; NUNES, C. A.; PINHEIRO, A. C. M. Sensory study of different sodium chloride substitutes in aqueous solution **International Journal of Food Science & Technology**, v. 50, n.3, p. 730-735, 2015.

FRANCO, B. D. G. D. M.; LANDGRAF, M. **Microbiologia dos alimentos**. Atheneu, 2003.

GALVAN, D.; CHENDYNSKI, L. T.; MANTOVANI, A. C. G.; QUADRI, M. B.; KILLNER, M.; CREMASCO, H.; BOSATO, D. Mathematical modeling of the transesterification reaction by finite elements: Optimization of kinetic parameters using the simplex sequential method. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2019. No prelo.

GÓMEZ-SALAZAR, J. A.; CLEMENTE-POLO, G.; SANJUAN-PELLICCER, N. Review of mathematical models to describe the food salting process. **Dyna rev.fac.nac.minas**, v. 82, n.190, p. 23-30, 2015.

GONTIJO, T. L.; OLIVEIRA, V. C.; LIMA, K. C. B.; LIMA, P. K. M. Prática profilática da anemia ferropriva em crianças na estratégia saúde da família. **Revista de Enfermagem do Centro Oeste Mineiro**, p. 1-7, 2017.

GRACIOLLI, L. A.; CAETANO, C. P. S.; LEONEL, M.; AGUIAI, E. B. Cultivo do cogumelo comestível *Pleurotus florida* em ramas de mandioca. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, v. 6, n. 1, p. 26-39, 2010.

HAO, F.; LU, L.; WANG, J. Finite Element Analysis of Moisture Migration of Multicomponent Foods During Storage. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 1, 2016.

HARKOUSS, R.; CHEVARIN, C.; DAUDIN, J. D.; SICARD, J.; MIRADE, P. S. Development of a multi-physical finite element-based model that predicts water and salt transfers, proteolysis and water activity during the salting and post-salting stages of the dry-cured ham process. **Journal of Food Engineering**, v. 218, p. 69 – 79, 2018.

HE, F. J.; MACGREGOR, G. A. Fortnightly review: beneficial effects of potassium. **BMJ: British Medical Journal**, v. 323, n. 7311, p. 497-501, 2001.

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

LOPEZ, A.; CACOUB, P.; MACDOUGALL, I. C.; PEYRIN-BIROULET, L. Iron deficiency anaemia. **The Lancet**, v. 387, n.10021 p. 907-916, 2016.

LOTTI, R. S.; MACHADO, A. W.; MAZZIEIRO, Ê. T.; LANDRE JUNIOR, J. Aplicabilidade científica do método dos elementos finitos. **Rev. Dent. Press Ortodon. Ortop. Facial**, v. 11, n. 2, p.35-43, 2006.

MARTINS, J. A.; KÖVESDY, I. Visão geral na aplicação de FEM na mineração e no estudo do caso: Análise de estresse em polias de recuperadores de empilhamento: FEM vs. analítica. Em **Análise de Elementos Finitos - Aplicações em Engenharia Mecânica**. InTech, 2012.

NELDER J.A.; MEAD, D.R. A simplex method for function minimization. **The Computer Journal**, v.7, n.4, p. 308–313, 1965.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Ed. da UNICAMP, 1996.

PURI, V. M.; ANANTHESWARAN, R. C. O método de elementos finitos no processamento de alimentos: uma revisão. **J. Food Eng.**, v. 19, p. 247– 274, 1993.

- RAKOTONDRAMASY-RABESIAKA, L.; HAVET, J. L.; PORTE, C.; FAUDUET, H. Estimation of effective diffusion and transfer rate during the protopine extraction process from *Fumaria officinalis* L. **Separation and Purification Technology**, v.76, n. 2, p. 126-131, 2010.
- REGULA, J.; KREJPCIO, Z.; STANIEK, H. Bioavailability of iron from cereal products enriched with dried shiitake mushrooms (*lentinula edodes*) as determined by iron regeneration efficacy method in female rats. **Journal of medicinal food**, v. 13, n. 5, p.1189-1194, 2010.
- REIS, F. S.; BARROS, L.; MARTINS, A.; FERREIRA, I. C. F. R. Chemical composition and nutritional value of the most widely appreciated cultivated mushrooms: An inter-species comparative study. **Food and Chemical Toxicology**, v. 50, p. 191-197, 2012.
- REIS, F. S.; MARTINS, A.; VASCONCELOS, M. H.; MORALES, P.; FERREIRA, I. C. Functional foods based on extracts or compounds derived from mushrooms. **Trends in Food Science & Technology**, v. 66, p. 48-62, 2017.
- SANTOS, Q. O.; NOVAES, C. G.; BEZERRA, M. A.; LEMOS, V. A.; MORENO, I.; SILVA, D. G.; SANTOS, L. Application of simplex optimization in the development of an automated online preconcentration system for manganese determination. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 21, n.12, p. 2340–2346, 2010.
- SOUZA, R. M. **O Método dos Elementos Finitos Aplicado ao Problema de Condução de Calor**. Belém, 2003.
- SPENDLEY, W.; HIMSWORTH, F. R.; HEXT, G. R. Sequential application of simplex designs in optimization and evolutionary operation. **Technometrics**, v.4, p.441-461, 1962.
- SZARFARC, S. C.; MARCHIONI, D. M. L. Eficácia do ferro suplementar adicionado às refeições no controle da anemia. **Revista E-Ciência**, v. 6, n. 2, 2019.
- TORRES-FUENTES, C.; ALAIZ, M.; VIOQUE, J. Iron-chelating activity of chickpea protein hydrolysate peptides. **Food chemistry**, v. 134, n. 3, p. 1585-1588, 2012.
- VALVERDE, M. E.; HERNÁNDEZ-PÉREZ, T.; PAREDES-LÓPEZ, O. Edible mushrooms: improving human health and promoting quality life. **International journal of microbiology**, v. 2015, p.1-14, 2015.
- WHO. World Health Organization. Iron deficiency anaemia: assessment, prevention and control. A guide for programme managers. Geneva; 2001.

CAPÍTULO II

***MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO
DE DIFUSÃO MULTICOMPONENTE DE NaCl E KCl
DURANTE A SALGA DE COGUMELOS
CHAMPIGNON PRÉ-COZIDOS***

RESUMO

A salga em salmoura é um método antigo e tradicional de conservação. Todavia, como o NaCl está relacionado com problemas de hipertensão arterial, o KCl tem sido utilizado como substituto parcial sem afetar a aceitabilidade do produto final. Neste estudo, a difusão simultânea NaCl e KCl, em cogumelos champignon, em salmouras estáticas e agitadas, foi modelada com base na generalização da segunda lei de Fick, e simulada utilizando o método de elementos finitos. Os coeficientes de difusão principais e cruzados e o número *Biot* foram determinados com aplicação do método de otimização simplex supermodificado, por meio da minimização dos erros percentuais. Os desvios entre os dados simulados e experimentais foram de 5,78% para o NaCl, e 4,78% para o KCl, em salmoura estática, e 4,95% para o NaCl e 4,35% para o KCl, em salmoura agitada. O resultado da simulação foi coerente com os valores experimentais, validando a capacidade preditiva do modelo obtido e, com isso, foi possível verificar a influência do filme formado na superfície do cogumelo durante a difusão dos sais.

Palavras Chaves: transferência de massa; método elementos finitos; salga; difusão em alimentos; número de *Biot*.

2.1 INTRODUÇÃO

O cogumelo é fonte de vitamina B1, B2, niacina, Biotina e vitamina C e, considerando-o em base seca, sua composição de macronutrientes é relativamente alta, pois apresenta um baixo valor calórico com um alto teor de proteína e, também, é fonte de minerais e fibras alimentares (REIS et al., 2012). É um alimento de alta perecibilidade devido ao seu alto teor de umidade, cerca 93%, de modo que para aumentar a sua vida útil pode ser submetido a processos de conservação. Entre os vários métodos existentes para a conservação de alimentos a salga em salmoura, com cloreto de sódio, é muito utilizada e consiste na transferência de massa dos íons para dentro do alimento devido a um gradiente de concentração (ALBARRACÍN et al., 2011; GÓMEZ-SALAZAR et al., 2015).

O cloreto de sódio é um sal com função antimicrobiana utilizado na salga por imersão para conservação de alguns alimentos. Entretanto, seu consumo excessivo pode provocar aumento da pressão arterial do indivíduo e, por isso, cada vez mais os consumidores de produtos conservados em sal estão interessados em produtos com menor teor de sódio, mas sem grandes mudanças sensoriais (FELTRIN et al., 2014; BARAT et al., 2011). O cloreto de potássio é um ótimo substituto parcial para cloreto de sódio, pois, uma elevada ingestão de potássio aumenta a excreção de sódio pelos rins, resultando em um efeito anti-hipertensivo (ARMENTEROS, et al., 2009; BORSATO et al., 2012).

Muitos modelos de perda de água e ganho de solutos estão baseados na hipótese de que a transferência de massa pode ser descrita pela equação de difusão de Fick (2ª lei) em regime não estacionário (CRANK, 1975). Entretanto, pouco se sabe sobre fatores que influenciam a transferência de massa em alimentos durante a salga com a substituição parcial do cloreto de sódio pelo cloreto de potássio. Alguns estudos têm abordado o processo de difusão desses sais em carne de porco (BARAT et al., 2011), carne bovina (BAMPI et al., 2016), ovo de codorna (BORSATO et al., 2012) e queijo prato (BONA et al., 2007a). Quando vários solutos se difundem, assume-se a lei generalizada de Fick, pois além do coeficiente de difusão principal de cada soluto, são necessários também os coeficientes de difusão cruzados, que unem a influência de um soluto no fluxo do outro soluto (BONA et al., 2007b).

Quando um fluido está em contato com a superfície de um sólido, um filme é formado. Assim, na transferência de massa leva-se em consideração a resistência da difusividade mássica, tanto interna como externa. A razão entre a resistência interna com a externa do sólido é quantificada pelo número de *Biot* de massa. Segundo Bona et al. (2007a) quando o valor do número de *Biot* é igual ou superior a 100, podemos considerar que a resistência interna é limitante e, à medida que este valor diminui aumenta a resistência externa, evidenciando a interferência de uma barreira física nos contornos da superfície do sólido (RAKOTONDRAMASY-RABESIAKAA et al., 2010).

Segundo Lima (1961), a espessura do filme varia com o grau de perturbação do sistema; quanto maior a agitação menor a sua espessura e maior a difusividade. Além disso, vários são os fatores que influenciam os parâmetros envolvidos no processo de difusão em biossólidos alimentares tornando quase impossível determinar os efeitos individuais por métodos experimentais diretos. Portanto, métodos semi empíricos envolvendo dados experimentais com a equação de difusão de Fick, algoritmos de otimização e teste estatístico de comparação se fazem necessários nas determinações dos coeficientes de difusão principais e cruzados, bem como o coeficiente de filme e o número de *Biot* (BORSATO et al., 2012).

No decorrer dos anos, vários métodos de otimização foram desenvolvidos, a fim de melhorar as condições de processamento e formulação, com alta qualidade e baixo custo em desenvolvimento de novos produtos, além de considerações técnicas, legais e mercadológicas. Os processos de otimização são divididos em etapas, caracterizadas por decisões sobre a função a ser observada, pela determinação dos fatores que influenciam significativamente a resposta e, por fim, pela otimização propriamente dita das variáveis selecionadas (EIRAS e ANDRADE, 1996).

Uma proposta conhecida por simplex foi apresentada por Spendley et al. (1962). O simplex é uma figura regular que se desloca sobre uma superfície, de modo a evitar regiões de resposta não satisfatória. No espaço k -dimensional o simplex é um poliedro com faces planas contendo $k+1$ vértices, onde k é o número de variáveis (contínuas ou discretas) independentes. O método é um procedimento recorrente, que tende a levar o simplex a um valor ótimo através da reflexão de pontos específicos.

Uma vez nas vizinhanças do ótimo, o simplex pode sofrer contração com o objetivo de determinar uma posição mais precisa (BEZERRA et al., 2016).

A otimização simplex é um procedimento automatizável para planejamentos experimentais sequenciais (BEZERRA et al., 2016). Uma vez estabelecidos os parâmetros para a condição inicial, novas sequências experimentais são sugeridas pelo algoritmo. Assim, todos os experimentos podem ser orientados automaticamente em direção ao ótimo. Uma variação do método de otimização simplex, denominada simplex supermodificado, é apresentada com detalhes em Bona et al. (2000).

O objetivo do trabalho foi modelar e simular a difusão multicomponente durante a salga do cogumelo champignon, utilizando o método de elementos finitos, associado com a otimização simplex, baseado na segunda lei de Fick generalizada, em salmoura estática e agitada para verificar a influência do filme formado na superfície do cogumelo durante a difusão dos sais.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo Geral

Modelar e simular a difusão multicomponente dos sais, com substituição parcial do sal NaCl pelo KCl, durante a salga do cogumelo champignon em salmoura estática e agitada, utilizando o método de elementos finitos, associado com a otimização simplex.

2.2.2 Objetivos Específicos

- Realizar experimentalmente a salga do cogumelo champignon com substituição parcial do sal NaCl pelo KCl, em salmoura estática e agitada;
- Determinar a composição proximal do cogumelo;
- Fazer as micrografias do cogumelo pré-cozido antes e após a salga;
- Realizar a modelagem matemática do processo de difusão multicomponente durante a salga de cogumelo champignon;
- Aplicar o Método de elementos finitos para simulação de transferência de massa;
- Validar as respostas obtidas por simulação pela comparação com dados experimentais;
- Determinar os coeficientes principais e cruzados de difusão;
- Calcular o número de *Biot* e o coeficiente de transferência de massa no filme formado sobre a superfície do cogumelo.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 Preparo das amostras

Foram utilizados cogumelos champignon (*Agaricus bisporus*) *in natura*, da marca Rio de Una, produzidos e embalados pela Ecoaxial Alimentos LTDA, São José dos Pinhais-PR, adquiridos em um supermercado de Londrina-PR, Brasil.

As preparações dos cogumelos seguiram as técnicas recomendadas por Gomes e Silva (2000). Primeiramente, foram selecionados os cogumelos com tamanhos semelhantes e de chapéus fechados. Logo em seguida, foram lavados com água corrente e submetidos ao branqueamento térmico, por imersão em água fervente, por 5 minutos, para remoções dos gases e para aumentar a firmeza e flexibilidade. Resfriados em banho de gelo após o branqueamento, os cogumelos novamente foram selecionados e foram realizados acabamentos com cortes retos nas hastes.

2.3.2 Preparo da salmoura

Foram preparados 10 L de salmoura com concentração salina de aproximadamente 3% (m/v), no qual a quantidade de sal foi dividida em porções de 30% de cloreto de potássio e 70% de cloreto de sódio, proporções já estabelecidas no trabalho de Borsato et al. (2012).

O volume de solução utilizado foi 10 vezes maior do que o volume ocupado pelos cogumelos, garantindo que a concentração da salmoura permaneça constante durante a salga. Antes do início e no término do processo de difusão, foram retiradas amostras da salmoura para quantificação do NaCl e KCl.

Como a salmoura apresentou densidade maior que os cogumelos, foi utilizado um suporte reticulado de polietileno para garantir que as amostras permanecessem imersas durante todo o processo de difusão. O experimento de difusão foi feito em solução estática e solução agitada em recipiente fechado, para evitar a evaporação, a $20\pm 1^{\circ}\text{C}$, durante todo o processo. No experimento com solução agitada, foi utilizada uma bomba com fluxo de circulação de 520 L/h.

2.3.3 Amostragem e determinação de umidade

Os cogumelos pré-cozidos com massa média 10,43g foram completamente imersos na salmoura e as amostras foram coletadas em intervalos definidos de até 72 horas de imersão. Em cada amostragem, três cogumelos foram retirados aleatoriamente e deixados em uma placa de inox com furos, e secos em papel toalha para remover a salmoura em excesso aderida na superfície. As amostras foram pesadas em uma balança analítica e, em seguida, as dimensões dos cogumelos foram medidas com um paquímetro digital, e logo foram transferidas para cadinhos de porcelana devidamente identificados e levados para uma estufa, a 105 °C, até se obter uma massa constante (BORSATO et al., 2012; AOAC, 1994).

2.3.4 Análises físico-químicas

2.3.4.1 Quantificação de íons sódio e potássio

Após a determinação da umidade, das amostras, colocou-se um cogumelo em cada cadinho, e incinerou-se em bico de Bunsen cuidadosamente para evitar que incendiassem, até cessar o desprendimento de fumaça. Depois, as amostras foram colocadas na Mufla QUIMIS, à temperatura de 550 °C, até a obtenção de cinzas claras. Após o resfriamento dos cadinhos, adicionou-se uma solução HCl 0,5 M às cinzas, homogeneizando-as e, em seguida, filtrando-as em papel de filtro (UNIFIL C42 – FAIXA AZUL). O filtrado foi recolhido em um balão volumétrico de 100 mL. Após completar o volume com solução de HCl, o filtrado foi transferido para frascos de plástico, para evitar possíveis contaminações com os íons Na^{1+} e K^{1+} do vidro.

Para quantificar o sódio e o potássio, as alíquotas das soluções filtradas foram analisadas por emissão atômica utilizando-se 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} , e o uso de gás butano (AOAC, 1994; BORSATO et al., 2012). As concentrações dos sais NaCl e KCl no cogumelo foram determinadas em fase aquosa utilizando as unidades de concentração (g/100g $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{água}$).

2.3.4.2 Composição proximal do cogumelo

O teor de umidade, proteína, lipídios e cinzas foram determinados de acordo com os métodos descritos pelo Instituto Adolfo Lutz (1985). A determinação de umidade em amostras frescas foi realizada pelo método de secagem em estufa, a 105°C, até peso constante. Para o teor de proteína, foi utilizado o Método de Kjeldahl, utilizando-se o fator de conversão do teor de nitrogênio total para porcentual de proteína de 6,25. O teor de cinza foi determinado por incineração, em mufla, a 550°C. O teor de fibra dietética foi determinado pelo método AOAC 991.43 (1994). O teor de lipídios foi determinado gravimetricamente após extração com éter de petróleo, utilizando-se o aparelho extrator de Soxhlet. O teor total de carboidratos no cogumelo foi determinado por diferença percentual entre a massa total e a soma dos demais nutrientes: proteínas, lipídios, cinzas e umidade. Todas as análises do cogumelo champignon foram realizadas em triplicata.

2.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As microestruturas do cogumelo pré-cozido antes e depois da salga de 48 horas foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV). As amostras foram fraturadas após congelamento no nitrogênio líquido e fixadas por imersão em 1 mL de glutaraldeído, a 2,5%, e paraformaldeído, a 2%, em 0,1 M de tampão de fosfato de sódio (pH 7,0), durante 1 h. Em seguida, pós-fixadas em 1% de OsO₄ durante 1 h. O material fixo foi desidratado em uma série de etanol (70, 80, 90 e 100%), que foram secadas ao ponto crítico em CO₂ (BALTEC CPD 030 pontos Críticos de Dryer) e revestido com uma camada de 20-30 nm de ouro (BAL TEC SCD 050 Sputter Coater) e visualizados sob um FEI Quanta 200 (Oregon, EUA) microscópio eletrônico de varredura, a uma voltagem de aceleração de 30 kV.

2.3.6 Modelagem matemática

Para a modelagem do processo a partir da formulação por elementos finitos, considerando a transferência de massa tridimensional simultânea de dois solutos em um alimento, foram feitas algumas considerações simplificadoras de acordo com Angilelli et al. (2015): (i) a difusão do soluto ocorre em uma matriz

tridimensional que ocupa um volume $\Omega \subset \mathbb{R}^3$, associada a um conjunto de coordenadas X, Y, Z ; (ii) aceita-se a hipótese de que o coeficiente de difusão e difusividade mássica são constantes ao longo do biossólido, independentemente da posição e do tempo de imersão do sólido; (iii) foi considerado que o processo predominante na mobilidade é a difusão dos solutos; (iv) o processo ocorre sob condições isotérmicas $20 \pm 1^\circ\text{C}$, e (v) a contração da amostra durante o procedimento foi desprezível.

A partir destas considerações, as concentrações dos sais NaCl e KCl são representadas respectivamente 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 definido t , as quais podem ser determinadas com base nas equações de Onsager (ONSAGER, 1945), descritas a seguir na Equação (1):

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_{11}\nabla^2 C_1 + D_{12}\nabla^2 C_2 \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_{21}\nabla^2 C_1 + D_{22}\nabla^2 C_2$$

sendo D_{ii} os coeficientes de difusão principais, D_{ij} os coeficientes de difusão cruzados e $\nabla^2(\cdot) = \nabla \cdot \nabla(\cdot)$ é o operador laplaciano.

No início do processo de difusão, as concentrações iniciais do NaCl e KCl no cogumelo são dadas por $C_{1,0}$ e $C_{2,0}$, de acordo com a Equação (2):

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

Para as condições de contorno no processo de difusão, temos as seguintes equações (Equação (3)):

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

$$\frac{\partial C_2(\pm R, t)}{\partial \eta} = \frac{h_m}{\lambda_m} [C_2 - C_{2,s}] \quad x, y, z \in \partial\Omega, t > 0 \quad (3)$$

sendo h_m (m/s) o coeficiente de transferência de massa do soluto no filme formado em torno do cogumelo; λ_m (m²/s), a condutividade mássica; $\partial\Omega$ o conjunto de pontos da superfície que contorna o cogumelo; $C_{1,s}$ e $C_{2,s}$ as concentrações dos solutos na salmoura que estão em contato direto com o cogumelo e $\partial/\partial\eta$ o operador da derivada normal. Bi é o número de *Biot*, que expressa a razão entre a resistência interna e externa de transferência de massa e tem uma relação com os coeficientes h_m e λ_m pela Equação (4):

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

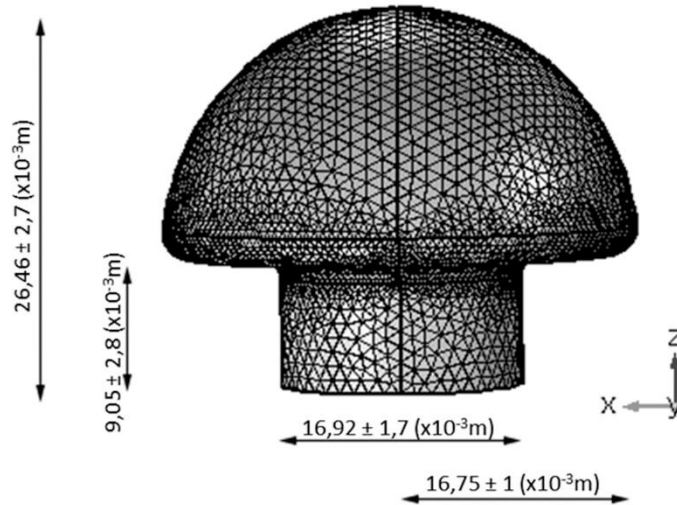
sendo R_i (m) a dimensão característica que corresponde a semi distância do eixo-x na geometria.

2.3.7 Simulação por Elementos Finitos

Para simulação do processo de difusão dos sais no cogumelo, foi utilizado o software COMSOL Multiphysics 5.2 no módulo "*Transport of Diluted species* (tds)". As equações foram selecionadas em definições globais e os valores físicos necessários, como coeficientes de difusão principais, coeficientes de difusão cruzados, h_m/λ_m , concentração inicial e da solução, foram descritos como parâmetros.

A partir das dimensões dos cogumelos utilizados no processo de difusão, foi possível criar o bio-sólido (Figura 3) no software e todas as simulações foram feitas com uma geometria de modelagem 3D subdividido em uma malha extrafina de elementos finitos tetraédricos, constituídos por 163080 elementos com 60430 graus de liberdade.

Figura 3 - Dimensões médias dos cogumelos champignon; convenção adotada para os eixos imaginários e a malha tetraédrica usada nas simulações.



Fonte: o próprio autor

2.3.8 Ajuste dos coeficientes de difusão e h_m/λ_m e teste estatístico

Para o software simular a transferência de massa e calcular as concentrações dos sais em cada tempo e posição, foi necessário fornecer os valores dos coeficientes de difusão principais e cruzados e h_m/λ_m , que foram ajustados através do método de otimização simplex supermodificado (BONA et al., 2000), associado às funções de desejabilidade (DERRINGER e SUICH, 1980). Um algoritmo de otimização (BONA et al., 2000) propôs combinações para os coeficientes de difusão e h_m/λ_m . Estes valores foram avaliados pelo método de elementos finitos (MEF). Por teste estatístico (BONA et al., 2007b), as concentrações de NaCl e KCl simuladas foram então comparadas aos resultados experimentais pela Equação (5). Os erros percentuais encontrados foram avaliados pelo método de otimização que forneceu novas combinações de valores com o objetivo de minimizar o erro entre os valores simulados e os experimentais. O procedimento foi repetido até a estabilização dos valores calculados para os erros, coeficientes de difusão e h_m/λ_m .

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

Sendo \bar{C}_{calc} a concentração média estimada pela solução numérica; \bar{C}_{exp} a concentração experimental média e N o número de observações consideradas.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores correspondentes aos teores de umidade, lipídios, carboidratos, proteínas, cinzas, fibra alimentar solúvel e insolúvel, cloreto de sódio e cloreto de potássio para a amostra de cogumelo “in natura”, antes de iniciar o processo de salga, encontram-se na Tabela 1. Os resultados da composição proximal do cogumelo são semelhantes aos valores apresentados por De Pauli (2010), no Anexo A.

Tabela 1 – Composição química do cogumelo utilizado antes de iniciar o processo de salmoura por imersão

Composição química	g 100g⁻¹
Umidade	92,68 ± 0,03
Lipídios	0,45 ± 0,02
Carboidrato	2,66 ± 0,05
Proteína	3,09 ± 0,05
Cinza	1,12 ± 0,01
Cloreto de sódio	0,06 ± 0,01
Cloreto de potássio	0,35 ± 0,02
Fibra alimentar insolúvel *	20,35 ± 0,18
Fibra solúvel *	0,047 ± 0,01

* Base seca.

Fonte: o próprio autor.

Pode-se observar na Tabela 1, que a concentração de cloreto de potássio (KCl) é maior do que a do cloreto de sódio (NaCl). Isso é coerente com a literatura, na qual o potássio é o mineral mais abundante nos cogumelos (DE PAULI, 2010).

Em seguida, os cogumelos selecionados e pré-cozidos foram imersos nas salmouras por um período de 72 horas. Ao final do período de salga, determinou-se as concentrações de NaCl e KCl e o pH da salmoura. As concentrações finais permaneceram constantes quando comparadas com o início da salga (Tabela 2), pois somente ocorreu uma pequena alteração no pH, em que o pH inicial foi de $5,19 \pm 0,06$ e o final foi $4,90 \pm 0,01$. Essa alteração pode ser explicada por uma provável difusão de outros constituintes químicos presentes na estrutura do cogumelo (DE PAULI, 2010) e que migram para salmoura.

Tabela 2 - Características iniciais da salmoura utilizada na salga

NaCl (g/100g (NaCl + KCl + Água))	2,1
KCl (g/100g (NaCl + KCl + Água))	0,9
Proporções entre os sais	70% NaCl : 30% KCl
Volume da salmoura/ volume do cogumelo	10
Temperatura (°C)	20 ± 1
pH	5,19 ± 0,06

Fonte: o próprio autor.

Com os dados das concentrações dos sais nos cogumelos, em diversos tempos de amostragem, durante o processo de salga por imersão em salmoura estática e agitada, foi possível determinar os coeficientes de difusão principais e cruzados e a razão entre os coeficientes de filme e condutividade mássica (h_m/λ_m) por otimização, utilizando o método simplex supermodificado. Como o método é recursivo e com restrições, os limites inferiores e superiores de cada parâmetro, descritos na Tabela 3, foram estabelecidos com base em testes preliminares, realizados com os coeficientes disponíveis na literatura (BONA et al., 2007a; BORSATO et al., 2012).

Tabela 3 – Limite inferior e limite superior dos coeficientes de difusão, número *Biot* e a razão entre os coeficientes de filme e condutividade mássica (h_m/λ_m) utilizados na otimização simplex.

	Salmoura Estática	
	Limite inferior	Limite superior
NaCl Coeficiente principal (m^2/s)	$2,1 \times 10^{-10}$	$3,5 \times 10^{-10}$
KCl Coeficiente principal (m^2/s)	$1,5 \times 10^{-10}$	$4,0 \times 10^{-10}$
NaCl Coeficiente cruzado (m^2/s)	$0,5 \times 10^{-10}$	$1,1 \times 10^{-10}$
KCl Coeficiente cruzado (m^2/s)	$0,1 \times 10^{-10}$	$0,7 \times 10^{-10}$
h_m/λ_m (m^{-1})	3000	5500
<i>Biot</i>	50,25	92,125

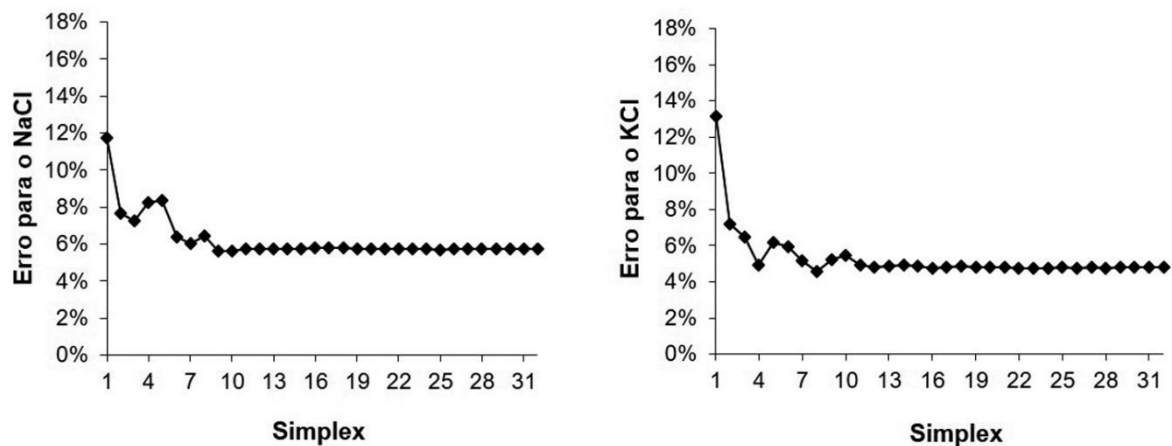
Fonte: o próprio autor.

A otimização simplex é realizada em três etapas principais: simplex inicial; coordenada de reflexão; e coordenada do vetor de movimento, de acordo com

a metodologia descrita por Bona et al. (2000). No simplex inicial, o algoritmo de otimização sugeriu combinações dos coeficientes de difusão e h_m/λ_m , que foram utilizados nas simulações. Os valores simulados e experimentais das concentrações de NaCl e KCl foram comparados utilizando o teste estatístico (Equação (5)) e os erros foram determinados. A partir destes erros e da aplicação do vetor de reflexão e movimento, o algoritmo sugeriu um novo conjunto de coeficientes que foram aplicados ao software. Estas etapas de minimização do erro experimental foram realizadas até a sua estabilização.

As estabilizações dos erros percentuais, quando se utilizou os dados experimentais e simulados do experimento com salmoura estática (Figura 4), ocorreram a partir do simplex de número 9 e 11 para o NaCl e KCl, respectivamente. Os valores dos erros obtidos, considerando 72 horas de processo de difusão, ficaram em 5,73% para NaCl e 4,78% para KCl. Estes resultados podem ser considerados aceitáveis, pois foram semelhantes aos valores encontrados por Bona et al. (2007b), para o estudo de salga do queijo prato, e por Borsato et al. (2012), para salga de ovo de codorna, quando utilizaram salmoura sem agitação.

Figura 4 - Erro percentual entre os valores simulados e experimentais para as concentrações de NaCl e KCl na otimização do processo de difusão sem agitação.

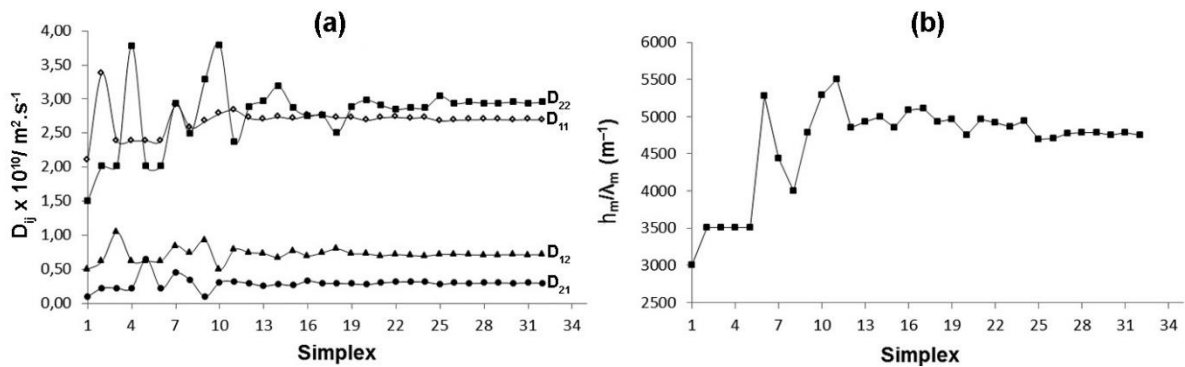


Fonte: o próprio autor.

Embora os erros percentuais tenham se estabilizado em torno do simplex 10, a estabilização dos coeficientes principais e cruzados e da razão h_m/λ_m só foi observada a partir do simplex 27 (Figura 5). Isso acontece por se tratar de uma otimização conjunta, de forma que muitas combinações das variáveis podem gerar os

mesmos erros. No entanto, isso não significa, necessariamente, que um baixo erro garante que as variáveis já estejam otimizadas. A otimização é atingida quando, além dos erros, as variáveis também tenham se estabilizado, dessa forma, sabe-se que o simplex atingiu seu ponto ótimo e não se modifica mais.

Figura 5 - Estabilização dos coeficientes principais (D_{11} e D_{22}) e cruzados (D_{12} e D_{21}) (a) e h_m/λ_m (b) durante o processo de otimização.



Fonte: o próprio autor.

A Tabela 4 mostra os valores dos coeficientes de difusão principais e cruzados, dos coeficientes de filme, da razão h_m/λ_m , do número de *Biot* de massa e dos erros experimentais obtidos por meio da otimização simplex para ambos os experimentos.

Como os coeficientes de difusão referem-se à transferência de massa no interior do bio-sólido, eles independem de o processo ser agitado ou não. Portanto, os mesmos valores dos coeficientes de difusão determinados no processo com salmoura estática foram utilizados no sistema com agitação para otimização do valor de h_m/λ_m e com isso determinar o valor do número de *Biot* de massa e do coeficiente de filme (Equação (4)).

A estabilização dos erros percentuais, quando se utilizou os dados experimentais e simulados do experimento com salmoura com agitação, ocorreu quando os valores ficaram em 4,95% para o NaCl e 4,35% para o KCl (Tabela 4).

Tabela 4 - Coeficientes de difusão principais e cruzados, número de *Biot* e coeficiente de transferência de massa.

	Salmoura Estática		Salmoura Agitada	
	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺
Coeficiente principal (m²/s)	2,692×10 ⁻¹⁰ (D ₁₁)	2,953×10 ⁻¹⁰ (D ₂₂)	2,692×10 ⁻¹⁰ (D ₁₁)	2,953×10 ⁻¹⁰ (D ₂₂)
Coeficiente cruzado (m²/s)	7,16×10 ⁻¹¹ (D ₁₂)	2,97×10 ⁻¹¹ (D ₂₁)	7,16×10 ⁻¹¹ (D ₁₂)	2,97×10 ⁻¹¹ (D ₂₁)
h_m (m/s)	1,277 x10 ⁻⁶	1,402x10 ⁻⁶	9,64x10 ⁻⁶	10,57x10 ⁻⁶
Erro percentual	5,73%	4,78%	4,95%	4,35%
<i>Biot</i>	79,56		600	

*Número de *Biot* estimado em relação ao eixo x da geometria.

Fonte: o próprio autor.

De acordo com Shriver e Atkins (2008) o sódio e o potássio apresentam raios iônicos de 118 e 151 pm, respectivamente, com o número de coordenação 8, o que deveria proporcionar maior mobilidade do íon sódio em solução aquosa. Contudo, como o raio do íon sódio hidratado é maior que do potássio hidratado (LEE, 1996), ele apresenta uma menor mobilidade e, conseqüentemente, menor coeficiente de difusão principal (Tabela 4).

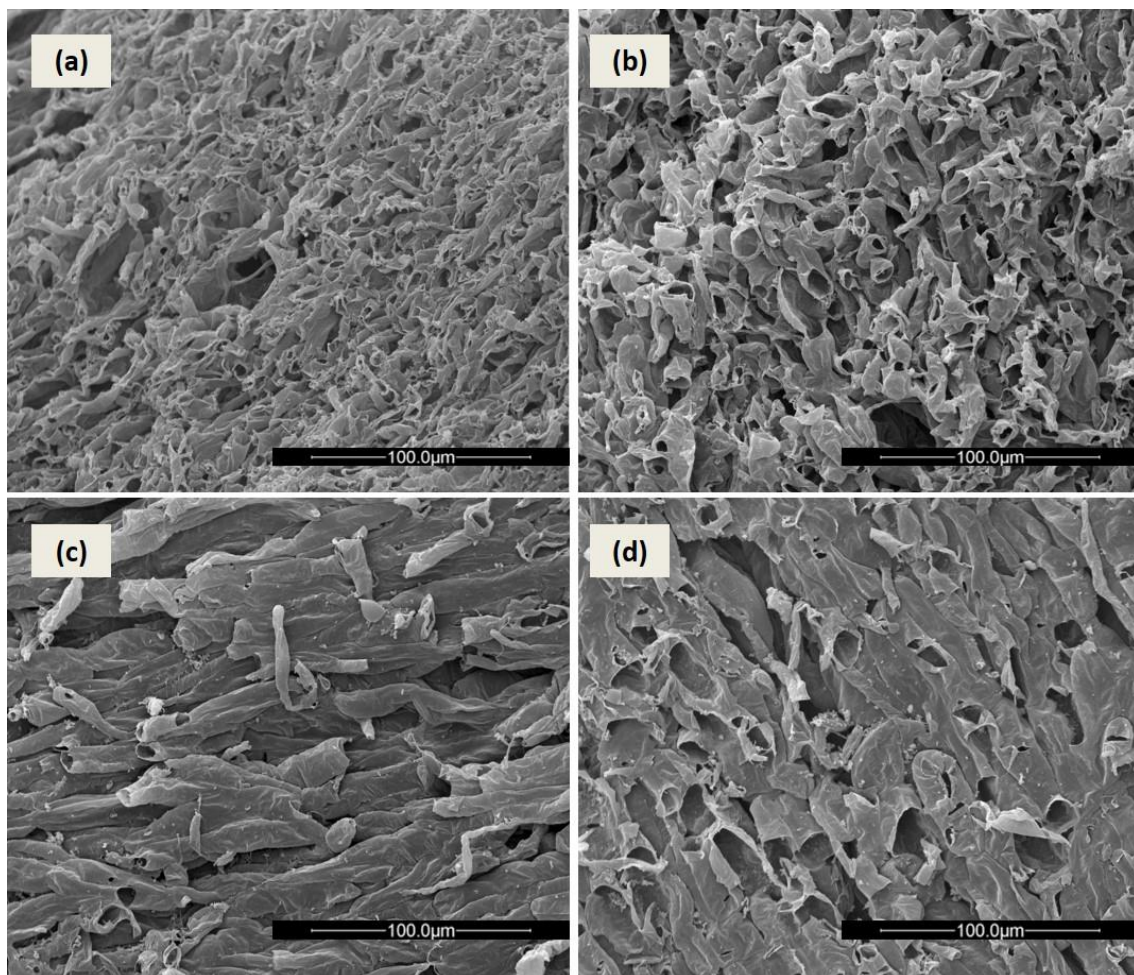
A difusão dos íons no cogumelo, mesmo verificada na água ocluída (Tabela 4), resulta em coeficientes efetivos muito menores do que os coeficientes de difusão do íon sódio e potássio em soluções aquosas muito diluídas, que são 1,334 x 10⁻⁹ m²s⁻¹ e 1,957 x 10⁻⁹ m²s⁻¹, à 25 °C, para o NaCl e KCl respectivamente (LIDE, 1998). Isso acontece devido às interações dos solutos com as proteínas, carboidratos, lipídeos, fibras e os constituintes inorgânicos presentes na matriz do biossólido, além da presença de poros irregulares e tortuosos no interior da sua estrutura (GEURST et. al., 1974), conforme pode ser observado na Figura 6.

Dependendo da composição química do alimento os coeficientes principais de difusão podem apresentar diferenças quando comparados entre si. De acordo com Borsato et al. (2012), o ovo de codorna cozido com 74% de umidade, que é caracterizado como uma matriz de proteína sólida, quando submetido a imersão em salmoura de 3% de sal (70% de NaCl : 30% de KCl). Verificaram-se os coeficientes de difusão principais de 8,047×10⁻¹⁰ m²s⁻¹ e 1,185×10⁻¹⁰ m²s⁻¹ para NaCl e KCl, respectivamente. Em um alimento com alto teor de gordura, Bona et al. (2007a) descobriram que em queijo prato com 43,67% de umidade, imerso em sal salmoura à

20% (70% de NaCl e 30% de KCl), os coeficientes de difusão principais foram $2,8009 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $2,9398 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para NaCl e KCl, respectivamente.

A Figura 6 mostra a microestrutura do cogumelo, indicando os canais através dos quais os íons se difundem. É possível verificar-se que o processo de difusão teve efeito sobre a microestrutura do chapéu do cogumelo. A amostra, após imersão de 48 horas em salmoura (Figura 6b e Anexo A), mostrou canais com diâmetros maiores e mais arredondados do que os observados na amostra não salgada (Figura 6a), cujos canais são mais lisos e mais estreitos.

Figura 6 - (MEV) Microscopias da fratura do cogumelo pré-cozido: antes da salga na lateral do chapéu (a) e na lateral da haste (c); e após imersão de 48 horas em salmoura estática na lateral do chapéu (b) e na lateral da haste (d). Escala bar: 100,0 μm (800 \times).



Fonte: o próprio autor.

A microestrutura da haste do cogumelo após a salga (Figura 6d e Anexo B) revela uma estrutura de canais múltiplos compactos bem organizados, na

qual a área circundante é suave, com pouca rugosidade no tecido celular em comparação com a microestrutura da haste do cogumelo pré-cozido (Figura 6c).

O valor do coeficiente cruzado do sódio é 2,41 vezes maior que o coeficiente cruzado do potássio, o que sugere que o fluxo do sódio interfere mais no fluxo do potássio que este no fluxo do sódio. Também, os coeficientes cruzados são bem menores que os principais, o que é esperado, pois a difusão em relação ao próprio gradiente é mais importante do que a difusão devido à interferência de um soluto no fluxo do outro (BORSATO et al., 2012; BORSATO et al., 2009).

O número Biot otimizado no processo de difusão em salmoura estática foi de 79,56, indicando que há interferência de um filme formado nos contornos da superfície do cogumelo. Na salga com agitação, o número de Biot de massa foi de 600, mostrando que o grau de perturbação do sistema reduziu a resistência da película formada na superfície do biossólido estudado.

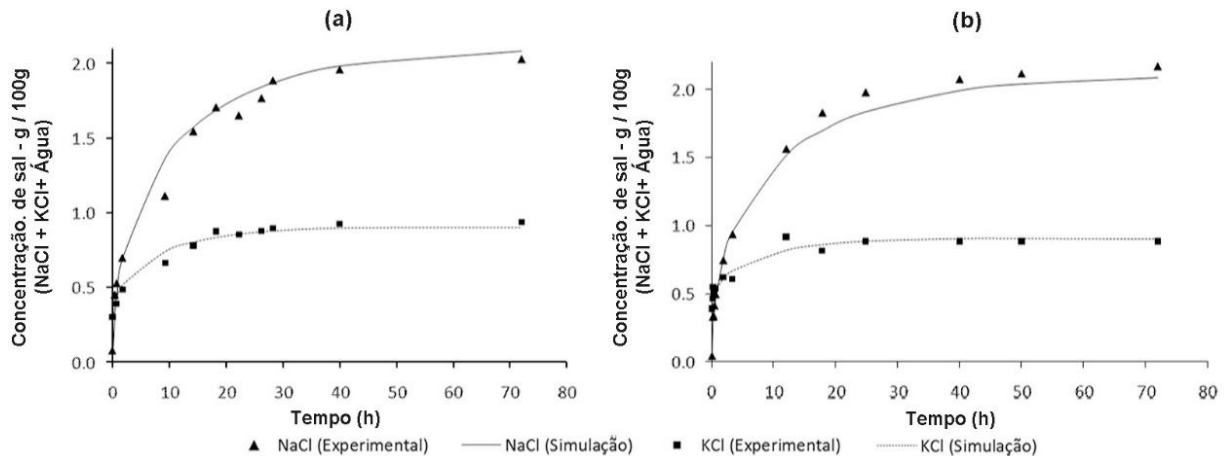
Ao determinar a porcentagem de erros entre as concentrações experimentais e simuladas do processo de difusão em salmoura agitada, com o número de Biot 79,56, os valores dos erros foram de 12,77%, para NaCl, e 6,04%, para KCl. Com aplicação do número de Biot igual a 600, verificou-se que os erros percentuais diminuíram para 4,95%, para NaCl, e 4,35%, para KCl, uma redução de 61,24% do erro do NaCl e 27,98% do KCl. Portanto, o processo de difusão em salmoura agitada proporcionou um aumento no número de Biot, o que significa uma diminuição na resistência externa. Além disso, podemos observar que os valores dos coeficientes de filmes são maiores quando comparados com a salmoura estática, e que aumentaram 7,54 vezes na difusão utilizando agitação, indicando, com isso, uma maior mobilidade dos íons ao atravessar a fronteira da superfície do cogumelo para dentro do sólido.

A Figura 7 mostra, ao longo do tempo, o perfil de difusão das concentrações experimentais e simuladas com os valores otimizados dos coeficientes de difusão principais e cruzados e da relação h_m/λ_m para salga estática e agitada. Observa-se que, nas primeiras 10 horas, a difusão dos sais na salmoura agitada (Figura 7b) foi bem mais rápida do que na salmoura estática (Figura 7a), mostrando novamente a influência do filme na superfície do cogumelo.

A Figura 7 mostra ainda que a equalização do cloreto de potássio na salmoura agitada se deu após 13 horas, sendo que na salmoura estática foi depois

das 20 horas. Já o início da estabilização do cloreto de sódio foi a partir de 30 horas em ambos os processos de difusão utilizados.

Figura 7- Perfil de difusão das concentrações experimentais e simuladas dos sais NaCl e KCl ao longo do tempo em salmoura estática (a) e salmoura agitada (b).



Fonte: o próprio autor.

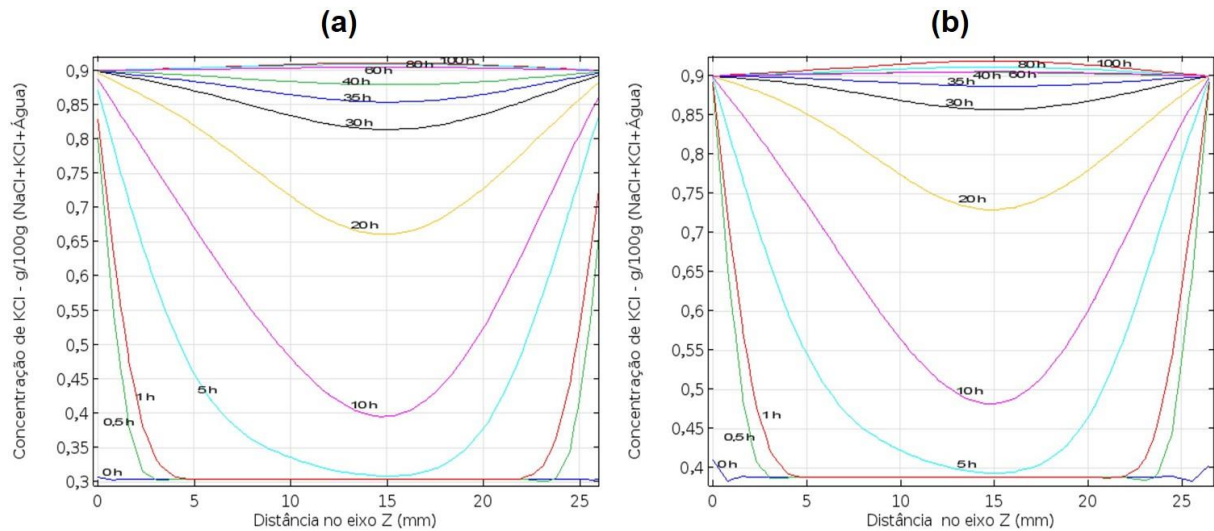
As Figuras 8 e 9, indicam os perfis de distribuição salina para os sais KCl e NaCl, respectivamente, ao longo do eixo Z da amostra, no período de 100 h de simulação do processo de difusão estático e agitado. Nas primeiras horas de simulação, observa-se uma concentração maior dos sais nas extremidades da amostra. À medida que aumenta o tempo de simulação, os perfis de concentrações tendem aos valores dos solutos na salmoura, de KCl 0,9 g/100g (NaCl + KCl + Água) e NaCl 2,1 g/100g (NaCl + KCl + Água), para toda amostra.

No início do processo de difusão no sistema estático, as concentrações nas bordas do cogumelo não atingem imediatamente as condições de contorno estabelecidos pela Equação 3, devido à influência do filme formado na interface. À medida que o tempo aumenta no processo de difusão, as concentrações dos solutos no filme tendem a se igualar às da salmoura e, conseqüentemente, as condições de contorno são atingidas nas bordas dos sólidos.

Para o processo de difusão, no sistema agitado, essas concentrações salinas atingem com menor tempo as condições de contorno nas bordas dos cogumelos quando comparadas ao processo de difusão no sistema estático. Sendo

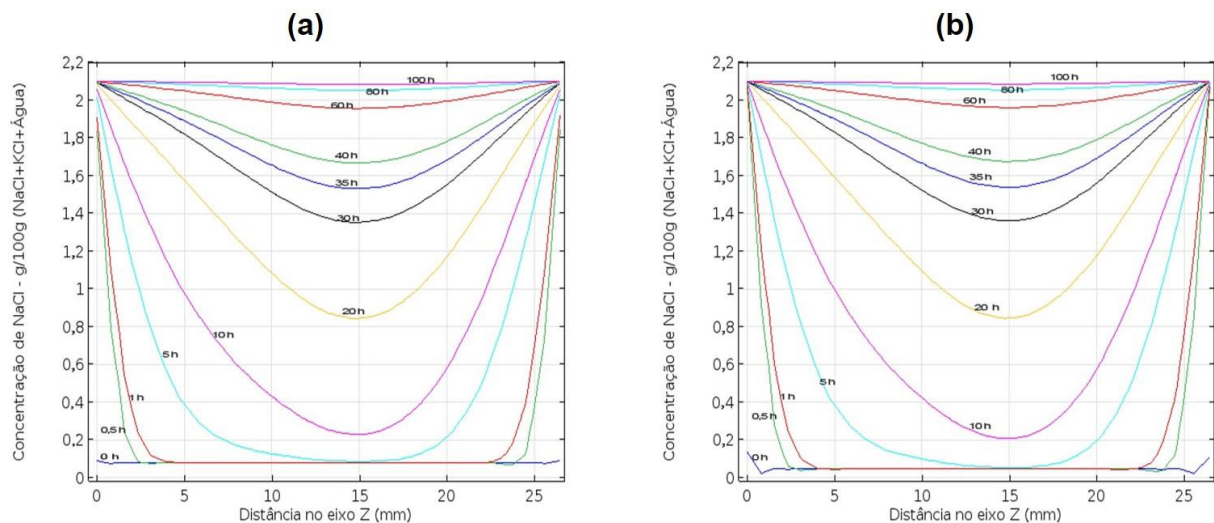
assim, no sistema agitado para o KCl, a equalização da concentração foi de 35 horas (Figura 8b), mais rápida do que no sistema estático que durou 40 horas (Figura 8a).

Figura 8 - Perfil de distribuição de concentração do KCl no cogumelo no eixo z em salmouras estática (a) e agitada (b), durante um período de até 100h de salga, obtido por simulação.



Fonte: o próprio autor.

Figura 9 - Perfil de distribuição de concentração do NaCl no cogumelo no eixo z em salmouras estática (a) e agitada (b), durante um período de até 100h de salga, obtido por simulação.



Fonte: o próprio autor.

No processo de difusão do NaCl no sistema agitado, não foi observado diminuição do tempo de equalização na amostra quando comparado com

o sistema estático, pois ambos aconteceram em 80 horas. Logo deduz-se que a perturbação gerada pelo sistema agitado não foi o suficiente para diminuir a interação do íon Na^+ com os constituintes da superfície do cogumelo, e minimizar o efeito da influência do filme formado no contorno da amostra.

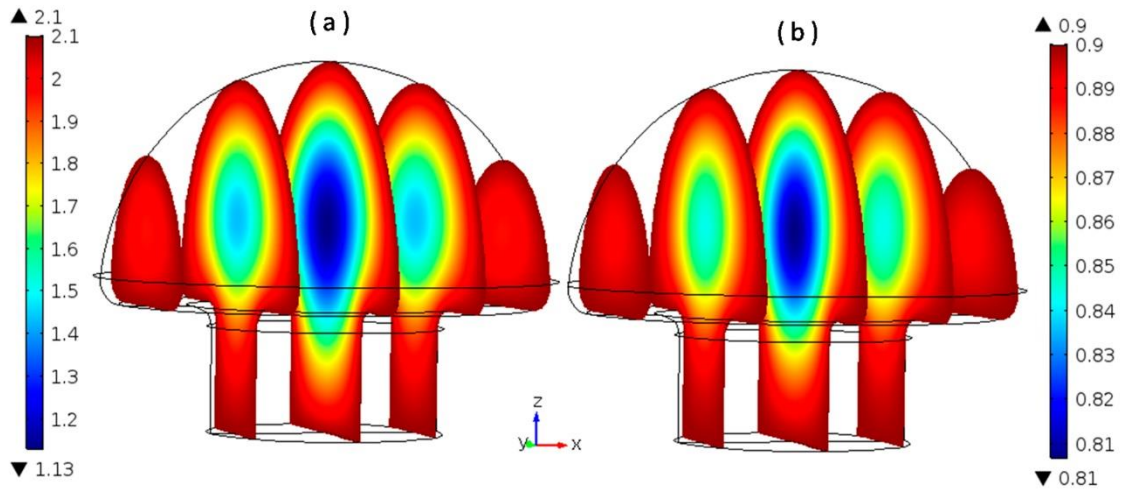
Com a aplicação do método de elementos finitos, foi possível simular e constatar melhor o tempo de equalização, sobre todo o volume da amostra do cogumelo champignon e a concentração média do NaCl e KCl durante o processo de difusão nas salmouras estática e agitada (Figuras 10 e 11).

A Figura 10a mostra o perfil de distribuição da concentração do cloreto de potássio após 25 h de simulação do processo de difusão em salmoura agitada, onde podemos observar, no centro do cogumelo (cor azul escuro), uma concentração de 0,84 g/100g (água + NaCl + KCl), correspondendo à 93,33 % do conteúdo deste sal na salmoura. Para NaCl (Figura 10b), no centro da amostra (cor azul escura), após o mesmo tempo de salga, a sua concentração apresentou 1,5 g/100g (água + NaCl + KCl), correspondente à 71,43% do teor deste sal na salmoura. Portanto, a concentração de NaCl no cogumelo demora mais para atingir o equilíbrio com a salmoura.

O perfil de distribuição após 25 horas de salga em salmoura estática apresentou resultados semelhantes ao verificado com a salmoura agitada, pois as concentrações dos sais no interior do sólido corresponderam a 71,43% e 88,88 % da concentração de NaCl e do KCl na salmoura.

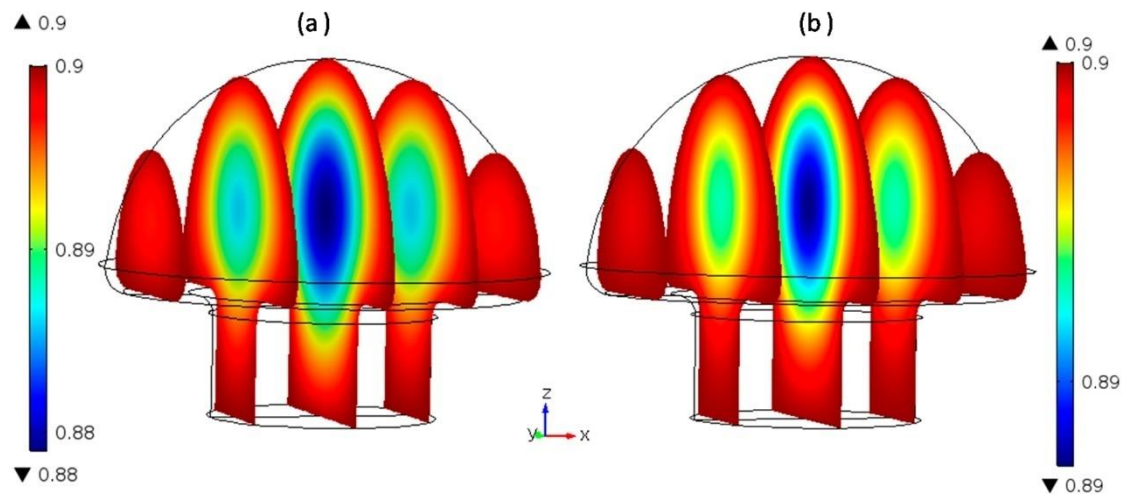
Os dados obtidos na simulação para a difusão de NaCl mostram que o uso de agitação não reduziu o tempo de salga. No entanto, a Figura 11 mostra que o tempo de equalização para o cloreto de potássio foi reduzido para 5 horas quando foi empregada a salmoura com agitação.

Figura 10 - Perfil de distribuição das concentrações do NaCl (a) e KCl (b), após 25 h de simulação do processo de difusão em salmoura agitada.



Fonte: o próprio autor.

Figura 11 - Perfil de distribuição das concentrações do KCl, ambos os sistemas equalizados, em salmoura estática a 40 horas (a) e em salmoura agitada a 35 horas (b).



Fonte: o próprio autor.

2.5 CONCLUSÕES

O modelo semi-empírico utilizado no processo de difusão do cloreto de sódio e de potássio em cogumelos pré-cozidos em salmoura estática e agitada permitiu obter coeficientes de difusão principal, cruzado e de filme. Constatou-se que a otimização simplex supermodificada interligada às funções de desejabilidade mostrou-se uma ferramenta fundamental e eficiente na procura dos principais parâmetros responsáveis para este processo de difusão.

As concentrações simuladas foram coerentes com as concentrações experimentais, validando, assim, a aplicação do método dos elementos finitos no processo de difusão multicomponente.

A determinação do número de *Biot* no processo em salmoura estática indicou a formação de um filme estacionário entre a superfície do cogumelo e a solução. Por agitação da salmoura, foi possível aumentar o coeficiente de filme e, com isso, diminuir a resistência externa, facilitando a entrada dos íons na superfície do cogumelo. Para o cloreto de potássio o efeito foi maior, pois diminuiu o tempo de salga para este sal.

As microscopias da estrutura do interior do cogumelo mostraram os canais pelos quais os íons se difundem, e foi possível verificar as modificações depois da salga tanto na região do chapéu como na haste.

2.6 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 and Technology**, v. 46, p. 1329-1336, 2011.
- ANGILELLI, K. G.; ORIVES, J. R.; 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.
- ARMENTEROS, M.; ARISTOY, M. C.; BARAT, J. M.; TOLDRÁ, F. Biochemical changes in dry-cured loins salted with partial replacements of NaCl by KCl. **Food Chemistry**, v. 117, p. 627–633, 2009.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS - AOAC. **Official Methods of Analysis**.15th. ed. Washington, 1994.
- BAMPI, M.; DOMSCHKE, N. N.; SCHMIDT, F. C.; LAURINDO, J. B. Influence of vacuum application, acid addition and partial replacement of NaCl by KCl on the mass transfer during salting of beef cuts. **LWT - Food Science and Technology**, v. 74, p. 26-33, 2016.
- 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.
- BONA, E.; BORSATO, D.; SILVA, R. S. S. F.; HERRERA, R. P. Software for optimization using a sequential simplex method. **Acta Scientiarum**, v. 22, n. 5, p. 1201-1206, 2000.
- BONA, E.; CARNEIRO, R. L.; BORSATO, D.; SILVA, R. S. S. F.; FIDELIS, D. A. S.; SILVA, L. H. M. Simulation of NaCl and KCl mass transfer during salting of Prato cheese in brine with agitation: a numerical solution. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n.3, 337-349, 2007a.

BONA, E.; SILVA, R. S. S. F.; BORSATO, D.; SILVA, L. H. M.; FIDELIS, D. A. S. Multicomponent diffusion modeling and simulation in Prato cheese salting during brine at rest: The finite element method approach. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 771-778, 2007b.

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. **Química Nova**, v.32, n. 8, p. 2109-2113, 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**, v. 32, n. 2, p. 281-288, 2012.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. London: Oxford University Press, p. 414, 1975.

DE PAULI, P. A. **Avaliação da composição química, compostos bioativos e atividade antioxidante em cogumelos comestíveis**. 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Programa de Pós-Graduação em Alimentos e Nutrição, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Araraquara, UNESP, Araraquara, São Paulo.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, p. 214-219, 1980.

EIRAS, S.; ANDRADE J. C. O uso do simplex modificado como estratégia de otimização em química analítica. **Química Nova**, v. 19, n. 1, p. 25-29, 1996.

FELTRIN, A. C.; SOUZA, V. R.; SARAIVA, C. G.; NUNES, C. A.; PINHEIRO, A. C. M. Sensory study of different sodium chloride substitutes in aqueous solution **International Journal of Food Science & Technology**, v. 50, n.3, p. 730-735, 2015.

GEURTS, T. J.; WALSTRA, P.; MULDER, H. Transport of salt and water during salting of cheese. 1. Analysis of the process involved. **Neth. Milk Dairy J.** v.28, p.102-129, 1974.

GOMES, C. A. O.; SILVA, F. T. **Recomendações técnicas para o processamento de conservas de cogumelos comestíveis**. Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2000. 19 p. (Embrapa Agroindústria de Alimentos. Documentos, 43).

GÓMEZ-SALAZAR, J. A.; CLEMENTE-POLO, G.; SANJUAN-PELLICCER, N. Review of mathematical models to describe the food salting process. **Dyna rev.fac.nac.minas**, v. 82, n.190, p. 23-30, 2015.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Analytical standards**: chemical and physical methods for food analysis. (3th ed.). São Paulo, 1985.

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

LIDE, D. R.; FREDERIKSE, H. P. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 78. ed. New York: CRC Press Boca Raton, p. 5-93, 1998.

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

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

RAKOTONDRAMASY-RABESIAKA, L.; HAVET, J. L.; PORTE, C.; FAUDUET, H. Estimation of effective diffusion and transfer rate during the protopine extraction process from *Fumaria officinalis* L. **Separation and Purification Technology**, v.76, n. 2, p. 126-131, 2010.

REIS, F. S.; BARROS, L.; MARTINS, A.; FERREIRA, I. C. F. R. Chemical composition and nutritional value of the most widely appreciated cultivated mushrooms: An inter-species comparative study. **Food and Chemical Toxicology**, v. 50, p. 191-197, 2012.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SPENDLEY, W.; HIMSWORTH, F. R.; HEXT, G. R. Sequential application of simplex designs in optimization and evolutionary operation. **Technometrics**, v.4, p.441-461, 1962.

CAPÍTULO III

Transferência simultânea dos íons Na⁺, K⁺ e Fe²⁺ durante a salga de cogumelo (*Agaricus bisporus*) pré-cozido: modelagem matemática, otimização e validação experimental.

RESUMO

A suplementação de alimentos com ferro é uma das alternativas para resolver a deficiência deste mineral no organismo. Visto isso, o cogumelo champignon não apresenta fatores antinutricionais que podem afetar a biodisponibilidade do ferro. Ele é considerado um alimento funcional e pode proporcionar benefícios para a saúde por apresentar componentes bioativos. Neste estudo, a transferência simultânea dos íons Na^+ , K^+ e Fe^{2+} no cogumelo (*Agaricus bisporus*) pré-cozido, em salmouras estática e agitada, foi modelada e simulada utilizando o método de elementos finitos. Os coeficientes de difusão principais e cruzados e o número Biot foram determinados com aplicação do método de otimização simplex supermodificado, por meio da minimização dos erros percentuais. Os erros entre os dados simulados e experimentais foram de 5,66% para o NaCl, 5,36% para o KCl e 8,26% para o Fe^{2+} , em salmoura estática, e 3,11% para o NaCl, 3,30% para o KCl e 15,34% para o Fe^{2+} , em salmoura agitada. Com o modelo obtido, foi possível verificar a influência do filme formado na superfície do cogumelo durante a difusão dos íons, assim como, o aumento de 46,43% para 81,28% da adsorção do íon ferroso quando se utilizou o sistema de salga com agitação.

Palavras chaves: difusão; ferro; adsorção; método de elementos finitos; otimização simplex.

3.1 INTRODUÇÃO

O ferro é um mineral essencial para a vida humana, devido ao seu papel em quase todas as reações redox e no transporte de oxigênio pelo corpo (BRYSEWSKA et al., 2019). Estima-se que 60% da população mundial apresente alguma deficiência em ferro, o que pode ocasionar doenças, como anemia, glossite, estomatite angular, coiloníquia, esclera azul e teia esofágica (BRYSEWSKA et al., 2019; TORRES-FUENTES et al., 2012).

A deficiência em ferro, muitas vezes, pode ser causada por ingestão inadequada de alimento e/ou com baixa disponibilidade do mineral. Portanto, há um interesse em aumentar a biodisponibilidade do ferro a partir de fortificação, enriquecimento de alimentos e suplementação dietética (BRYSEWSKA et al., 2019; WANG, et al., 2019)

O ferro ligado a um composto orgânico possui a biodisponibilidade superior ao mineral livre, pois forma complexos estáveis e neutros que protegem o micronutriente das reações químicas que ocorrem durante o processo digestivo e, desse modo, garantindo sua solubilidade no trato gastrointestinal até sua absorção (CAETANO-SILVA et al., 2017). Segundo Regula et al. (2010), os cogumelos comestíveis não apresentam fatores antinutricionais que podem afetar a biodisponibilidade do ferro, sendo assim, poderiam ser enriquecidos com este elemento.

O cogumelo é fonte de vitamina B1, B2, niacina, Biotina e vitamina C e, considerando-o em base seca, sua composição de macronutrientes é relativamente alta, pois apresenta um baixo valor calórico com um alto teor de proteína e, também, é fonte de minerais e fibras alimentares (REIS et al., 2012). Além disso, os cogumelos são considerados alimentos funcionais e podem proporcionar benefícios para a saúde, como levar a menor incidência de câncer por apresentar compostos bioativos, destacando-se as glucanas, o ergosterol, as lecitinas e alguns aminoácidos imunomoduladores como a arginina e a glutamina (REIS et al., 2017; BACH et al., 2017).

No entanto, o cogumelo é uma alimento com alta perecibilidade, devido ao seu alto teor de umidade, de modo que, para aumentar a sua vida útil, ele pode ser submetido a processos de conservação. A salmoura, é um dos métodos mais antigos de conservação de alimentos, no qual utiliza-se como sal o cloreto de sódio que tem

função antimicrobiana (ALBARRACÍN et al., 2011). Apesar de que o NaCl seja essencial para a saúde humana, a ingestão excessiva de sódio tem sido claramente ligada à hipertensão (HARKOUSS et al., 2018). Desta forma, o cloreto de potássio é um ótimo substituto parcial para o cloreto de sódio, o qual, adicionado em proporções adequadas, não provoca grandes mudanças sensoriais ao alimento (FELTRIN et al., 2014; BARAT et al., 2011; ARMENTEROS et al., 2009; BORSATO et al., 2012).

Pouco se sabe sobre fatores que influenciam a transferência de massa em alimentos durante a salga com a substituição parcial do cloreto de sódio pelo cloreto de potássio, e com a adição do cloreto ferroso. Quando há transferência de vários solutos de um líquido para um sólido, além do coeficiente de difusão principal de cada soluto, é necessário conhecer também os coeficientes de difusão cruzados, que unem a influência de um soluto no fluxo do outro soluto, bem como o número de *Biot* (BONA et al., 2007b) e, para avaliar todas estas variáveis ao mesmo tempo, a simulação multicomponente é a mais recomendada.

A simulação em plataforma multifísica com base no método de elementos finitos (MEF) é uma metodologia de análise que vem ganhando cada vez mais espaço em áreas da ciência. O MEF é um método usado para resolver equações diferenciais usando uma formulação variacional ou um procedimento de peso residual, na qual uma equação diferencial parcial é transformada em um sistema de equações diferenciais ordinárias quando o problema é dependente do tempo (GALVAN et al., 2019). Vários autores têm utilizado a simulação por elementos finitos, acoplado a métodos de otimização e funções de desejabilidade, para determinações de parâmetros de transferência de massa (BONA et al., 2007; BORDIN et al., 2019; BORSATO et al., 2012; ANGILELLI et al., 2015).

O objetivo do estudo foi modelar e simular a transferência do Na^+ , K^+ e Fe^{2+} durante a salga do cogumelo champignon, utilizando o método de elementos finitos, associado com a otimização simplex, em salmoura estática e agitada, para verificar as taxas de transferências e a influência do filme formado na superfície do cogumelo durante a difusão dos sais.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivo Geral

O objetivo do trabalho foi modelar e simular a transferência do Na^+ , K^+ e Fe^{2+} durante a salga do cogumelo champignon, utilizando o método de elementos finitos, associado com a otimização simplex, em salmoura estática e agitada.

3.2.2 Objetivos Específicos

- Realizar experimentalmente a salga em salmoura estática e agitada com os íons Na^+ , K^+ e Fe^{2+} no cogumelo champignon;
- Determinar experimentalmente o tipo de modelo de adsorção do íon ferroso no cogumelo;
- Realizar a modelagem matemática do processo de transferência de massa multicomponente durante a salga do cogumelo champignon;
- Aplicar o Método de elementos finitos para simulação do processo de transferência de massa;
- Validar as respostas obtidas por simulação através de comparação com dados experimentais;
- Calcular o número de *Biot* e o coeficiente de transferência de massa no filme formado sobre a superfície do cogumelo.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1 Preparo das amostras

Foram utilizados cogumelos champignon (*Agaricus bisporus*), da marca Rio de Una, produzidos e embalados pela Ecoaxial Alimentos LTDA, São José dos Pinhais-PR, adquiridos em um supermercado de Londrina-PR, Brasil.

As preparações dos cogumelos seguiram as técnicas recomendadas por Gomes e Silva (2000). Primeiramente, foram selecionados os cogumelos com tamanhos semelhantes e de chapéus fechados. Logo em seguida, foram lavados com água corrente e submetidos ao branqueamento térmico, por imersão em água fervente, por 5 minutos, para remoções dos gases e para aumentar a firmeza e flexibilidade. Resfriados em banho de gelo após o branqueamento, os cogumelos novamente foram selecionados e foram realizados acabamentos com cortes retos nas hastes.

3.3.2 Salga

Foram preparados 10 L de salmoura com concentração salina de aproximadamente 3,00% (m/v), sendo de 30,00% de cloreto de potássio (KCl), 69,00% de cloreto de sódio (NaCl) e, 1,00% de cloreto ferroso.

O volume de solução utilizado foi 10 vezes maior do que o volume ocupado pelos cogumelos, garantindo que a concentração da salmoura permanecesse constante durante a salga. Antes do início e no término do processo de difusão, foram retiradas amostras da salmoura para quantificação dos sais.

Como a salmoura apresentou densidade maior que os cogumelos, foi utilizado um suporte reticulado de polietileno para garantir que as amostras permanecessem imersas durante todo o processo de difusão. O experimento de difusão foi feito em solução estática e solução agitada em recipiente fechado, para evitar a evaporação, a $20 \pm 1^\circ\text{C}$, durante todo o processo. No experimento com solução agitada, foi utilizada uma bomba com fluxo de circulação de 520 L/h.

3.3.3 Quantificação do sódio, potássio e ferro

Após a determinação da umidade, as amostras foram colocadas na mufla, à temperatura de 550 °C, até a obtenção de cinzas claras. Após o resfriamento dos cadinhos, adicionou-se ácido clorídrico 37% e aqueceu-se lentamente até dissolver a amostra e evaporar totalmente o ácido. Depois desse procedimento, misturou-se a uma solução HCl 10% (m/m), homogeneizando-as e, em seguida, filtrando-as em papel de filtro (UNIFIL C42 – FAIXA AZUL), recolhidas em um balão volumétrico. Após completar o balão com solução de HCl, o filtrado foi transferido para frascos de plástico.

Para quantificar os teores de sódio e potássio, as alíquotas das soluções filtradas foram analisadas por emissão atômica utilizando-se 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, e o uso de gás butano (AOAC, 1994; BORSATO et al., 2012).

As concentrações dos sais NaCl e KCl no cogumelo foram determinadas em fase aquosa utilizando as unidades de concentração g/100 g (NaCl + KCl + Fe²⁺ + água). A concentração do Fe²⁺ no cogumelo foi determinada por concentração adsorvida da salmoura g/ 100 mL (NaCl + KCl + Fe²⁺ + água)

Para quantificar os teores de ferro, as alíquotas das soluções filtradas foram analisadas no espectrômetro de absorção atômica de chama (FAAS) modelo AA-7000 da marca Shimadzu® (Kyoto, Japão). A composição da chama utilizada foi de ar/acetileno com fluxo de 15 L min⁻¹ e 2,0 mL min⁻¹, respectivamente. Foi utilizada uma lâmpada de cátodo oco como fonte de radiação da marca Photron Hollow Cathode Lamps (Plainview, NY, EUA) operada a 12,0 mA e comprimento de onda para o ferro de 248,33 nm. Para a correção de fundo foi utilizada uma lâmpada de deutério.

3.3.4 Adsorção do Fe²⁺ em cogumelo

O ferro (II) tem afinidade por grupos funcionais de composto como carboidratos, fibras, aminoácidos, peptídeos e proteína, que constituem a matriz do bio sólido estudado que podem formar quelatos (CAETANO-SILVA et al., 2015).

Sendo assim, no processo de transferência do íon ferroso durante a salga do cogumelo, além da difusão, foi considerada também a adsorção.

As isotermas de adsorção no cogumelo foram obtidas variando-se a concentração inicial de íon ferroso, em batelada, com temperatura constante de $20 \pm 1^\circ\text{C}$, sem agitação, com um tempo de contato de 72 horas. O volume da solução utilizada foi 10 vezes maior do que o volume ocupado pelo cogumelo. Em cada recipiente de polietileno, o cogumelo pré-cozido com aproximadamente $10\text{g} \pm 0,4$ foi imerso na salmoura com 3% sendo 30% de cloreto de potássio e 70% de cloreto de sódio em $\text{pH } 4,5 \pm 0,1$, variando-se somente a concentração do ferro entre 10 a 200 mg L^{-1} . Os teores do ferro adsorvido no cogumelo foram determinados no espectrômetro de absorção atômica de chama e para os cálculos da concentração final da solução de ferro (II) utilizou-se a Equação (6): (CHEN et al., 2016).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (6)$$

na qual, q_e é a quantidade de íons ferro (II) adsorvida (mg g^{-1}); C_0 é a concentração inicial da solução ferro (II) (mg L^{-1}); C_t é a concentração final da solução de ferro (II); V é o volume da solução de íons ferro (II) e m é a massa do cogumelo utilizada (g).

Dois modelos de isotermas de adsorção foram utilizados para ajustar os dados do experimento (CHEN et al., 2016).

A equação linear da isoterma de Langmuir é apresentada pela seguinte equação:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

em que: q_m representa a capacidade máxima adsortiva do adsorvente (mg g^{-1}); K_L é a constante de adsorção de Langmuir que expressa a afinidade entre o adsorvente e adsorvato e a energia de adsorção (L mg^{-1}).

A equação linear da isoterma de Freundlich é apresentada pela seguinte equação (FEBRIANTO et al., 2009):

$$\text{Log } q_e = \log K_F + \frac{1}{n} (\log C_e) \quad (8)$$

em que: K_F é a constante de equilíbrio de Freundlich e o parâmetro $1/n$ informa o grau de linearidade da isoterma.

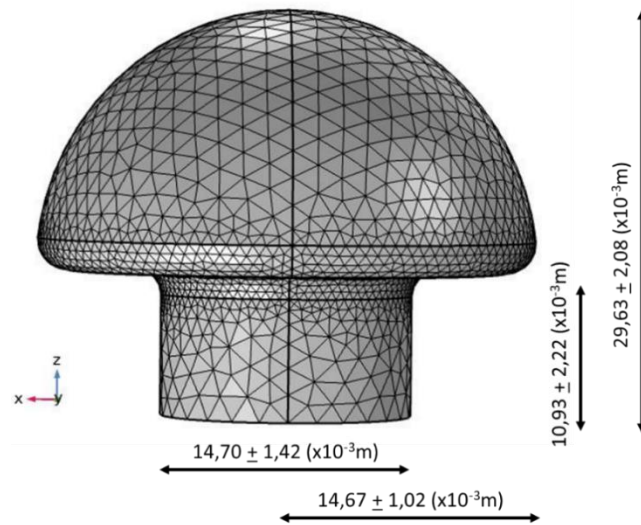
3.3.5 Modelagem matemática

As simulações das transferências simultâneas dos sais no cogumelo foram resolvidas por meio de elementos finitos do software COMSOL® Multiphysics 5.2. Foram usadas duas interfaces do software, "*Transport of Diluted species (tds)*" para as transferências de massa dos sais NaCl e KCl, e para o íon ferroso "*Transport of Diluted Species in Porous Media*". As simulações foram realizadas utilizando o algoritmo BDF (*Backward Differentiation Formula*). O procedimento de simulação consistiu em três etapas: construção da geometria, geração da malha numérica e implementação do modelo matemático no software.

3.3.5.1 Construção da geometria e a geração da malha

A partir da dimensão média dos cogumelos utilizados no experimento de transferência de massas, foi possível criar um bio-sólido (Figura 12) através do CAD (*Computer-aided design*) interno do software e todas as simulações foram feitas com uma geometria de modelagem 3D, em que o domínio foi subdividido em uma malha fina de elementos finitos tetraédricos, constituídos por 51872 elementos.

Figura 12 - Dimensões médias dos cogumelos champignon; convenção adotada para os eixos imaginários e a malha tetraédrica usada nas simulações.



Fonte: o próprio autor.

3.3.5.2 Implementação da modelagem matemática

Para a modelagem foi considerada a transferência de massa tridimensional simultânea de três solutos no cogumelo, na qual foram feitas algumas considerações simplificadoras. (i) as transferências de massa dos solutos ocorrem em uma matriz tridimensional que ocupa um volume $\Omega \subset \mathbb{R}^3$, associada a um conjunto de coordenadas X, Y, Z ; (ii) aceita-se a hipótese de que o coeficiente de difusão e difusividade mássica são constantes ao longo do biossólido, independentemente da posição e do tempo de imersão do sólido; (iii) o processo predominante na mobilidade dos sais de NaCl e KCl é a difusão; (iv) para mobilidade do íon ferroso foi considerado a difusão e adsorção regida pela Lei de Langmuir; (v) as propriedades densidade e porosidade do cogumelo consideradas constantes ao longo do tempo; (vi) o processo ocorre sob condições isotérmicas $20 \pm 1^\circ\text{C}$; (vii) e a contração da amostra durante o procedimento foi desprezível.

A partir destas considerações, as concentrações do NaCl, KCl e Fe^{2+} foram representadas respectivamente por $C_1(x, y, z, t)$, $C_2(x, y, z, t)$ e $C_3(x, y, z, t)$ em um determinado ponto $P(x, y, z) \in \Omega$ e num tempo definido t .

Nas simulações, a física "*Transport of Diluted species (tds)*" foi utilizada pra descrever os transportes do NaCl e KCl na fase fluida ao longo do

cogumelo. As concentrações dos sais foram determinadas com base nas equações (9) de Onsager (ONSAGER, 1945), descritas a seguir.

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_{11}\nabla^2 C_1 + D_{12}\nabla^2 C_2 + D_{13}\nabla^2 C_3 \quad (9)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_{21}\nabla^2 C_1 + D_{22}\nabla^2 C_2 + D_{23}\nabla^2 C_3$$

Sendo D_{11} e D_{22} os coeficientes de difusão principais do NaCl e KCl respectivamente, D_{12} , D_{21} , D_{13} e D_{23} são os coeficientes de difusão cruzados dos sais e $\nabla^2(\cdot) = \nabla \cdot \nabla(\cdot)$ é o operador laplaciano.

De acordo com a física “*Transport of Diluted Species in Porous Media*” do software COMSOL Multiphysics 5.2, as Equações 10 e 11, que regem o transporte do íon na fase fluida e a transferência para a fase sólida (meio poroso do cogumelo), por meio dos mecanismos de difusão e adsorção, foram utilizadas para determinar as concentrações do íon ferroso.

$$(\varepsilon_p + \rho K_{p3}) \frac{\partial C_3}{\partial t} + (c_3 - \rho_p c_{p3}) \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial t} + D_{33}\nabla^2 C_3 + D_{31}\nabla^2 C_1 + D_{32}\nabla^2 C_2 = 0 \quad (10)$$

$$\rho_p = \frac{\rho}{(1 - \varepsilon_p)} \quad (11)$$

Na qual, ε_p representa a porosidade do sólido, ρ_p a densidade do sólido, ρ a densidade aparente do sólido, K_{p3} a constante de saturação da isoterma, c_{p3} a concentração máxima adsorvida, D_{33} o coeficiente de difusão efetivo do ferro, D_{31} e D_{32} os coeficientes de difusão cruzados.

Para a modelagem do processo, o biossólido foi caracterizado com densidade aparente de $1000,3 \text{ kg/m}^3$, determinada pela relação de massa/volume.

No início dos processos de transferência de massa, as concentrações iniciais do NaCl, KCl e Fe^{2+} no cogumelo são dadas por $C_{1,0}$, $C_{2,0}$ e $C_{3,0}$ de acordo com a Equação 12:

$$\begin{aligned}
C_1(x, y, z, 0) &= C_{1,0} \\
C_2(x, y, z, 0) &= C_{2,0} \\
C_3(x, y, z, 0) &= C_{3,0}
\end{aligned}
\quad x, y, z \in \Omega \quad (12)$$

Para as condições de contorno no processo de difusão, temos as seguintes equações:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_1(\pm R, t)}{\partial \eta} &= \frac{h_m}{\lambda_m} [C_1 - C_{1,s}] \\
\frac{\partial C_2(\pm R, t)}{\partial \eta} &= \frac{h_m}{\lambda_m} [C_2 - C_{2,s}] \\
\frac{\partial C_3(\pm R, t)}{\partial \eta} &= \frac{h_m}{\lambda_m} [C_3 - C_{3,s}]
\end{aligned}
\quad x, y, z \in \partial\Omega, t > 0 \quad (13)$$

sendo h_m (m/s) o coeficiente de transferência de massa do soluto no filme formado em torno do cogumelo; λ_m (m²/s) a condutividade mássica; $\partial\Omega$ o conjunto de pontos da superfície que contorna o cogumelo; $C_{1,s}$, $C_{2,s}$ e $C_{3,s}$ são as concentrações dos solutos na salmoura que estão em contato direto com o cogumelo e $\partial/\partial\eta$ é o operador da derivada normal. Bi é o número de *Biot*, que expressa a razão entre a resistência interna e externa de transferência de massa e tem uma relação com os coeficientes h_m e λ_m pela Equação 14:

$$Bi = \frac{h_m \cdot R_i}{\lambda_m} \quad i = 1, 2, 3 \quad (14)$$

sendo $R_i(m)$ a dimensão característica que corresponde a semi distância do eixo-X.

3.3.6 Determinação da Porosidade por microtomografia computadorizada de raios-X (μ -CT).

Os ensaios de porosidade por μ -CT foram realizados no Laboratório de Análise por Técnicas de Raios-X (LARX), utilizando o microtomógrafo computadorizado de raios-X da marca Skyscan 1173. A μ -CT utilizou várias radiografias obtidas em passos angulares específicos para se construir a imagem 3D da amostra através do empilhamento de várias seções 2D. Desse modo, foi determinada a porosidade total (porosidade aberta + porosidade fechada) e as distribuições de tamanho de poros da amostra. A resolução espacial foi de 12,5 μ m.

Para este ensaio, foram utilizados cogumelos inteiros pré-cozidos de aproximadamente 10 g, com umidade de 91,95% \pm 0,85. A porcentagem de poros vazios foi calculada em toda amostra.

3.3.7 Ajuste dos coeficientes de difusão, número *Biot* e teste estatístico

Para o software simular a transferência de massa e calcular as concentrações dos sais em cada tempo e posição foi necessário fornecer os valores dos coeficientes de difusão principais, cruzados e número de *Biot* que foram ajustados através do método de otimização simplex supermodificado (BONA et al., 2000), associado às funções de desejabilidade (DERRINGER e SUICH, 1980). Um algoritmo de otimização (BONA et al., 2000) propôs combinações para os coeficientes de difusão principais e cruzados e número *Biot*. Estes valores foram avaliados através do método de elementos finitos (MEF). Através de teste estatístico (BONA et al., 2007b), as concentrações de NaCl, KCl e Fe²⁺ simuladas foram então comparadas aos resultados experimentais pela Equação 15. Os erros percentuais encontrados foram avaliados pelo método de otimização que forneceu novas combinações de valores com o objetivo de minimizar o erro entre os valores simulados e os experimentais. O procedimento foi repetido até a estabilização dos valores calculados para os erros, coeficientes de difusão principal e cruzados e número *Biot*.

$$\% \text{ Erro} = 100 \sum_{i=1}^N \left[\frac{|\bar{c}_{calc} - \bar{c}_{exp}|}{\bar{c}_{exp}} \right] \frac{1}{N} \quad (15)$$

na qual: \bar{C}_{calc} é a concentração média estimada pela solução numérica; \bar{C}_{exp} é a concentração experimental média e N é o número de observações consideradas.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para dar início às simulações e otimizar os valores dos coeficientes de difusão e número *Biot* do processo de transferência foi necessário determinar alguns parâmetros que envolvem a adsorção do íon ferro (II) no cogumelo.

A Figura 13 mostra a microtomografia do cogumelo. Verificou-se que apenas 2,56% da amostra apresentaram poros vazios, sendo que 1,42% desses poros se encontram fechados e 1,14% abertos. O cogumelo utilizado apresentou, em média, 91,95% do volume ocupado por água, ocluída na matriz do biossólido. Portanto, a somatória dos poros vazios e os saturados por água mostram que o cogumelo utilizado apresentou 94,51% de porosidade. Esse valor é coerente com o obtido por OIKONOMOPOULOU e KROKIDA (2012) que, utilizando um picnômetro de gás hélio, obteve um valor de 94,70% para o cogumelo liofilizado.

Figura 13 - (μ CT) Microtomografia do interior do cogumelo pré-cozido (SkyScan 1173, 1 pixel = 12,5 μ m).



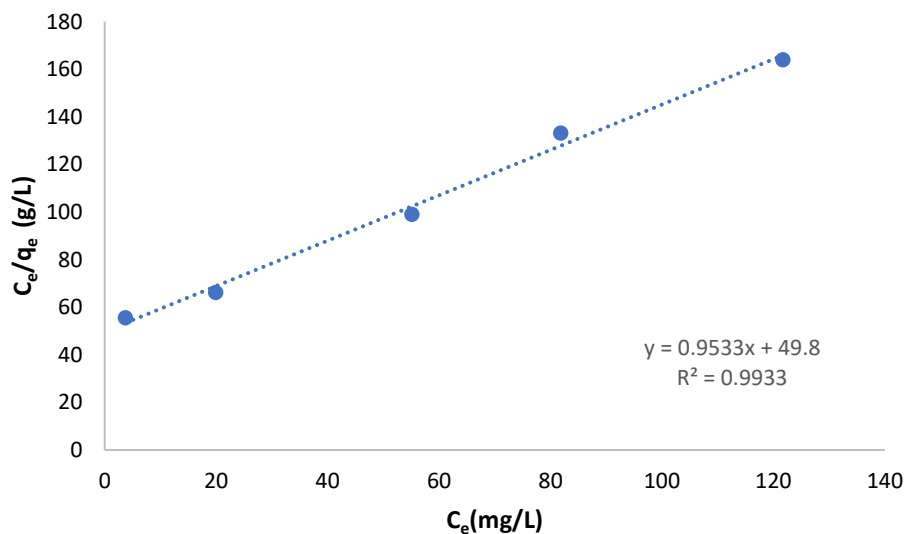
Fonte: o próprio autor.

Nas Figuras 14 e 15 são apresentados os ajustes da isoterma de Langmuir e de Freundlich na forma linearizada aos dados experimentais. Pode-se observar que a forma linearizada da isoterma de Langmuir se ajustou

satisfatoriamente aos dados experimentais, com coeficiente de determinação mínimo de 0,9933. A constante de adsorção (K_L) e capacidade máxima de adsorção q_m da isoterma de Langmuir pelo método dos mínimos quadrados aos dados experimentais e utilizados nas simulações computacionais foram iguais a $0,0188 \text{ L mg}^{-1}$ e $1,049 \text{ mg g}^{-1}$ respectivamente. A constante de adsorção tem papel fundamental na transferência massa, uma vez que governa a afinidade de adsorção do ferro (II) nos sítios ativos do cogumelo.

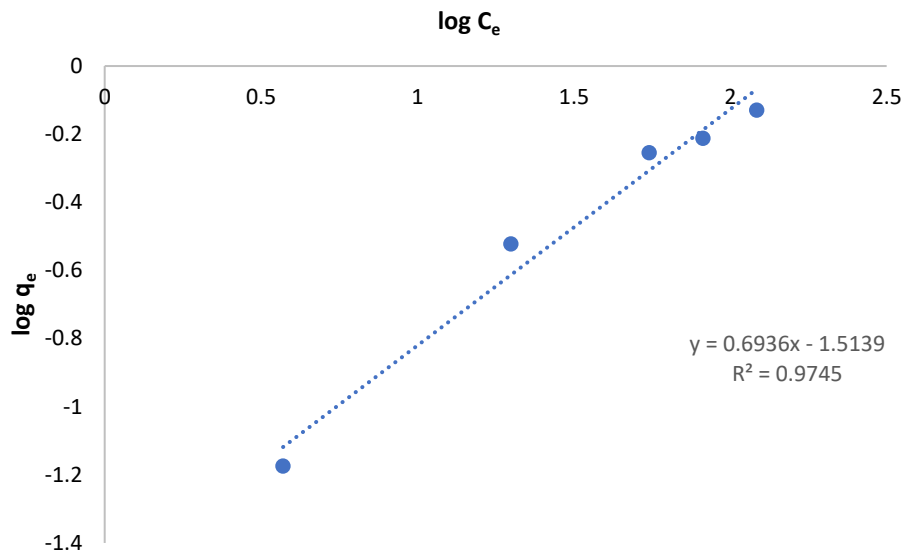
A equação do modelo de Langmuir considera que a adsorção ocorre pela formação de uma única camada na superfície do adsorvente, em que moléculas do adsorvato são adsorvidas até preencher completamente os sítios de adsorção que compõem a superfície do adsorvente. Além disso, considera-se que há equivalência entre os sítios de adsorção e superfície uniforme e que a capacidade de uma molécula em ser adsorvida independe do preenchimento dos sítios adjacentes, pois há independência entre os sítios (LANGMUIR, 1918; CHEN et al., 2016).

Figura 14 – Ajuste da isoterma de Langmuir na forma linearizada.



Fonte: o próprio autor.

Figura 15 – Ajuste da isoterma de Freundlich na forma linearizada.



Fonte: o próprio autor.

Com os valores das concentrações dos três componentes de transferência de massa, porosidade do cogumelo e o modelo de isoterma do ferro (II), obtidos experimentalmente no sistema estático, foi possível dar início ao processo de otimização dos coeficientes de difusão e número *Biot*. Com a malha tetraédrica e o modelo matemático implementado no programa computacional, as simulações foram conduzidas utilizando-se o conjunto de coeficientes proposto pelo algoritmo de otimização simplex supermodificado.

O método de otimização partiu de uma figura plana de 11 vértices, e com os limites inferiores e superiores de cada parâmetro fundamentados em dados da literatura (BORDIN et al., 2019) e ensaios preliminares. O Algoritmo de otimização sugeriu combinações entre os coeficientes de difusão e número *Biot* (variáveis) que foram utilizados nas simulações pelo software que resultaram concentrações dos três íons que foram comparadas com as concentrações experimentais. Esse método iterativo foi mantido até que o menor erro fosse alcançado e os valores sugeridos para os coeficientes principais e cruzados, e o número *Biot* se mantivessem estáveis.

A estabilização conjunta das 10 variáveis ocorreu a partir do simplex número 35. Os erros percentuais de cada espécie quando considerados 79 horas de processo de transferência de massa foram de 3,11% a 15,34% (Tabela 5).

Tabela 5 – Erros percentuais de cada espécie após a estabilização.

	Erro Percentual		
	Na ⁺	K ⁺	Fe ²⁺
Salmoura Estática	5,66%	5,36%	8,26%
Salmoura Agitada	3,11%	3,30%	15,34%

Fonte: o próprio autor.

Os valores de erros percentuais para o Fe²⁺ podem ser considerados aceitáveis quando se trata de modelagem matemática. Angilelli et al. (2015), Galvan et al. (2019) e Ferrari e Hubing (2008) , reportaram valores de erros percentuais de até 11,24%, 16,96%, 25,00%, respectivamente, quando comparados valores experimentais e calculados.

Os valores ótimos obtidos, assim como os coeficientes de filme determinados a partir dos valores dos coeficientes de difusão principais e cruzados e o número *Biot* (Equação 14), podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6 - Coeficientes de difusão principal e cruzado, número de *Biot* e coeficiente de transferência de massa.

		Na ⁺	K ⁺	Fe ²⁺
	Coeficiente de difusão principal (m ² /s)	4,567×10 ⁻¹⁰ (D ₁₁)	7,886×10 ⁻¹⁰ (D ₂₂)	1,973×10 ⁻¹⁰ (D ₃₃)
	Coeficiente de difusão cruzado (m ² /s)	5,71×10 ⁻¹¹ (D ₁₂) 5,88×10 ⁻¹¹ (D ₁₃)	6,09×10 ⁻¹¹ (D ₂₁) 4,73×10 ⁻¹¹ (D ₂₃)	2,1×10 ⁻¹³ (D ₃₁) 2,3×10 ⁻¹³ (D ₃₂)
Salmoura estática	<i>h_m</i> (m/s)	2,049×10 ⁻⁶	3,209×10 ⁻⁶	7,08×10 ⁻⁷
	Número <i>Biot</i>		56,37	
Salmoura agitada	<i>h_m</i> (m/s)	5,0163×10 ⁻⁶	7,858×10 ⁻⁶	1,7326×10 ⁻⁶
	Número <i>Biot</i>		138	

*Número de *Biot* estimado em relação ao eixo x.

Fonte: o próprio autor.

Os coeficientes de difusão são os mesmos para os sistemas estáticos e agitados, pois se referem à transferência de massa no interior do bio sólido. No entanto, para o sistema agitado, foi preciso determinar por estimativa o número de *Biot*, a capacidade máxima e a constante de adsorção do íon ferroso.

Os valores dos coeficientes de difusão para os componentes estudados foram esperados, pois a mobilidade do íon está relacionada com o raio de hidratação. O potássio, o sódio e o ferro apresentam raios iônicos, com número de coordenação 8, de 151,118 e 92 pm respectivamente (SHRIVER E ATKINS, 2008) e, quanto menor o raio iônico maior a afinidade com água e, portanto, maior o raio hidratado (LEE, 1996). Por este motivo, o íon ferro tem o valor do coeficiente de difusão menor do que o sódio e o potássio.

Além disso, constatou-se que os valores dos coeficientes de difusão principais do sódio são quase o dobro e, para o potássio, quase o triplo, quando comparados ao trabalho de Bordin et al. (2019), em que submeteu-se o cogumelo pré-cozido à imersão em salmoura 3% de sal (70% de NaCl: 30% de KCl) e determinou-se os coeficientes de difusão principais de $2,692 \times 10^{-10}$ e $2,953 \times 10^{-10}$ m²/s, para sódio e potássio respectivamente.

A presença de ferro (II) na salmoura pode ter influenciado o aumento nos valores dos coeficientes de difusão. Isso acontece, pelo fato de o ferro ser um metal de transição e formar muitos complexos nos sítios vazios da matéria porosa do cogumelo, que, por consequência, diminuem as interações fracas dos íons sódio e potássio com os constituintes químicos na matriz do bio sólido. Além disso, a presença do íon ferro na salmoura altera a força iônica da mistura. Compostos como carboidratos, fibras e fitatos, aminoácidos, peptídeos e proteínas podem formar quelatos com ferro. Tanto sua forma divalente quanto a trivalente possuem alta afinidade de ligação a proteínas em pH ao redor do neutro. A formação desses quelatos pode influenciar positiva ou negativamente na absorção do ferro, em função das características do quelato formado (CAETANO-SILVA et al., 2015).

Os coeficientes cruzados são bem menores que os principais, o que é esperado, pois a difusão em relação ao próprio gradiente é mais importante do que a difusão cruzada (BORSATO et al., 2012; BORSATO et al., 2009; BORDIN et al., 2019). Porém, o valor do coeficiente de difusão cruzado favorece um aumento no coeficiente de transferência de massa, indicando que os íons encontram menor resistência de mobilidade na interface da salmoura com o cogumelo.

A interferência do sódio no fluxo do potássio, e vice versa, praticamente se anula, pois os valores dos coeficientes cruzados são próximos (Tabela 6). No fluxo do ferro, as interferências do sódio e potássio predominam, pois o ferro interfere pouco nos fluxos do sódio e potássio.

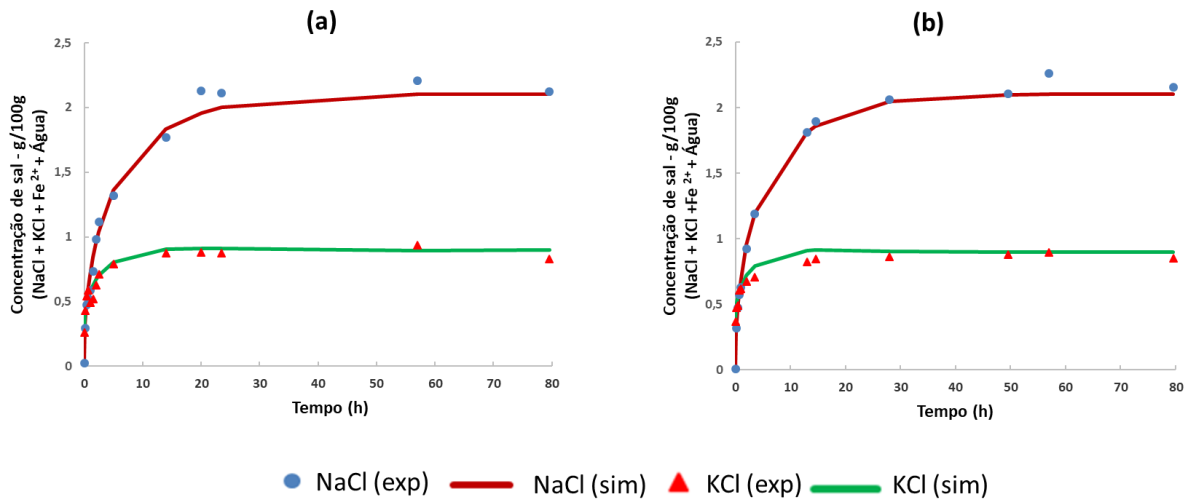
Os experimentos realizados sem e com agitação foram realizados para mostrar a importância da resistência à transferência de massa (Figuras 16 e 17). Segundo Bona et al. (2007a), quando o valor do número de *Biot* é igual ou superior a 100 podemos considerar que a resistência interna é limitante e, à medida que este valor diminui, aumenta a resistência externa, evidenciando a interferência de uma barreira física nos contornos da superfície do sólido (RAKOTONDRAMASY-RABESIAKA et al., 2010).

O número *Biot* para transferência dos solutos em salmoura estática foi de 56,37, o que indica a interferência de um filme formado nos contornos da superfície do cogumelo. Na salga com agitação, o número de *Biot* foi de 138.

A redução da resistência de transferência de massa é também verificada pelo aumento do coeficiente de transferência de filme dos íons. Na salmoura agitada este valor foi 2,45 maior do que na salmoura estática, mostrando que o grau de perturbação do sistema reduziu a resistência do filme formado e assim facilitou a mobilidade dos íons na interface solução/cogumelo.

A Figura 16 mostra, ao longo do tempo, o perfil de difusão das concentrações experimentais e simuladas com os valores otimizados dos coeficientes de difusão principais e cruzados e número *Biot* para salga estática e agitada.

Figura 16 - Perfil de difusão das concentrações experimentais e simuladas dos sais NaCl e KCl ao longo do tempo em salmoura estática (a) e salmoura agitada (b).

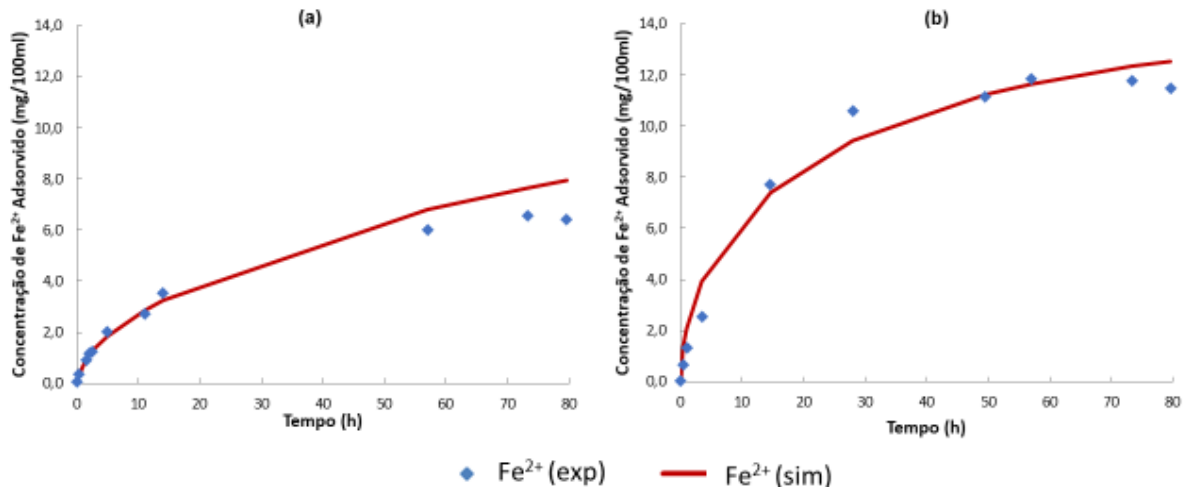


Fonte: o próprio autor.

A Figura 16 (a) mostra que o início da estabilização das concentrações do cloreto de sódio foi a partir das 20 horas e que o cloreto de potássio (Figura 3b) foi a partir de 4 horas, em ambos os sistemas para cada íon.

Na Figura 17 (a), verifica-se que a difusão e adsorção do íon ferro (II) no cogumelo imerso na salmoura estática estabilizaram após as 55 horas, na qual adsorveu 46,43% (6,5 mg) do soluto da solução. Já na figura 17 (b), em salmoura agitada o cogumelo adsorveu 81,28% (11,38 mg) e atingiu o equilíbrio a partir das 28 horas. No modelo matemático para sistema agitado foi estimado uma capacidade máxima de adsorção de 1,15 mg g⁻¹ e a constante de adsorção de Langmuir foi de 0,0013 L mg⁻¹.

Figura 17- Perfil das concentrações adsorvidas experimentais e simuladas de Fe^{2+} por 10 g de cogumelo em 100 mL de salmoura ($\text{NaCl}+\text{KCl}+\text{Fe}^{2+}+\text{Água}$) ao longo do tempo em salmoura estática (a) e salmoura agitada (b).

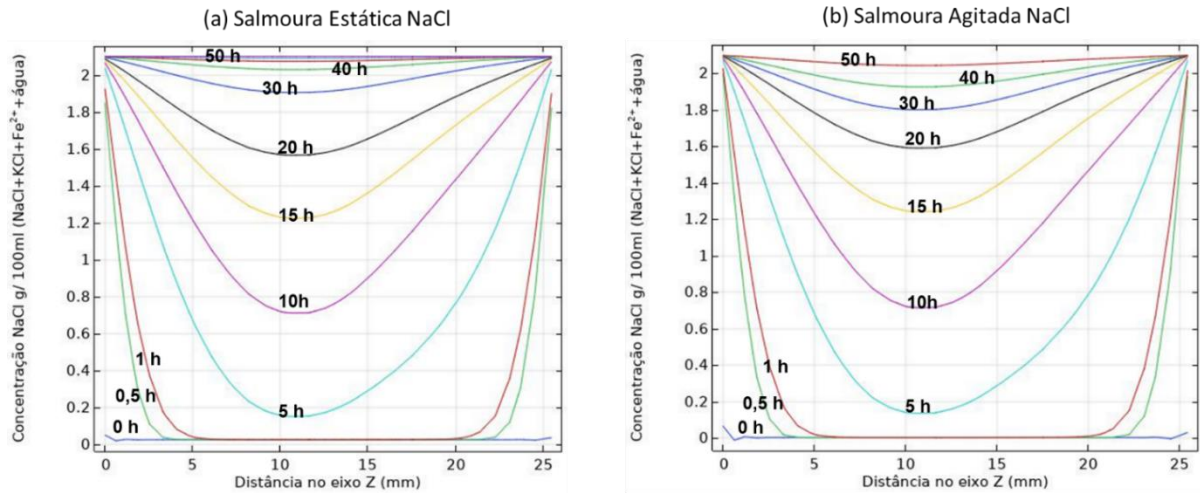


Fonte: o próprio autor.

As Figuras 18 e 19, mostram os perfis simulados de distribuição dos sais NaCl e KCl , ao longo do eixo Z da amostra, em sistemas estático e agitado, no período de 50 h e 20 h, respectivamente. Elas mostram que nas primeiras horas de simulação, no sistema agitado, as concentrações nas bordas do cogumelo atingem rapidamente as condições de contornos estabelecidos pela Equação 13. Essa condição já não ocorre com tanta precisão para o sistema estático devido à formação de um filme na interface com maior espessura.

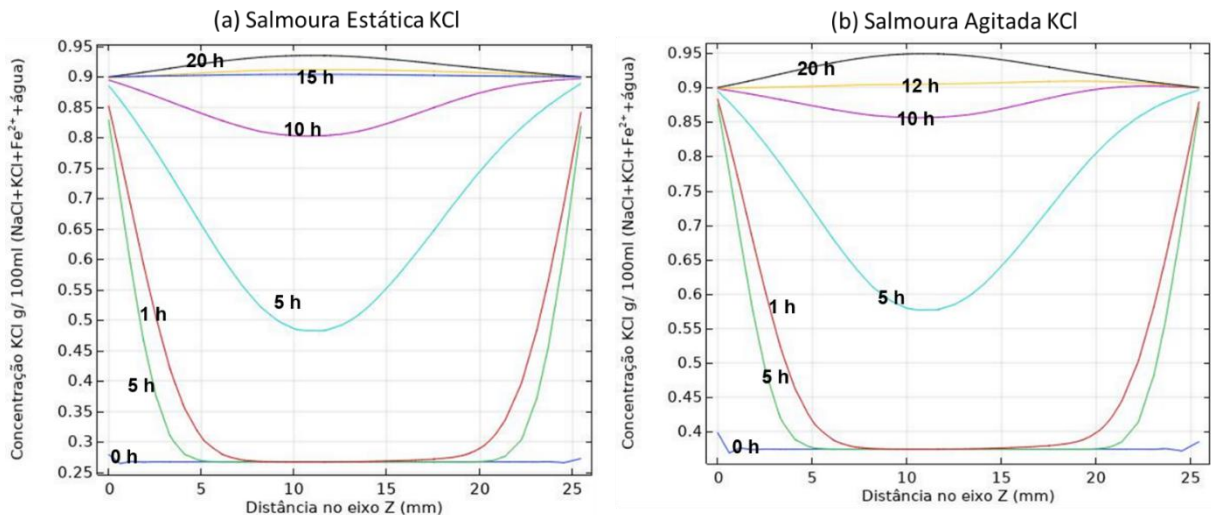
O tempo de equalização do íon Na^+ no interior do cogumelo foi de 50 horas (Figura 18), sendo que não foi observada uma diferença entre o sistema agitado e estático. Para o íon K^+ , o tempo de equalização para o sistema estático foi de 15 horas (Figura 19a) e para o agitado foi de 12 horas (Figura 19b). A diferença do tempo de equalização para o sistema estático e agitado foi de 3 horas. No entanto, quando comparados com os valores obtidos por Bordin et al. (2019), os tempos de equilíbrio, para o sistema agitado, para NaCl foi de 80 horas e para KCl 35 horas. Portanto, a presença do ferro na salmoura influenciou na mobilidade dos íons do sódio e potássio para o interior do cogumelo.

Figura 18 - Perfil de distribuição de concentração do NaCl no cogumelo no eixo Z em salmouras estática (a) e agitada (b), durante um período de até 50 horas de salga, obtido por simulação.



Fonte: o próprio autor.

Figura 19 - Perfil de distribuição de concentração do KCl no cogumelo no eixo Z em salmouras estática (a) e agitada (b), durante um período de até 20 horas de salga, obtido por simulação.

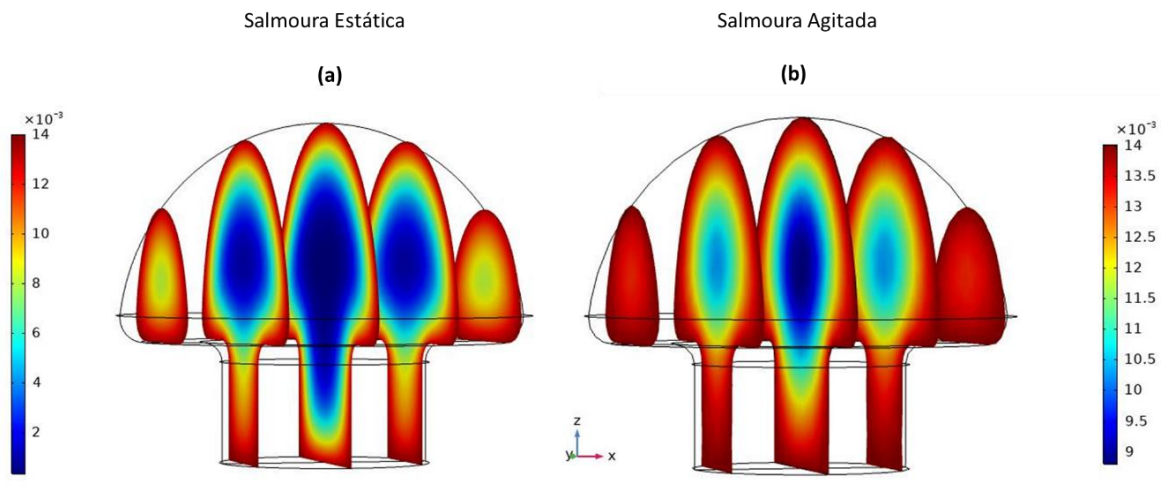


Fonte: o próprio autor.

Com a aplicação do método de elementos finitos, foi possível simular e constatar a distribuição do íon ferro no interior da amostra do cogumelo champignon durante o processo de transferência de massa das salmouras estática e agitada no tempo 79,58 horas (Figuras 20a e 20b). Podemos observar, no centro do cogumelo (cor azul escuro), uma menor concentração do ferro igual a 0,002g/100 mL(água + NaCl +

$\text{KCl} + \text{Fe}^{2+}$) no sistema estático e $0,009\text{g}/100\text{ mL}$ (água + $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{Fe}^{2+}$) no sistema com agitação. Entretanto, próximo às bordas do cogumelo foram observadas uma maior concentração desse íon principalmente quando se usou o sistema agitado. Desta forma, a condição hidrodinâmica do sistema agitado para o íon ferro (II) afetou a resistência externa do adsorvente, pois a transferência de massa através do filme aumentou. Portanto, número *Biot* igual a 138 (Tabela 6) mostra que a resistência interna é limitante, ou seja, a transferência de massa no poro passa ser predominante (BORDIN et al., 2019; CREMASCO et al., 2019).

Figura 20 - Perfil de distribuição das concentrações do Fe^{2+} (g/100mL de salmoura) no cogumelo, após 79,58 h de simulação do processo de transferência (a) em salmoura estática e (b) em salmoura agitada.



Fonte: o próprio autor.

3.5 CONCLUSÕES

O modelo matemático utilizado no estudo do processo de transferências dos íons Na^+ , K^+ e Fe^{2+} no cogumelo champignon pré-cozidos, em salmouras estática e agitada, possibilitou obter os coeficientes de difusão principais, cruzados e de filmes. A otimização simplex supermodificada mostrou ser uma ferramenta fundamental e rápida na procura dos dez parâmetros envolvidos na transferência de massa.

A determinação do número de Biot em salmoura estática indicou a formação de um filme estacionário na interface do cogumelo e solução. Por meio da agitação da salmoura foi possível aumentar o valor do coeficiente de filme e, com isso, diminuir a resistência externa facilitando a entrada dos íons na superfície do cogumelo, principalmente para difusão e absorção do íon ferroso no cogumelo.

Portanto, as concentrações simuladas obtidas da modelagem matemática e a simulação pelo método de elementos finitos na transferência de massa dos íons Na^+ , K^+ e Fe^{2+} no cogumelo champignon pré-cozidos foram adequadas com as concentrações experimentais.

3.6 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 and Technology**, v. 46, p. 1329-1336, 2011.
- ANGILELLI, K. G.; ORIVES, J. R.; 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.
- ARMENTEROS, M.; ARISTOY, M. C.; BARAT, J. M.; TOLDRÁ, F. Biochemical changes in dry-cured loins salted with partial replacements of NaCl by KCl. **Food Chemistry**, v. 117, p. 627–633, 2009.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS - AOAC. **Official Methods of Analysis**. 15th. ed. Washington, 1994.
- BACH, F.; HELM, C. V.; BELLETTINI, M. B.; MACIEL, G. M.; HAMINIUK, C. W. I. Edible mushrooms: a potential source of essential amino acids, glucans and minerals. **International journal of food science & technology**, 52(11), 2382-2392, 2017.
- 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.
- BONA, E.; BORSATO, D.; SILVA, R. S. S. F.; HERRERA, R. P. Software for optimization using a sequential simplex method. **Acta Scientiarum**, v. 22, n. 5, p. 1201-1206, 2000.
- BONA, E.; CARNEIRO, R. L.; BORSATO, D.; SILVA, R. S. S. F.; FIDELIS, D. A. S.; SILVA, L. H. M. Simulation of NaCl and KCl mass transfer during salting of Prato cheese in brine with agitation: a numerical solution. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n.3, 337-349, 2007a.
- BONA, E.; SILVA, R. S. S. F.; BORSATO, D.; SILVA, L. H. M.; FIDELIS, D. A. S. Multicomponent diffusion modeling and simulation in Prato cheese salting during brine at rest: The finite element method approach. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 771-778, 2007b.

BORDIN, M. S. P.; BORSATO, D.; CREMASCO, H.; GALVAN, D.; SILVA, L. R. C.; ROMAGNOLI, E. 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. **Química Nova**, v.32, n. 8, p. 2109-2113, 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**, v. 32, n. 2, p. 281-288, 2012.

BRYZSEWSKA, M. A; TOMÁS-COBOS, L.; GALLEGO, E.; VILLALBA, M.; RIVERA, D., SAA, D. L. T; GIANOTTI, A. In vitro bioaccessibility and bioavailability of iron from breads fortified with microencapsulated iron. **LWT**, 99, 431-437, 2019.

CAETANO-SILVA, M. E., BERTOLDO-PACHECO, M. T., PAES-LEME, A. F., & NETTO, F. M. Iron-binding peptides from whey protein hydrolysates: Evaluation, isolation and sequencing by LC–MS/MS. **Food research international**, 71, 132-139, 2015.

CAETANO-SILVA, M. E.; ALVES, R. C.; LUCENA, G. N.; FREM, R. C. G.; BERTOLDO-PACHECO, M. T.; LIMA-PALLONE, J. A.; NETTO, F. M. Synthesis of whey peptide-iron complexes: Influence of using different iron precursor compounds. **Food research international**, 101, 73-81, 2017.

CHEN, Y.; ZHANG, W.; ZHAO, T.; LI, F.; ZHANG, M.; LI, J.; ZOU, Y.; WANG, W.; COBBINA, S. J.; WU, X.; YANG, L. Adsorption properties of macroporous adsorbent resins for separation of anthocyanins from mulberry. **Food chemistry**, 194, 712-722, 2016.

CREMASCO, H.; GALVAN, D.; ANGILELLI, K. G.; BORSATO, D.; OLIVEIRA, A. G. Influence of film coefficient during multicomponent diffusion – KCl/NaCl in biosolid for static and agitated system using 3D computational simulation. **Food Science and Technology**, 39(1), 173-181, 2019.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, p. 214-219, 1980.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y. H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 2009.

FELTRIN, A. C.; SOUZA, V. R.; SARAIVA, C. G.; NUNES, C. A.; PINHEIRO, A. C. M. Sensory study of different sodium chloride substitutes in aqueous solution **International Journal of Food Science & Technology**, v. 50, n.3, p. 730-735, 2015.

FERRARI, C. C.; HUBINGER, M. D. Evaluation of the mechanical properties and diffusion coefficients of osmodehydrated melon cubes. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 43, p. 2065–2074, 2008.

GALVAN, D.; CHENDYNSKI, L. T.; MANTOVANI, A. C. G.; QUADRI, M. B.; KILLNER, M.; CREMASCO, H.; BOSATO, D. Mathematical modeling of the transesterification reaction by finite elements: Optimization of kinetic parameters using the simplex sequential method. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2019. No prelo.

GOMES, C. A. O.; SILVA, F. T. **Recomendações técnicas para o processamento de conservas de cogumelos comestíveis**. Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2000. 19 p. (Embrapa Agroindústria de Alimentos. Documentos, 43).

HARKOUSS, R.; CHEVARIN, C.; DAUDIN, J. D.; SICARD, J.; MIRADE, P. S. Development of a multi-physical finite element-based model that predicts water and salt transfers, proteolysis and water activity during the salting and post-salting stages of the dry-cured ham process. **Journal of Food Engineering**, v. 218, p. 69 – 79, 2018.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, n.9, p. 1361-1403, set. 1918.

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

OIKONOMOPOULOU, V. P.; KROKIDA, M.K. Structural properties of dried potatoes, mushrooms, and strawberries as a function of freeze-drying pressure. **Drying Technology**, 30.4: 351-361, 2012.

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

RAKOTONDRAMASY-RABESIAKA, L.; HAVET, J. L.; PORTE, C.; FAUDUET, H. Estimation of effective diffusion and transfer rate during the protopine extraction process from *Fumaria officinalis* L. **Separation and Purification Technology**, v.76, n. 2, p. 126-131, 2010.

REGULA, J.; KREJPCIO, Z.; STANIEK, H. Bioavailability of iron from cereal products enriched with dried shittake mushrooms (*lentinula edodes*) as determined by iron regeneration efficacy method in female rats. **Journal of medicinal food**, 13(5), 1189-1194, 2010.

REIS, F. S.; BARROS, L.; MARTINS, A.; FERREIRA, I. C. F. R. Chemical composition and nutritional value of the most widely appreciated cultivated mushrooms: An inter-species comparative study. **Food and Chemical Toxicology**, v. 50, p. 191-197, 2012.

REIS, F. S.; MARTINS, A.; VASCONCELOS, M. H.; MORALES, P.; FERREIRA, I. C. Functional foods based on extracts or compounds derived from mushrooms. **Trends in Food Science & Technology**, 66, 48-62, 2017.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

TORRES-FUENTES, C.; ALAIZ, M.; VIOQUE, J. Iron-chelating activity of chickpea protein hydrolysate peptides. **Food chemistry**, v. 134, n. 3, 1585-1588, 2012.

WANG, S.; OUERDANE, L.; HOEKENGA, O.; SZPUNAR, J.; LOBINSKI, R. Mass spectrometry-based analytical developments to link iron speciation to iron bioavailability in maize. **Food chemistry**, 294, 414-422, 2019.

CONCLUSÕES GERAIS

Com a aplicação do método dos elementos finitos, foi possível simular a transferência de massa no cogumelo champignon e os dados obtidos da simulação mostraram ser coerentes e convergentes com os resultados experimentais, validando a aplicação do MEF.

O método de otimização simplex acoplado às funções de desejabilidade mostrou ser uma ferramenta eficaz na busca dos principais parâmetros envolvidos no processo de transferência de massa no cogumelo.

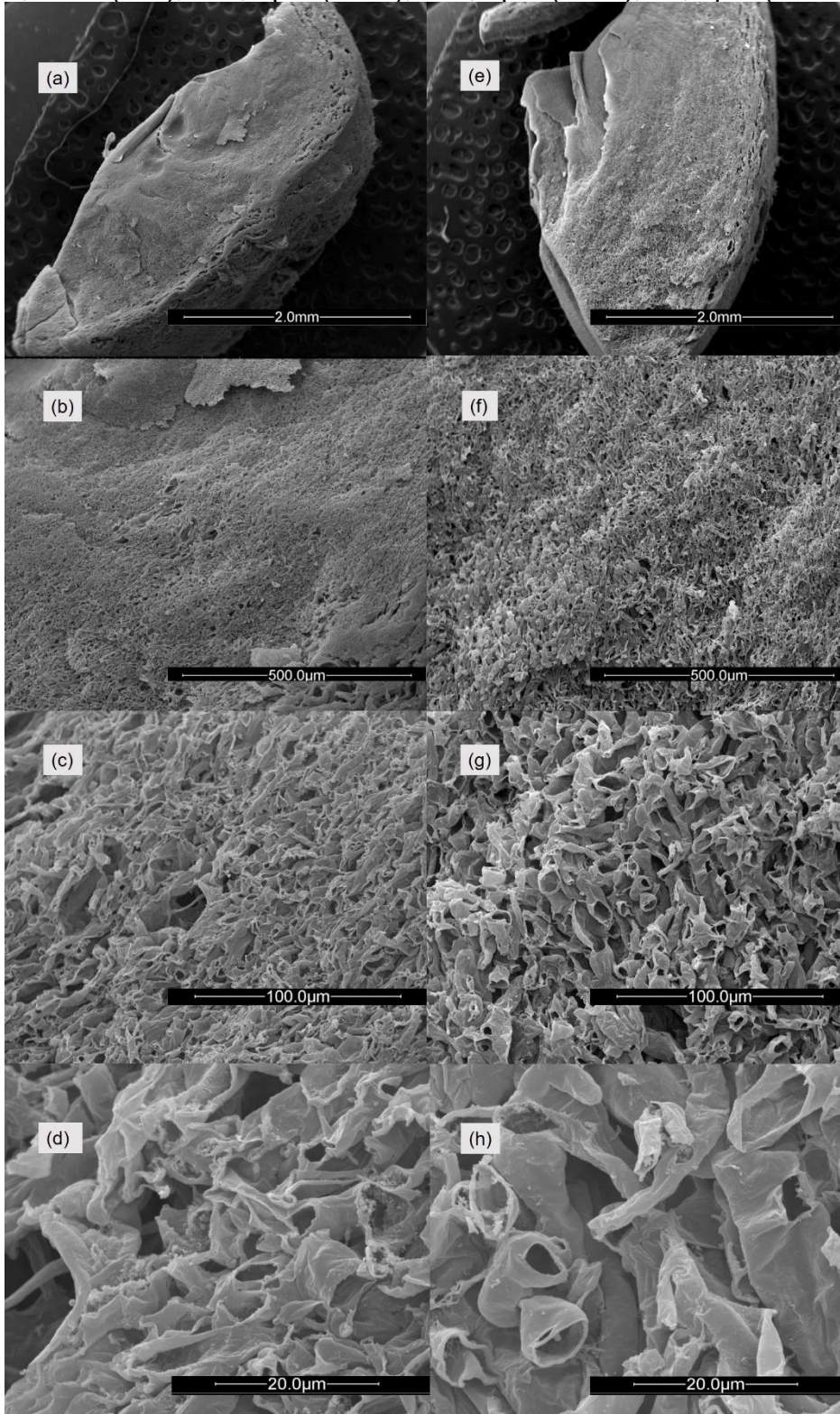
Em ambos os experimentos, a determinação do número de Biot no sistema em salmoura estática indicou a formação de um filme estacionário entre a superfície do cogumelo e a solução. Por agitação da salmoura foi possível aumentar o coeficiente de filme e, com isso, diminuir a resistência externa, facilitando a entrada dos íons na superfície do cogumelo. Para o cloreto de potássio o efeito foi maior, pois diminuiu o tempo de salga para este sal.

Constatou-se que a presença do íon ferroso influenciou o aumento nos valores dos coeficientes de difusão dos íons sódio e potássio e, por isso, diminuiu pela metade o tempo de salga para estes íons no cogumelo.

APÊNDICES

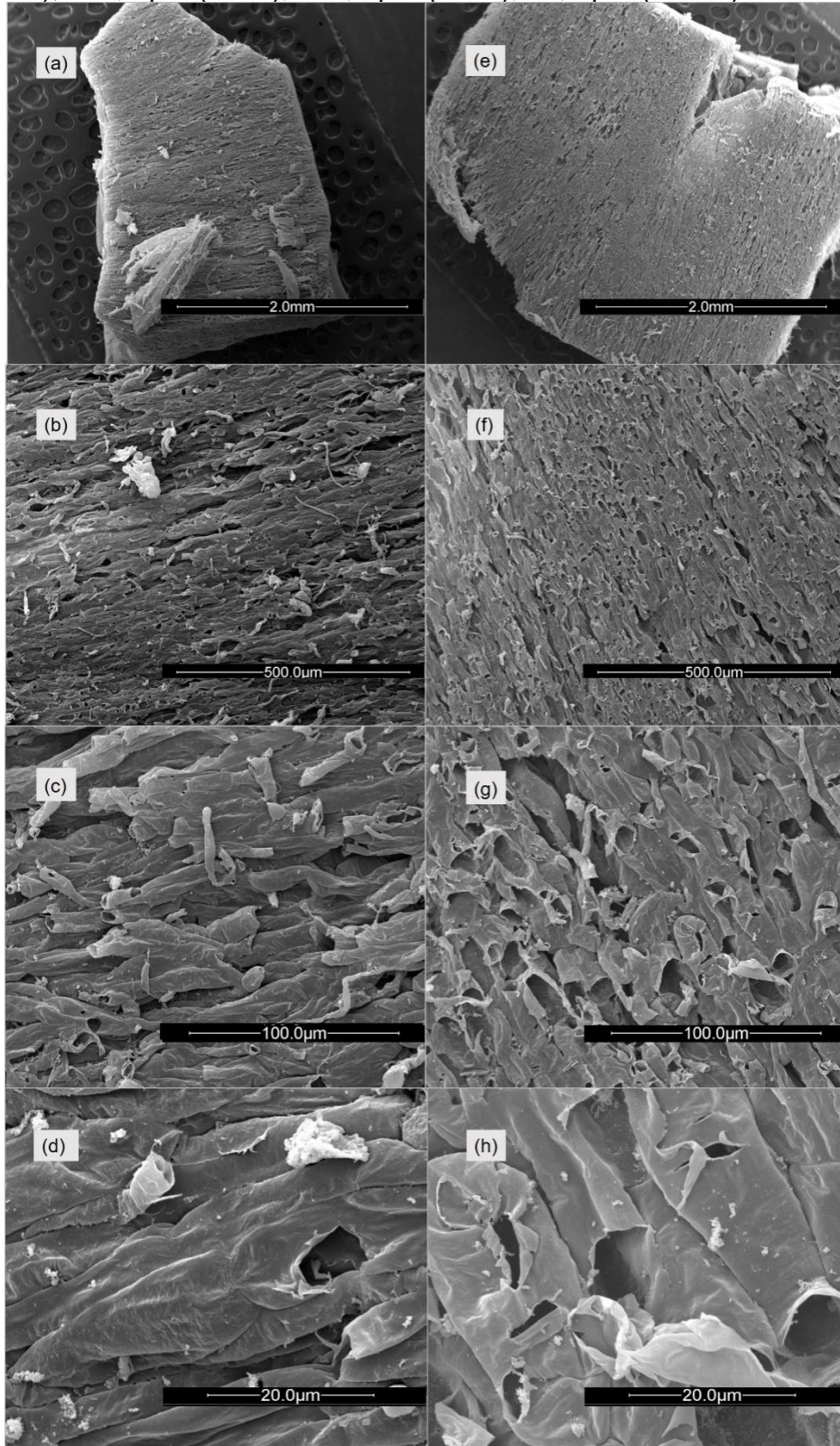
APÊNDICE A

Microscopias da fratura do cogumelo pré-cozido na lateral do chapéu: antes da salga (a, b, c, d); e após imersão de 48 horas em salmoura estática (e, f, g, h). Escala bar: 2,0 mm (50x), 500,0 μm (200x), 100,0 μm (800x), 20,0 μm (3000x).



APÊNDICE B

Microscopias da fratura do cogumelo pré-cozido na lateral da haste: antes da salga (a, b, c, d); e após imersão de 48 horas em salmoura estática (e, f, g, h). Escala bar: 2,0 mm (50x), 500,0 μm (200x), 100,0 μm (800x), 20,0 μm (3000x).



ANEXOS

ANEXO A

Tabela da Composição proximal das seis espécies de cogumelos estudados (DE PAULI, 2010).

Tabela 1. Composição centesimal das seis espécies de cogumelos estudados.

Cogumelos	Umidade (%)**	Cinzas (%)	Lipídeos (%)	Proteínas (%)	FAT ***(%)	Carboidratos (%)
Shiitake	91,9 ± 0,22 ^{a c}	6,7 ± 0,01 ^{a c}	3,9 ± 0,06 ^a	21,7 ± 1,0 ^a	41,0 ± 0,2 ^a	26,7 ± 0,4 ^a
Shimeji	89,7 ± 0,6 ^{a c}	7,4 ± 0,4 ^{a c}	3,4 ± 0,01 ^{a d}	24,8 ± 0,5 ^{b c}	41,0 ± 0,1 ^a	23,4 ± 0,08 ^b
Champignon de Paris	92,0 ± 0,05 ^b	11,3 ± 0,13 ^b	5,0 ± 0,07 ^b	23,4 ± 0,03 ^{a c}	20,0 ± 0,02 ^b	40,3 ± 0,03 ^c
Pleurotus branco	89,2 ± 0,36 ^a	6,2 ± 0,4 ^a	2,0 ± 0,3 ^c	14,8 ± 0,9 ^d	45,6 ± 0,8 ^a	31,4 ± 0,1 ^d
Pleurotus salmon	88,6 ± 1,1 ^{a c}	7,8 ± 0,10 ^{a c}	3,2 ± 0,1 ^d	27,0 ± 0,6 ^e	46,0 ± 0,2 ^a	16,0 ± 0,1 ^e
<i>O. canarii</i>	90,2 ± 0,5 ^c	8,3 ± 0,07 ^c	9,5 ± 0,2 ^e	18,1 ± 0,2 ^f	27,0 ± 0,04 ^b	37,1 ± 0,05 ^f

*Resultados expressos em base seca (média ± desvio padrão).

*Letras diferentes, na mesma coluna, são significativamente diferentes no teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

*Média obtida a partir de 04 lotes, sendo que cada lote foi feito em triplicata, em base seca.

** Resultado em base úmida (média ± desvio padrão).

*** FAT (fibra alimentar total)

Fonte: De Pauli (2010), pág. 33.