

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CAMPUS DE CASCAVEL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

**APLICAÇÃO DE ULTRASSOM E ETANOL COMO PRÉ-TRATAMENTO DE SECAGEM
DE FATIAS DE BANANA E COMO MÉTODO PARA EXTRAÇÃO DE POLIFENÓIS DAS
CASCAS**

SUIAN JOSÉ GRANELLA

Cascavel, Paraná

2022

SUIAN JOSÉ GRANELLA

**APLICAÇÃO DE ULTRASSOM E ETANOL COMO PRÉ-TRATAMENTO DE SECAGEM
DE FATIAS DE BANANA E COMO MÉTODO PARA EXTRAÇÃO DE POLIFENÓIS DAS
CASCAS**

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração Sistemas Biológicos e Agroindustriais.

Orientador: Dr. Divair Christ

Cascavel, Paraná

2022

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas daUnioeste.

Granelle, Suian José

Aplicação de ultrassom e etanol como pré-tratamento de secagem de fatias de banana e como método para extração de polifenóis das cascas / Suian José Granelle; orientador Divair Christ. -- Cascavel, 2022.

101 p.

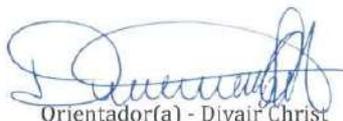
Tese (Doutorado Campus de Cascavel) -- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, 2022.

1. Polpa e cascas de banana. 2. Pré-tratamento de secagem. 3. Extração por ultrassom. 4. Compostos bioativos. I. Christ, Divair, orient. II. Título.

SUIAN JOSÉ GRANELLA

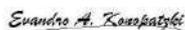
APLICAÇÃO DE ULTRASSOM E ETANOL COMO PRÉ-TRATAMENTO DE SECAGEM DE FATIAS DE BANANA E COMO MÉTODO PARA EXTRAÇÃO DE POLIFENÓIS DAS CASCAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração Sistemas Biológicos e Agroindustriais, linha de pesquisa Tecnologias de Produção Vegetal e Pós-colheita, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



Orientador(a) - Divair Christ

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



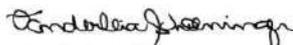
Evandro André Konopatzki

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)



Silvia Renata Machado Coelho

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Vanderléia Schoeninger

Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD)



Edson Antonio da Silva

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Cascavel, 26 de maio de 2022.

BIOGRAFIA

2015 - Graduação: Engenharia Agrícola e Ambiental, Universidade Federal de Mato Grosso, *Campus Sinop*.

2018 - Mestrado em Engenharia Agrícola, na área de concentração de Sistemas Biológicos e Agroindustriais na linha de pesquisa Tecnologia de Produção Vegetal e Pós-Colheita, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *Campus Cascavel*.

2019 – Doutorando em Engenharia Agrícola, na área de concentração de Sistemas Biológicos e Agroindustriais na linha de pesquisa Tecnologia de Produção Vegetal e Pós-Colheita, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *Campus Cascavel*.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à minha família, minhas filhas e minha companheira, Taise, pelo suporte e apoio em todos os momentos, principalmente, naqueles mais difíceis pelos quais passamos.

Quero agradecer, em especial, à minha mãe, pelo seu eterno amor.

Agradeço, com grande respeito e admiração, ao meu orientador, Prof. Dr. Divair Christ, pelos ensinamentos, paciência e empenho na contribuição deste trabalho. Tenho a maior gratidão pela oportunidade que me concedeu, ainda no mestrado, a fim de poder continuar minha jornada acadêmica.

Agradeço, pelos conhecimentos compartilhados durante o curso, à Prof. Silvia Renata M. Coelho e ao Prof. Edson Antônio da Silva.

Agradeço, ainda, aos colegas de laboratório, pela ajuda durante as etapas experimentais.

Ao PGEAGRI, à Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) e à Capes, pela oportunidade de realizar o doutorado.

Finalmente, quero agradecer a todas as pessoas e instituições que, de alguma forma, participaram na construção e desenvolvimento desta pesquisa.

Granello, Suian José. **Aplicação de ultrassom e etanol como pré-tratamento de secagem de fatias de banana e como método para extração de polifenóis das cascas**. Orientador: Dr. Divair Christ. 101f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel - Paraná, 2022

RESUMO

A secagem convectiva é uma das principais técnicas utilizadas para a preservação e extensão da vida pós-colheita de produtos agrícolas, entretanto, muitas abordagens e mecanismos que ocorrem durante o processo devem ser mais bem descritos. A aplicação de pré-tratamentos antes da secagem pode representar uma alternativa para melhorar as características bioativas e nutricionais dos materiais vegetais, reduzir o tempo de secagem e consumo energético. Portanto, o objetivo desta tese foi analisar a influência de diferentes pré-tratamentos (ultrassom e etanol) na secagem de fatias de banana e na recuperação de compostos fenólicos de suas cascas. Para melhor compreender o efeito do pré-tratamento na secagem, foi abordado o modelo de difusão de umidade por ordens fracionárias para a secagem das fatias de banana. Os resultados demonstraram a ocorrência de um processo de superdifusão de umidade durante a secagem nas fatias pré-tratadas, aumento na taxa de secagem e redução dos gastos energéticos. Além disso, uma melhor retenção da qualidade foi observada, devido a uma menor mudança de cor e preservação da atividade antioxidante. Resultados semelhantes foram obtidos para os pré-tratamentos de secagem aplicado às cascas de banana. Nesse caso, eles ajudaram a melhorar o desempenho de extração por ultrassom na obtenção de compostos fenólicos a partir das cascas de bananas pré-tratadas. Ainda, os parâmetros de ultrassom (temperatura e concentração de etanol) foram otimizados e um ponto ótimo foi obtido, sendo de 52,30°C e 60,10%, para recuperação máxima de compostos fenólicos, atividade antioxidante e rendimento dos extratos. A extração por ultrassom também obteve melhores resultados quando comparada às técnicas convencionais de extração. O conteúdo de compostos fenólicos e flavonoides também foi recuperado em maior quantidade na condição otimizada de extração por ultrassom em comparação com as técnicas convencionais de extração. Por fim, o presente trabalho pretendeu contribuir para a compreensão dos pré-tratamentos de secagem, visando à melhoria da qualidade de fatias de banana e para o melhoramento do desempenho na recuperação de compostos bioativos de cascas de banana, com emprego de técnicas emergentes de extração.

Palavras-chave: Pré-tratamento. Banana. Secagem convectiva. Difusão de umidade. Compostos bioativos. Extração por Ultrassom.

Granello, Suian José. **Application of ultrasound and ethanol as a drying pretreatment of banana slices and as a method for extracting polyphenols from the peels.** Advisor: Dr. Divair Christ; 101p. Thesis (Doctorate in Agricultural Engineering) – Western Paraná State University, Cascavel - Paraná, 2022

ABSTRACT

Convection drying is one of the most relevant techniques for preserving and extending the shelf-life of agricultural products after harvest; however, numerous approaches and mechanisms occurring during the process should be better described. Applying pretreatments before drying could be an alternative to improve the bioactive and nutritional properties of plant materials and reduce drying time and energy consumption. Therefore, this work aimed to analyze the influence of different pretreatments (ultrasound and ethanol) on the drying of banana slices and the recovery of phenolic compounds from their peels. The fractional-order moisture diffusion model for drying banana slices was approached to understand this effect better. The results showed a process of super-diffusion of moisture during drying in the pretreated slices, an increase in drying speed, and a reduction in energy consumption. In addition, better quality retention was observed due to minor color change and retention of antioxidant activity. Similar results were obtained for the drying pretreatments applied to banana peels. In this case, they helped improve ultrasonic extraction performance in recovering phenolic compounds from pretreated banana peels. Furthermore, the ultrasonic parameters (temperature and ethanol concentration) were optimized, and an optimal point of 60.10% at 52.30 °C was obtained for maximum recovery of phenolic compounds, antioxidant activity, and extract yield. Extraction-assisted by ultrasound also achieved better results compared to traditional extraction techniques. The levels of phenolic compounds and flavonoids were also recovered in more significant amounts under the optimized ultrasonic extraction conditions compared to conventional extraction techniques. Finally, the current work is intended to contribute to the understanding of drying pretreatments to improve banana slices' quality and enhance the recovery performance of bioactive compounds from banana peels when using new extraction techniques.

Keywords: Pretreatment, Banana, Convective drying, Moisture diffusion, Bioactive compounds, Ultrasound extraction

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS.....	xiv
1. Introdução	15
2. Objetivos.....	17
2.1. Objetivo principal.....	17
2.2. Objetivos específicos.....	17
3. Revisão	18
3.1. Bananas e seus subprodutos	18
3.2. Secagem convectiva	20
3.3. Teoria da secagem.....	21
3.3.1. Mecanismos da secagem	21
3.3.2. Razão de umidade	22
3.3.3. Equações de secagem de camada fina	23
3.4. Difusão anômala e modelo de Page.....	28
3.5. Pré-tratamentos de secagem	30
3.6. Métodos de extração de compostos bioativos	33
3.6.1. Técnicas convencionais de extração	33
3.6.2. Técnicas emergentes de extração.....	34
3.7. Referências	38
Artigos.....	43
4. Artigo 1 Secagem convectiva de fatias de bananas pré-tratadas com etanol e ultrassom*	43
4.1. Introdução	43
4.2. Materiais e métodos	45
4.2.1. Matéria-prima	45
4.2.2. Etapa experimental.....	45
4.2.3. Base teórica da secagem	46
4.2.3.1. Modelagem e difusão de Fick	46
4.2.3.2. Difusão anômala por modelagem de tempo fracionado	48
4.2.4. Modelagem matemática	49
4.2.5. Estimativa do tempo de secagem.....	49
4.2.6. Estimativa do consumo de energia.....	49
4.2.7. Encolhimento.....	50

4.2.8.	Ensaio analítico	50
4.2.8.1.	Obtenção de extratos	50
4.2.8.2.	Atividade antioxidante.....	51
4.2.8.3.	Compostos fenólicos totais	51
4.2.8.4.	Mudança de cor.....	51
4.2.9.	Análise estatística	51
4.3.	Resultados e discussão.....	52
4.3.1.	Cinética de secagem	52
4.3.2.	Coeficiente de difusão efetivo.....	56
4.3.3.	Estimativa do consumo de energia.....	57
4.3.4.	Encolhimento.....	58
4.3.5.	Atividade antioxidante e conteúdo fenólico	59
4.3.6.	Mudança de cor.....	60
4.4.	Conclusão	62
4.5.	Referências	63
5.	Artigo 2 Casca de bananas pré-tratadas como fonte para recuperação de compostos fenólicos: cinética, otimização de ultrassom e métodos convencionais de extração.....	66
5.1.	Introdução	66
5.2.	Material e métodos.....	68
5.2.1.	Matéria-prima e preparação das amostras	68
5.2.2.	Pré-tratamento	68
5.2.3.	Métodos de extração	69
5.2.3.1.	Ultrassom	69
5.2.3.2.	Soxhlet	72
5.2.3.3.	Hidrodestilação.....	72
5.2.4.	Cinética de extração.....	72
5.2.5.	Ensaio analítico	73
5.2.5.1.	Atividade antioxidante.....	73
5.2.5.2.	Compostos fenólicos totais	74
5.2.5.3.	Flavonoides	74
5.2.6.	Análise estatística	75
5.3.	Resultados e discussão.....	75
5.3.1.	Cinética de extração.....	76
5.3.2.	Cinética de extração de polifenóis	78

5.3.3. Análise da metodologia de superfície resposta (MSR): influência dos parâmetros de ultrassom	79
5.3.4. Desejabilidade e validação	84
5.3.5. Comparação com os métodos convencionais de extração	85
5.4. Conclusão	87
5.5. Referências	87
ANEXO 1	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Produção de bananas por país em toneladas na safra de 2019 (FAOSTAT, 2021).	19
Figura 2 Equipamento Clevenger para hidrodestilação.....	34
Figura 3 Representação esquemática de um equipamento de extração assistida por ultrassom (AZMIR <i>et al.</i> , 2013).....	35
Figura 4 Sistema de micro-ondas do tipo aberto e (B) sistema de micro-ondas do tipo fechado (CHAN <i>et al.</i> , 2011).....	36
Figura 5 Representação esquemática do processo de extração com fluido supercrítico (PEREIRA <i>et al.</i> , 2017).....	37
Figura 6 Etapas do processamento de pré-tratamentos e secagem das fatias de bananas	46
Figura 7 Cinética de secagem de fatias de banana sob diferentes pré-tratamentos de secagem, usando (A) modelo de Segunda Lei de Fick e (B) modelo anômalo com n variável. Os pontos são dados experimentais; as barras verticais são os desvios padrão; e as linhas pontilhadas são os dados previstos ($RU < 0,6$).	53
Figura 8 Redução do tempo de secagem para cada pré-tratamento de secagem de fatias de banana até atingir um teor de água de 20,0% bu.....	54
Figura 9 (A) Encolhimento do diâmetro e (B) encolhimento da espessura das fatias de banana pré-tratadas e submetidas à secagem convectiva em relação às fatias frescas. As barras verticais são os desvios padrão obtidos das quatro repetições. Diferentes letras indicam diferenças significativas entre os tratamentos (p -valor $< 0,05$).	59
Figura 10 Imagem das fatias de banana pré-tratadas com etanol e ultrassom e secas por secagem convectiva a 55°C.....	62
Figura 11 Obtenção das amostras de cascas de bananas: (A) banana inteira, (B) remoção das extremidades, (C) separação das cascas, e (D) corte.....	68
Figura 12 Desenho esquemático representando o sistema de extração por ultrassom.....	70
Figura 13 Valores dos compostos fenólicos obtidos de casca de bananas pré-tratadas com etanol e ultrassom antes da secagem. Barras verticais são valores médios de conteúdo de fenólicos \pm DP. Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os pré-tratamentos (p -valor $< 0,05$). Em que: E-15 é o pré-tratamento com etanol por 15 min; E-US5 é o pré-tratamento com etanol e ultrassom por 5 min; E-US10 é o pré-tratamento com etanol e ultrassom por 10 min; E-US15 é o pré-tratamento com etanol e ultrassom por 15 min.....	75
Figura 14 Cinética de extração da EAU (50°C; 60% de etanol v/v) em função do tempo de extração no rendimento dos extratos.	77

Figura 15 Valores de compostos fenólicos totais obtidos para diferentes tempos de extração. Barras verticais são valores médios de CFT \pm DP. Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tempos de extração (p-valor <0,05).	78
Figura 16 Valores de t calculado e gráficos de superfície de resposta para (A, B) rendimento dos extratos, (C, D) DDPH por IC ₅₀ , (E, F) FRAP, e (G, H) CFT de CBP.	83
Figura 17 Perfil de desejabilidade usando o planejamento DCCR para otimizar a extração de compostos fenólicos das cascas de bananas por ultrassom.	84
Figura 18 Conteúdo de fenólicos e flavonoides de extratos de casca de banana obtidos por diferentes técnicas de extração. Barras verticais são valores médios de CFT \pm DP. Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os métodos de extração (p-valor <0,05). Nota: CO (condição otimizada), S50 (extração por soxhlet com etanol 50%); S99 (extração por soxhlet com etanol 99,5%), e Hidro (hidrodestilação). ..	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Valores de constantes geométricas de acordo com a geometria do produto.....	25
Tabela 2 Valores dos coeficientes obtidos pela modelagem das curvas de secagem das fatias de banana pré-tratadas com etanol e ultrassom e seus respectivos parâmetros estatísticos.....	55
Tabela 3 Coeficiente de difusão de umidade efetivo calculado pelo modelo da Segunda Lei de Fick e abordagem de tempo fracionário (solução anômala) sob diferentes pré-tratamentos de secagem.....	56
Tabela 4 Energia consumida para cada pré-tratamento de secagem convectiva das fatias de banana até atingir um teor de umidade de 20% bu.....	58
Tabela 5 Atividade antioxidante (IC ₅₀ e FRAP) e conteúdo de fenólicos totais (CFT) das fatias de banana secas sob diferentes pré-tratamentos de secagem convectiva.....	60
Tabela 6 Parâmetros de cor das fatias de banana seca sob diferentes pré-tratamentos de secagem.	61
Tabela 7 Planejamento experimental mostrando os valores codificados e reais das variáveis em estudo para otimização das condições operacionais de EAU.	70
Tabela 8 Planejamento experimental e resultados obtidos nos extratos de casca de banana utilizando EAU.	79
Tabela 9 Coeficientes de regressão e avaliação dos modelos matemáticos para rendimento, IC ₅₀ , FRAP, e CFT dos extratos de casca de banana obtidos por ultrassom.....	80
Tabela 10 Validação dos modelos a partir dos valores estimados para rendimento, atividade antioxidante (IC ₅₀ e FRAP) e CFT.....	85

1. Introdução

A banana é uma fruta típica climatérica de grande consumo e produção global, que apresenta excelentes características nutricionais. Aproximadamente, 116,7 milhões de toneladas são produzidas anualmente, em grande parte, em regiões de clima subtropical e tropical. O Brasil apresenta uma produção de 6,8 milhões de toneladas, ocupando o quarto lugar do ranking mundial (FAO, 2021). Além do seu consumo *in natura*, ela tem sido utilizada na produção de farinhas, pães, biscoitos, bebidas e, mais recentemente, como alimento funcional devido aos seus carboidratos (amidos e não-amidos) apresentarem baixa digestibilidade (MOHAPATRA; MISHRA; SUTAR, 2010). Suas cascas também apresentam ampla aplicação nas indústrias química e de alimentos; correspondendo a 35% do peso total, elas são ainda tratadas como resíduos. As cascas são fontes de fibras dietética e polifenóis que apresentam grande capacidade antioxidante e antimicrobiana (VU; SCARLETT; VUONG, 2018). Dessa forma, a banana deve ser aproveitada de maneira integral e, quando seus recursos forem extraídos, precisam ser bem aplicados.

As bananas também apresentam uma alta taxa de respiração após a colheita, principalmente após tratamento de indução de etileno, ocasionando uma rápida senescência que a deixa muito susceptível à degradação e ataque por pragas (CHO *et al.*, 2016). Assim, torna-se necessário utilizar técnicas para a redução de perdas pós-colheita. A produção de chips ou fatias de bananas desidratadas é uma forma de obter um maior rendimento, a fim de aproveitar melhor a fruta e aumentar a sua vida útil.

A desidratação de produtos frescos é um dos principais tratamentos físicos utilizados após a colheita para que o produto possa ser armazenado e/ou utilizado posteriormente de forma mais adequada. A secagem garante que o teor de água seja mantido a níveis seguros no produto para que não ocorram perdas qualitativas e quantitativas (BALA, 2016). O processo também é importante para que uma maior gama de compostos seja extraída dos materiais biológicos. A secagem convectiva é um dos métodos mais empregados para esse fim, porém, o uso de temperaturas elevadas pode ocasionar perdas nutricionais do produto. Com isso, pré-tratamentos de secagem podem ser utilizados para melhorar o desempenho do processo, reduzir consumo energético e o tempo de secagem, além de oferecer melhor retenção de compostos nutricionais dos alimentos (ROJAS *et al.*, 2020).

Entre os métodos de pré-tratamento, destacam-se o ultrassom e etanol, que têm achados promissores para o campo de processamento de alimentos. Segundo Rojas *et al.* (2020), cubos de abóbora, pré-tratados com etanol e ultrassom por 30 min e secos a 50°C, podem reduzir em até 59% o tempo de secagem e preservaram quase 100% dos carotenoides em comparação com as amostras não tratadas. Devido ao poder de causar cavitações nos

tecidos do material, o ultrassom possibilitou uma maior absorção de etanol pela amostra, protegendo-a contra a degradação dos carotenoides.

Considerando as alterações que o ultrassom pode causar para a microestrutura dos alimentos e pelo fato do etanol ser absorvido no material vegetal, esses pré-tratamentos podem afetar a difusividade de umidade durante o processo de secagem. A aplicação do modelo de difusão anômala por ordens fracionárias é uma ferramenta inovadora comprovada por ajudar a descrever adequadamente a cinética de secagem de alimentos, pois considera as mudanças no encolhimento e na porosidade (GALAZ *et al.*, 2017; SIMPSON, R. *et al.*, 2015). Dessa maneira, pode ser bem empregada em estudos de secagem e sob a influência de pré-tratamentos.

Além dos benefícios relatados para o pré-processamento de alimentos, o ultrassom é aplicado com grande efetividade como método de extração de compostos orgânicos. A extração assistida por ultrassom é considerada um método emergente, rápido e de baixa demanda energética. É considerado, ainda, um método ecológico quando for usado juntamente com solventes verdes, a exemplo do etanol. Em relação a esse método de extração, algumas informações sobre a adição de água ao etanol (concentração), temperatura e rendimento de extração, bem como a recuperação de compostos bioativos, devem ser mais bem estudadas para cascas de banana.

Levando em consideração a aplicabilidade da tecnologia por ultrassom e seus efeitos benéficos tanto para o processamento de alimentos quanto para separação de compostos orgânicos, este trabalho tem como objetivo obter fatias de banana pré-tratadas com ultrassom e etanol, além de avaliar a cinética de secagem pelo modelo de difusividade anômala. Avaliar ainda a aplicação do ultrassom na extração de compostos fenólicos das cascas de banana pré-tratadas utilizando o etanol como solvente em diferentes concentrações e temperatura de extração. O trabalho visa ao aproveitamento integral do fruto e valorização de seus subprodutos. Entretanto, para que os objetivos sejam alcançados, as seguintes hipóteses podem ser levantadas para o presente estudo: (i) Os pré-tratamentos de secagem, etanol e ultrassom, podem ajudar a melhorar o desempenho do processo de secagem, a preservação de compostos bioativos e da cor das fatias de banana? (ii) Os pré-tratamentos de secagem, etanol e ultrassom, podem ajudar a melhorar o desempenho da extração-assistida por ultrassom na recuperação de compostos fenólicos das cascas de banana?

2. Objetivos

2.1. Objetivo principal

Avaliar o potencial do ultrassom e etanol como pré-tratamento de secagem convectiva para obtenção de fatias de banana e para recuperação de compostos bioativos das cascas de banana, utilizando a extração por ultrassom.

2.2. Objetivos específicos

- Estudar o processo de difusão de umidade pelo modelo de Fick e pelo modelo de difusão anômala;
- Avaliar qualitativamente as fatias de bananas secas pelo conteúdo bioativo, encolhimento e cor;
- Avaliar o efeito da temperatura e concentração de etanol da extração por ultrassom no rendimento, atividade antioxidante e teor de compostos fenólicos dos extratos de cascas de bananas pré-tratadas;
- Obter uma condição otimizada de extração por ultrassom para recuperação de compostos fenólicos das cascas de banana;
- Comparação à extração por ultrassom com as técnicas convencionais de extração soxhlet e hidrodestilação.

3. Revisão

3.1. Bananas e seus subprodutos

O uso eficiente dos recursos que as plantas podem oferecer é de grande importância para os sistemas agrícolas industriais, para garantia sustentável da produção e sobretudo para melhoria da qualidade dos produtos e subprodutos deles derivados. Assim, o conhecimento das propriedades físicas, químicas e nutricionais determina as características principais desses recursos e seus respectivos usos. As bananas, por exemplo, apresentam grandes quantidades de compostos com propriedade nutricionais, farmacêuticas e medicinais. A polpa e a casca da banana podem ser usadas como fontes naturais de antioxidantes e pró-vitamina A, pois apresentam quantidades relevantes de carotenoides, fenólicos e compostos de amina.

Banana é um termo que inclui vários híbridos do gênero *Musa*, família Musaceae. Elas são conhecidas e subdivididas em dois grupos: as bananas de sobremesa e as bananas de cozimento. As bananas de cozimentos ('plantains' em inglês) são frutos amiláceos com baixo teor de açúcares. São ricas em carboidratos, como a banana de sobremesa, porém, com textura mais firme (MOHAPATRA; MISHRA; SUTAR, 2010; SOORIANATHASUNDARAM; NARAYANA; PALIYATH, 2016). As bananas de sobremesa apresentam polpa firme quando a fruta está no início do processo de maturação, perdendo a firmeza até sua completa senescência.

As bananas (*Musa ssp.*) adaptam-se bem a várias condições de solo e a vários tipos de cultivo, como consorciado e agricultura mista. Elas são produzidas em quase todas as regiões do globo em mais de 100 países, na maioria de regiões tropicais e subtropicais (Figura 1). A faixa de temperatura ideal para produção de bananas é cerca de 22-31 °C, sendo suscetíveis a geadas. O ciclo de crescimento é muito prolongado fora dos trópicos e a produtividade geralmente é reduzida. Entretanto, em regiões adequadas a seu crescimento, o tempo do plantio à colheita é curto e o produto fica facilmente disponível e relativamente de baixo custo. As bananas são consumidas principalmente como alimento básico e destinadas ao comércio local, porém, uma grande parte destina-se ao comércio internacional (DANIELLS, 2003; ISRAELI; LAHAV, 2016).

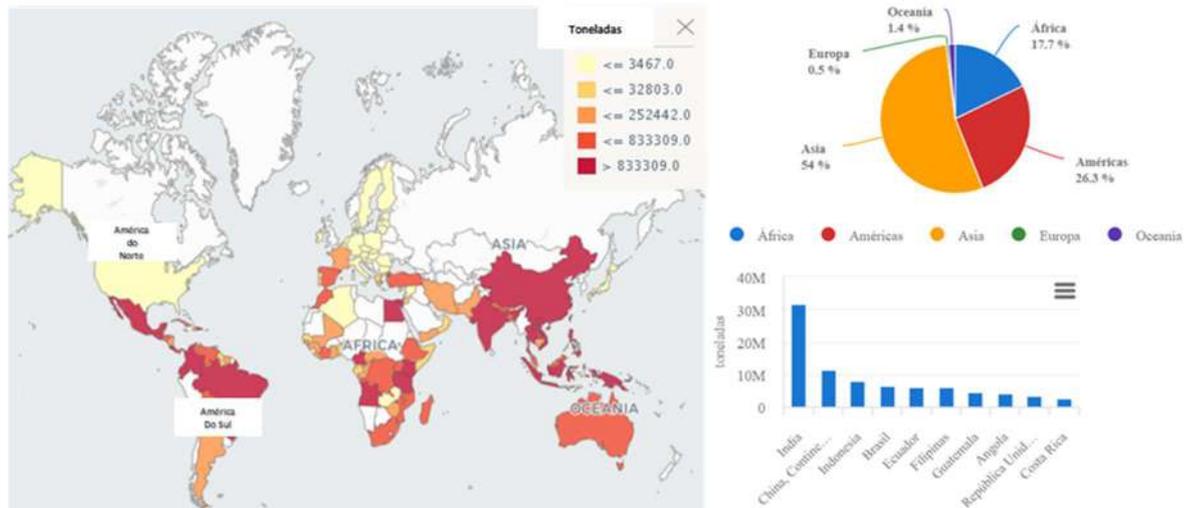


Figura 1 Produção de bananas por país em toneladas na safra de 2019 (FAOSTAT, 2021).

Atualmente, a maioria dos taxonomistas de banana concordam que um único nome científico pode ser dado a todas as bananas comestíveis, sendo *Musa spp.* (EL-KHISHIN *et al.*, 2009). As subespécies híbridas surgiram de duas espécies diploides, a *Musa acuminata* Colla e *Musa balbisiana* Colla, que são nativas do Sudeste Asiático (ROBINSON; GALÁN SAÚCO, 2010). A banana Nanica do subgrupo Cavendish (*Musa acuminata* Colla), conhecida ainda como banana d'água, anã ou caturra, é muito importante na economia nacional, juntamente com as variedades Maçã, Prata e da Terra.

A fruta é formada basicamente por casca e uma polpa comestível de alto valor nutricional. É composta de carboidratos (hemicelulose, amido e pectina), proteínas, lipídios (ácidos graxos poli-insaturados), vitaminas e minerais, incluindo potássio, magnésio, cálcio e sódio. Outros compostos bioativos, como carotenoides, compostos fenólicos, flavonoides e aminas, como a dopamina, estão presentes nessas frutas (PEREIRA, A.; MARASCHIN, 2015). Esses últimos estão presentes em grande concentração nas cascas; dependendo do grau de maturação fisiológica, podem estar em maior quantidade (VU; SCARLETT; VUONG, 2018).

Existem muitos tipos de produtos obtidos do processamento industrial da banana, como sorvetes, purês, comida para bebês, bebidas e sucos, chips e farinhas. Entretanto, esse processamento gera grandes quantidades de cascas (MOHAPATRA *et al.*, 2010). A casca da banana representa cerca de 35-40% do peso total do fruto e pode evidenciar um grande problema ambiental. A casca, sendo rica em hemiceluloses e pectina, pode ser usada para produzir uma variedade de subprodutos, por exemplo, farinhas ricas em fibras, as quais podem ser adicionadas a produtos de panificação (HAPPI EMAGA *et al.*, 2007).

A casca de banana é uma fonte rica em compostos fenólicos, que pode variar entre 4,95 a 47 mg de ácido gálico equivalente por g de massa seca. Com relação aos fenólicos

individuais, mais de 40 compostos estão presentes na casca de banana. Eles podem ser amplamente classificados em quatro subgrupos, incluindo ácidos hidroxicinâmicos, flavonóis, flavan-3-ols e catecolaminas. Entre os flavonóis, a rutina e quercetina são os componentes mais dominantes (PASSO TSAMO *et al.*, 2015; VU; SCARLETT; VUONG, 2018).

3.2. Secagem convectiva

A secagem é um dos principais métodos utilizados para reduzir perdas durante a pós-colheita. O processo é definido pela transferência de calor e massa que ocorre entre o produto e o ar utilizado na secagem. Para que ocorra a redução de água, é necessário que a pressão de vapor do ar esteja abaixo da pressão de vapor do produto; se ocorrer o contrário, haverá o umedecimento desse produto. A secagem é importante, ainda, para o processamento do produto; moagem, trituração e extração de subprodutos podem ser influenciadas negativamente com alto teor de água, fazendo com que o produto perca qualidade devido às reações enzimáticas e de respiração que ocorrem no seu interior ou pela atividade microbiológica em sua superfície (BALA, 2016). Ainda, uma temperatura e velocidade do ar inadequadas, por exemplo, também podem diminuir a qualidade do produto. A temperatura está diretamente ligada à redução de propriedades sensíveis ao calor, como componentes nutricionais e bioativos presentes na maioria dos produtos naturais.

Várias técnicas de secagem são desenvolvidas e testadas para melhorar a retenção de qualidade do produto seco, bem como para melhorar a eficiência da secagem. Entre os diferentes métodos de secagem, a secagem com ar quente, por pulverização, a desidratação osmótica, a secagem a vácuo, a liofilização e a secagem a vapor superaquecido, bem como a solar têm sido investigadas com o objetivo de selecionar um método de secagem eficiente e que cause poucos danos ao produto vegetal. Mais recentemente, processos de secagem inovativos e emergentes, como secagem de sistemas híbridos, micro-ondas, aquecimento ôhmico, janela de refração, tambor rotativo, vapor superaquecido e vácuo, estão entre as tecnologias sustentáveis mais promissoras, as quais podem se tornar a chave para um ambiente limpo e acessível (ACAR *et al.*, 2022)

O estudo de novos métodos de secagem adaptados a cada tipo de produto seria indispensável para que o aproveitamento do produto seja integral. Ou, ainda, pré-tratamentos que visam a uma melhoria do processo de secagem em relação à redução do tempo de secagem e energia, retenção de compostos nutricionais e menor degradação de compostos bioativos termossensíveis.

Para que a secagem de um material alimentício seja estuda da melhor forma, além do teor de água inicial e temperatura do ar, há a necessidade de conhecimentos sobre as propriedades físicas do material (tamanho, espessura, cor), condições psicométricas do ar e

higroscopicidade (teor de água de equilíbrio) do produto. Uma das maneiras de combinar essas condições e avaliar sua influência durante a secagem acontece pelas curvas de secagem ou cinética de secagem. As curvas de secagem são gráficos em função da redução do teor de água do produto pelo tempo de secagem. Com esses dados, é possível determinar o coeficiente de difusão efetivo, energia de ativação e energia livre de Gibbs. Essas propriedades termodinâmicas fornecem uma compreensão adequada do processo de secagem e dos fatores que podem afetá-lo.

A modelagem matemática das curvas de secagem fornece ainda outras compreensões sobre a difusão de umidade, como a constante de secagem. Os modelos matemáticos desenvolvidos são usados para projetar novos ou melhorar os sistemas de secagem. Muitos deles têm sido propostos para descrever o processo de secagem, como os modelos de secagem em camada delgada ou fina.

3.3. Teoria da secagem

3.3.1. Mecanismos da secagem

A secagem é um processo complexo e multifásico, pouco conhecido ao nível microscópico, que envolve vários mecanismos de transferência de calor e massa simultaneamente. Na secagem de materiais biológicos, ocorrem, ainda, transformações físicas, químicas e bioquímicas, algumas das quais podem ser desejáveis. Mudanças físicas, como encolhimento da estrutura, podem resultar em mudanças nos mecanismos de transferência de massa e taxas de transferência de calor dentro do material, muitas vezes, de maneira imprevisível (KUDRA; MUJUMDAR, 2009).

Os principais mecanismos que são envolvidos durante a secagem são a difusão de líquido e vapor, que acontecem devido às diferenças de concentração de umidade e ação capilar em alimentos granulares e porosos e às forças de superfície. Além desses, a difusão térmica, que é definida como fluxo de água causado pela sequência de vaporização-condensação, e o fluxo hidrodinâmico, que é definido como fluxo de água causado pela retração e gradiente de pressão, também podem ser vistos na secagem (MUJUMDAR, 2007).

Os produtos higroscópicos são geralmente secados em uma taxa constante e em períodos de taxa de queda subsequentes, os quais cessam quando um equilíbrio é estabelecido. Assim, pelo menos três períodos são vistos durante a secagem de um produto sólido poroso, os quais, em relação à taxa de secagem, são classificados de acordo com as etapas de secagem:

- i) Período de taxa constante;
- ii) Período de primeira taxa de queda; e

iii) Segundo período de taxa de queda.

No período de taxa constante de secagem, condições externas, como temperatura, velocidade do ar de secagem, direção do fluxo, umidade relativa do meio, tamanho e forma do produto são essenciais; o mecanismo de difusão dominante é a difusão superficial. Perto do final do período de taxa constante, a umidade deve ser transportada do interior do sólido para a superfície por forças capilares. Assim, a taxa de secagem pode ainda ser constante até que o teor de umidade tenha atingido o teor de umidade crítico e a película superficial de umidade foi reduzida com o aparecimento de manchas secas na superfície. Em seguida, começa o primeiro período de taxa de queda ou secagem da superfície não saturada (BALA, 2016).

Nesse período de secagem, o mecanismo de difusão dominante é a difusão de líquido devido à diferença de concentração de umidade e às condições internas, como o teor de umidade, a temperatura e a estrutura do produto, que são importantes. Quando a película superficial do líquido é totalmente evaporada, o período subsequente da taxa de queda começa. No segundo período de taxa decrescente de secagem, o mecanismo de difusão dominante é a difusão de vapor devido à diferença de concentração de umidade, de maneira que as condições internas mantêm sua importância (HUSAIN *et al.*, 1972, BALA, 2016).

Apesar dos produtos agrícolas terem um alto teor de umidade inicial, geralmente, nenhum período de taxa constante é visto nos processos de secagem; assim, tendem a secar no segundo período de queda (BALA, 2016).

O período de taxa decrescente, visto em materiais biológicos, pode ser demonstrado por meio de curvas de secagem ou cinética de secagem. A partir delas, um melhor entendimento termodinâmico pode ser obtido para o processo de secagem, bem como para um melhor entendimento dos mecanismos que dela derivam.

3.3.2. Razão de umidade

As equações matemáticas para cinética de secagem foram desenvolvidas com base na razão de umidade (RU), que mostra uma relação entre o teor de água inicial do produto, teor de água de equilíbrio e teor de água em um dado momento. A equação 1.1 mostra como é calculada a RU:

$$RU = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} \quad (1.1)$$

Em que:

M_t é o teor de água em um dado momento ($\text{kg}_{\text{água}} \text{kg}^{-1}_{\text{massa seca}}$);

M_e é o teor de água em equilíbrio ($\text{kg}_{\text{água}} \text{kg}^{-1}_{\text{massa seca}}$); e

M_0 é o teor de água inicial do produto ($\text{kg}_{\text{água}} \text{kg}^{-1}_{\text{massa seca}}$).

3.3.3. Equações de secagem de camada fina

A secagem em camada fina é a secagem de uma camada de partículas de amostra ou partes (fatias) de um produto. Por causa de sua espessura fina, a distribuição de temperatura pode ser facilmente assumida como uniforme, pois não exige gradiente de temperatura e frente de secagem (ERBAY; ICIER, 2010). A secagem em camada fina é muito adequada para modelos de parâmetros concentrados. Para produtos agrícolas, por exemplo grãos, até 20 cm de espessura do leito de grãos (com uma proporção ar-grão recomendada) é considerada uma camada fina. Todos os secadores de fluxo comerciais são projetados com princípios de secagem de camada fina (CHAKRAVERTY; PAUL SINGH, 2016).

As equações e expressões de secagem em camada fina para os parâmetros de secagem em função das condições de secagem são necessárias para a modelagem matemática da secagem em leito estático e contínuo dos produtos agrícolas. Existem três abordagens gerais para o estudo em camada fina:

- i) Desenvolvimento de equações empíricas;
- ii) Desenvolvimento de equações teóricas; e
- iii) Desenvolvimento de equações semiteóricas.

Os modelos teóricos explicam claramente os comportamentos de secagem do produto e podem ser usados em todas as condições do processo, embora eles incluam muitas suposições. A abordagem teórica diz respeito à equação de difusão ou às equações simultâneas de transferência de calor e massa; os modelos mais aplicados são derivados da Segunda Lei da Difusão de Fick. As razões para usar equações teóricas evidenciam-se importantes a fim de proporcionar alguma explicação física e compreensão do processo de transferência. Da mesma forma, os modelos semiteóricos são geralmente derivados da Segunda Lei de Fick e modificações de suas formas simplificadas (outros modelos semiteóricos são derivados por análogos com a Lei de Resfriamento de Newton). Eles são mais fáceis e precisam de menos suposições devido ao uso de dados experimentais. Os modelos empíricos também têm características semelhantes aos modelos semiteóricos (CHAKRAVERTY; PAUL SINGH, 2016; ERBAY; ICIER, 2010). Eles dependem fortemente das condições experimentais e fornecem informações limitadas sobre os comportamentos de secagem do produto (KEEY, 1972).

3.3.3.1 Equações de secagem teóricas

O mecanismo físico de secagem em produtos porosos capilares, como grãos, frutas, vegetais e seus subprodutos, é bastante complexo. Dessa forma, aceita-se, na maioria dos casos, que a umidade dentro de um produto se move na forma de líquido e vapor. De acordo com Brooker *et al.* (1974), uma série de mecanismos físicos foi proposta para descrever a transferência de umidade em produtos agrícolas, como: i) movimento de líquido devido a forças de superfície (fluxo capilar); ii) movimento de líquido devido à diferença de concentração de umidade (difusão de líquido); iii) movimento de líquido devido à difusão de umidade nas superfícies dos poros (difusão de superfície); iv) movimento de vapor devido a diferenças de concentração de umidade (difusão de vapor); v) movimento de vapor devido a diferenças de temperatura (difusão térmica); e vi) movimento de água e vapor devido a diferenças de pressão total (fluxo hidrodinâmico)

Chu e Hustrulid (1968) aplicaram soluções numéricas da equação de difusão para um sólido esférico, quando o coeficiente de difusão é dependente da concentração; ademais, aplicaram essas soluções numéricas à análise dos dados experimentais para milho com casca. Assim, foi demonstrado que a secagem pode ser prevista com boa precisão, considerando temperatura do ar, umidade relativa e teor de umidade inicial conhecido. Pabis e Henderson (1961) mostraram que uma equação tridimensional de difusão interna, com coeficiente de difusão variável com o tempo, descreve muito bem a curva de secagem para milho amarelo com casca seca em camada única. Verificou-se, assim, que a equação de difusão interna para uma esfera dá resultados satisfatórios. As soluções analíticas de difusão, que foram mostradas, representam dados para uma placa plana infinita e esfera (Equação 1.2) e para o cilindro infinito (Equação 1.3), desenvolvidos por Crank (1979).

$$RU = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = A_1 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(2i-1)^2} \exp \left[\frac{-(2i-1)^2 \pi^2 D_{eff} t}{A_2} \right] \quad (1.2)$$

Em que:

D_{eff} é o coeficiente de difusividade efetivo ($m^2 s^{-1}$),

i é a integral positiva;

t é o tempo de secagem (s); e

A_1 e A_2 refere-se à geometria do produto, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 Valores de constantes geométricas de acordo com a geometria do produto

Geometria do material	A ₁	A ₂
Plana	$8/\pi^2$	$4L^2$
Esfera	$6/\pi^2$	$4r^2$

L é a metade da espessura da fatia se a secagem ocorrer de ambos os lados, ou L é a espessura da fatia se a secagem ocorrer apenas de um lado.

$$RU = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{J_0^2} \exp\left[\frac{-J_0^2 D_{eff} t}{4L^2}\right] \quad (1.3)$$

em que:

J_0 é a raiz da função de Bessel

3.3.3.2 Equações de secagem semiteóricas

As equações semiteóricas são classificadas de acordo com tipo de derivação, as quais podem ser as do tipo I, quando são derivadas da Lei de Resfriamento de Newton, ou do tipo II, quando derivadas da Segunda Lei de Difusão de Fick.

(i) Equações tipo I: Lei de resfriamento de Newton.

Modelo de Lewis: Esse modelo é análogo à Lei de Resfriamento de Newton, por isso, também é conhecido como modelo de Newton, de maneira que está apresentado pela Equação 1.3. Lewis (1921) indicou que, durante a secagem de materiais higroscópicos porosos, a mudança do teor de umidade, no período da taxa de queda, é proporcional à diferença entre o teor de umidade e o teor de umidade esperado, quando entra em equilíbrio com ar de secagem. Portanto, esse conceito pressupõe que a espessura do material é fina o suficiente, ou a velocidade do ar é alta; dessa maneira, as condições do ar de secagem, como temperatura e umidade relativa, são mantidas constantes.

$$RU = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = \exp(-kt) \quad (1.4)$$

em que:

k é constante de secagem (s^{-1});

Modelo de Page: Page (1949) modificou o modelo de Lewis para obter uma possibilidade mais precisa, adicionando uma constante empírica adimensional (n); sua nova abordagem parte de estudos da secagem de milho com casca, como mostrado pela Equação 1.5. Desse modo, alguns autores podem classificá-la como uma equação empírica.

$$RU = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = \exp(-kt^n) \quad (1.5)$$

em que:

n é a constante do modelo (adimensional), como geralmente é denominada.

Em particular, o Modelo de Page é descrito em muitos estudos de secagem de produtos agrícolas e tem mostrado ser muito adequado para apresentar a cinética de secagem e os mecanismos de difusão que ocorrem durante o processo. Ele foi descrito na secagem convectiva de cubos de abóbora (ROJAS, M L; SILVEIRA; AUGUSTO, 2020), secagem convectiva de maçã (ROJAS; AUGUSTO; CÁRCEL, 2020), secagem convectiva de fatias de Cambuci (ROJAS *et al.*, 2021), de banana (KUMAR *et al.*, 2019) e de casca de laranja (BECHLIN *et al.*, 2020); também, na secagem por micro-ondas a vácuo de malte de cevada (CARVALHO *et al.*, 2021). O grande sucesso desse modelo não se efetiva apenas pelo fato do seu expoente n ser descrito como independente da temperatura e estar relacionado com a microestrutura do material, mas também por apresentar similaridade com o modelo de difusão anômala. A difusão anômala pode descrever melhor a difusão de umidade em materiais alimentares porosos com uma confiabilidade fenomenológica sólida por meio da implementação de cálculo fracionário (SIMPSON *et al.*, 2013). Essa nova abordagem possibilita uma maior confiabilidade aos resultados para mecanismos de difusão relacionados à secagem, fornecendo, ainda, novas compreensões quando outros fatores são adicionados ao processo, por exemplo, pré-tratamentos ou combinações de diferentes métodos de secagem.

(ii) Equações tipo II: Segunda Lei de Fick

Modelo de Henderson e Pabis: Henderson e Pabis (1961) aperfeiçoaram um modelo de secagem usando a Segunda Lei de Difusão de Fick e aplicaram o novo modelo na secagem de cereais. A equação demonstra aplicações para tempos de secagem suficientemente longos, como suposição de causar apenas um pequeno erro desprezível; apenas o primeiro termo ($i = 1$) da solução de série geral da Equação 1.2 da difusão pode ser usado, obtendo a seguinte Equação 1.6:

$$RU = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = A_1 \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{eff} t}{A_2}\right) \quad (1.6)$$

Se D_{eff} for constante durante a secagem, a Equação 1.6 pode ser reorganizada usando a constante de secagem, obtendo-se a Equação 1.7:

$$RU = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = a \exp(-kt) \quad (1.7)$$

O termo a é definido como indicação da forma geométrica do material e geralmente é denominado como constante do modelo (adimensional). Essas constantes são obtidas a partir de dados experimentais. A Equação 1.7 é geralmente conhecida como modelo de Henderson e Pabis.

Modelo logarítmico: Chandra e Singh (1995) propuseram um novo modelo incluindo a forma logarítmica do modelo de Henderson e Pabis com adição de um termo empírico; Yagcioglu *et al.* (1999) aplicou esse modelo para a secagem de folhas de louro.

$$RU = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = a \exp(-kt) + c \quad (1.8)$$

em que:

c é a constante empírica do modelo (adimensional).

Modelo de Midilli: Midilli *et al.* (2002) propuseram um novo modelo com a adição de um termo empírico extra que inclui t ao modelo de Henderson e Pabis. O novo modelo é a combinação de um termo exponencial e um termo linear, como está representado na Equação 1.9. Eles aplicaram esse novo modelo para a secagem de pólen, cogumelo e pistache com e sem casca. Devido a essas características, tem sido empregado para representar a secagem de diversos produtos agrícolas, principalmente grãos e sementes, por exemplo, trigo, sorgo, arroz e ervilha.

$$RU = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = a \exp(-kt) + bt \quad (1.9)$$

em que:

b é a constante empírica (s^{-1}).

3.3.3.3 Modelos empíricos

Thompson *et al.* (1968) desenvolveram um modelo matemático utilizando os dados experimentais da secagem de grãos de milho com casca, com base em uma faixa de temperatura de 60-150°C, representado, a seguir, pela Equação 1.10.

$$t = a \ln(RU) + b [\ln(RU)]^2 \quad (1.10)$$

em que:

a e b são as constantes adimensionais do modelo.

O modelo de Wang e Singh (1978) foi criado com base nos dados obtidos para a secagem intermitente de arroz em casca, Equação 1.11.

$$RU = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = 1 + bt + at^2 \quad (1.11)$$

em que:

a (s⁻²) e b (s⁻¹) são as constantes do modelo.

3.4. Difusão anômala e modelo de Page

A implantação e estudo de novos métodos matemáticos e o desenvolvimento de novas teorias matemáticas, aplicadas para o campo da engenharia de alimentos, deve ser contínua a fim de trazer inovações ao campo. Uma ferramenta inovadora e muito promissora para a área de processamento de alimentos é a aplicação do cálculo fracionário. O cálculo fracionário é uma parte da matemática ligada ao estudo em que se possibilita obter potências de números reais ou potências de números complexos do operador de diferenciação (SIMPSON *et al.*, 2013). O cálculo fracionário pode ser considerado um tópico antigo, mas um conceito novo, principalmente para a área de engenharia de alimentos.

Um exemplo de aplicação do cálculo fracionário é na difusão de umidade em materiais alimentares. Na teoria clássica, o fenômeno de difusão é aplicado quando várias suposições são assumidas, tornando essa teoria questionável para esses produtos (WELTI-CHANES; VERGARA-BALDERAS; BERMÚDEZ-AGUIRRE, 2005). Por exemplo, assume-se que todo o material possui a mesma característica em uma dada direção, ou seja, é isotrópico. Como se sabe, materiais biológicos apresentam diferentes tecido e composições, de maneira que suas células evidenciam uma quantidade de água fortemente ligada em seu interior; isso torna o movimento da água e a interação entre difusantes um fenômeno muito complexo de ser entendido (CHEN, 2007). Impossibilita-se, assim, que a teoria tradicional da difusão explique adequadamente o fenômeno.

Além disso, processos não térmicos de desidratação, como a aplicação osmótica, e métodos combinados de secagem, utilizando tecnologias, a exemplo do ultrassom, ultravioleta e campo elétrico pulsado, são principalmente governados pelo fenômeno físico de difusão, sendo improvável que um modelo baseado na Segunda Lei de Fick possa representar adequadamente a transferência de massa dentro de um material alimentar. A difusão Fickiana é válida para sistemas ideais em condições estritas que não são comumente alcançadas; já a difusão anômala, ocorre exceto nos casos em que essas condições específicas são atendidas (SIMPSON *et al.*, 2013). Portanto, o fenômeno só pode ser

representado, de forma realista, quando técnicas matemáticas forem desenvolvidas para evidenciar, com precisão, os fenômenos físicos que ocorrem no material alimentar, principalmente para aqueles em que processos não-térmicos são aplicados.

Atualmente, há fortes evidências experimentais e teóricas de que o processo de difusão em materiais alimentícios geralmente se afasta do modelo de difusão Fickeano, que vem do deslocamento aleatório dos difusantes. A heterogeneidade da estrutura celular produz regiões nas quais os difusantes podem viajar distâncias anômalas (não convencionais) de comprimento ou serem parados em compartimentos; isso produz um desvio dos resultados esperados do passeio aleatório, resultando em difusão anômala (AGUTTER; MALONE; WHEATLEY, 2000). Se for esse o caso, o processo resultante não é mais descrito pela equação Fickeana tradicional, produzindo uma relação de escala de $\langle R^2 \rangle \sim t^n$. Sob tais características, foi demonstrado que poderia estar relacionado a uma formulação fracionada do processo de difusão (WELTI-CHANES; VERGARA-BALDERAS; BERMÚDEZ-AGUIRRE, 2005).

A formulação fracionada mostra uma revisão da representação do processo de secagem. Para difusão em meios porosos, foi reconhecido que é possível usar uma equação fracionária de tempo para representar a evolução do transporte de umidade, como mostrado na Equação 1.12, formulada por Simpson *et al.* (2013), conhecida como equação da difusão de umidade anômala (ou simplesmente da difusão anômala) com uma ordem fracionária de tempo de n .

$$RU = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = A_1 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(2i-1)^2} \exp \left[\frac{-(2i-1)^2 \pi^2 D_{eff} t^n}{A_2} \right] \quad (1.12)$$

Quando $n=1$, a equação reverte para a equação Fickeana. Na equação, ainda é possível descrever o processo como subdifusivo ($n<1$) ou superdifusivo ($n>1$). Na subdifusão, os difusantes levam mais tempo para percorrer uma distância específica em comparação com uma distribuição normal. Por outro lado, a superdifusão ocorre quando os difusantes "saltam" de uma posição para outra, ou seja, o tempo que leva para percorrer uma determinada distância é muito menor do que na difusão normal (SIMPSON *et al.*, 2013).

Para tempos de secagem longos e ordem fracionária próxima a 1, é possível aproximar a série na Equação 1.13, considerando apenas o primeiro termo, como mostra a seguinte equação:

$$RU = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = A_1 \exp \left(- \frac{\pi^2 D_{eff} t^n}{A_2} \right) \quad (1.13)$$

Essa equação, por sua vez, é semelhante à de Page, considerando $k = D_{eff} \frac{\pi^2}{A_2}$ como parâmetro. Essas equações demonstram que o modelo de Page pode ser justificado como uma representação fenomenológica do processo de desidratação, considerando uma natureza fracionária de difusão para a migração de umidade durante a desidratação (SIMPSON *et al.*, 2013; SIMPSON *et al.*, 2017).

3.5. Pré-tratamentos de secagem

A preservação de produtos frescos, como frutas, legumes, grãos, amêndoas e nozes, envolve procedimentos e técnicas para manter os alimentos com as propriedades ou natureza desejadas pelo maior tempo possível. Os métodos de preservação de alimentos consideram o uso ou a combinação de processos que inibem e inativam contaminantes microbiológicos, o uso de tecnologias térmicas e não-térmicas para redução da quantidade de água em seu interior, pré-tratamentos químicos, físicos e não-termiais, além de branqueamento, cozimento, uso de atmosfera modificada e embalagens ativas.

Atualmente, novas técnicas de preservação estão sendo desenvolvidas para satisfazer as demandas atuais de armazenagem, economia, satisfação do consumidor nos aspectos nutricionais e sensoriais, conveniência, segurança, ausência de conservantes químicos, preço e segurança ambiental. Compreender os efeitos de cada método de preservação sobre os alimentos tornou-se, portanto, crítico em todos os aspectos (RAHMAN, 2020).

A secagem, como relatado anteriormente, é uma parte integrante do tratamento de produtos alimentares para manter sua qualidade nutricional, protegendo substâncias bioativas (vitaminas, antioxidantes), além de manter seu armazenamento e distribuição com segurança. A secagem convectiva é uns dos métodos mais utilizados, porém, apresenta alto consumo de energia. Altas temperaturas aplicadas ao processo prejudicam e degradam substâncias nutricionais sensíveis ao calor, como é o caso dos compostos bioativos. Nesse sentido, a aplicação de pré-tratamentos de secagem está desempenhando um papel fundamental na retenção de compostos nutricionais, redução do tempo e do consumo energético, além de preservação de qualidades físicas, como cor (BOZKIR *et al.*, 2019a; CUNHA *et al.*, 2020; JARAHIZADEH; TAGHIAN DINANI, 2019).

Tecnologias emergentes destinadas ao pré-tratamento de secagem têm sido consideradas relevantes para o campo do processamento de alimentos. A aplicação de ultrassom (US), campos elétricos pulsados (CEP), ou pré-tratamentos com etanol não envolvem altas temperaturas, mas podem encurtar o tempo de secagem, melhorar a qualidade final dos produtos; ademais, são consideradas mais ecológicas devido ao menor consumo de energia (LLAVATA *et al.*, 2020).

O CEP decorre do fenômeno de eletroporação quando as células biológicas são expostas ao campo elétrico externo na forma de pulsos elétricos curtos e intensos, com uma intensidade superior ao valor limite para a eletroporação (DONSÌ; FERRARI; PATARO, 2010). A eletroporação de membranas celulares é conhecida há várias décadas e a pesquisa intensiva em tecnologia de campo elétrico pulsado tem sido realizada como uma tecnologia não térmica promissora para inativação microbiana e aumento de transferência de massa (GÓMEZ *et al.*, 2019). O tratamento por CEP é considerado uma ferramenta muito promissora para aumentar a cinética de secagem e para melhorar (ou manter) o aspecto físico e propriedades químicas de produtos secos (DONSÌ; FERRARI; PATARO, 2010). Alterações enzimáticas da pectina em cenouras foram obtidas após tratamento com CEP, contribuindo para a preservação da textura após o tratamento térmico (MOENS *et al.*, 2021b). A aplicação de CEP em batatas armazenadas a longo-prazo pode ajudar a preservar sua textura (MOENS *et al.*, 2021a). Ainda, foi demonstrado que o CEP pode melhorar a retenção de vitamina C, o comportamento de armazenamento (diminuir a higroscopicidade) e a leveza do pós de pimentão na secagem por spray (RYBAK *et al.*, 2020). Isso sugere que o CEP é uma nova tecnologia para processamento de alimentos que contribui para melhorar o desempenho de secagem e a qualidade dos produtos tratados.

A tecnologia de US consiste no uso de ondas acústicas, com frequências superiores a 20 kHz, para causar alterações físicas, químicas e enzimáticas no produto (ultrassom de alta potência). O efeito produzido é conhecido como a cavitação, que são sucessivas compressões e expansões do material tratado ou uma intensa microvibração nas interfaces, que facilita a transferência de massa. O US de alta potência pode ser aplicado no processamento de alimentos para promover modificações estruturais, aumentar o processo de difusão de umidade, promover a inativação ou sensibilização microbiana, acelerar reações químicas e bioquímicas, além de inativar ou ativar enzimas (LLAVATA *et al.*, 2020).

O poder do US gera microcanais entre os tecidos e parede celular, que facilitam a movimentação da água dentro do produto, além do enfraquecimento da estrutura celular. A criação de microfissuras facilita a penetração de líquidos, o que torna esse método ideal para a combinação de outros processos, como pré-tratamento de etanol, branqueamento químico, ainda mais quando combinado com secagem osmótica. Nesse sentido, observou-se que o US foi eficaz na transferência de massa durante a secagem osmótica de cenouras (MIERZWA; KOWALSKI; KROEHNKE, 2017).

Recentes pesquisas têm demonstrado a influência no pré-tratamento de US na difusão de umidade; uma diminuição do tempo de secagem convectiva em 38% foi obtida quando fatias de batata foram pré-tratadas com US (20 kHz) a 100 W por 10 min (JARAHIZADEH; TAGHIAN DINANI, 2019). Para fatias de alho pré-tratadas com banho de US (35 kHz), a 380 W por 30 min, a taxa de secagem convectiva aumentou em até 19%, elevando também as

taxas de reidratação e contribuindo para uma melhor manutenção da cor (BOZKIR *et al.*, 2019b).

O pré-tratamento com US foi utilizado em combinação com CEP antes da secagem convectiva de cogumelos e produziu melhoras ao processamento do produto, reduzindo o tempo de secagem de 6 para 4,7 h a 65°C. O pré-tratamento US+CEP proporcionou uma boa condição para retenção de açúcar solúvel, fenólicos totais e atividade antioxidante nas amostras secas (LI *et al.*, 2021). Resultados promissores foram obtidos também quando US foi combinado com etanol como pré-tratamento de secagem. Isso ocorreu na secagem de cubos de abóboras, em que uma redução do tempo de secagem convectiva de 59% foi obtida após 30 min de pré-tratamento de US (25 kHz, 68 W/L) e etanol a 99,5%. Os resultados ainda mostraram uma retenção de ~100% de carotenoides nas amostras secas (ROJAS; SILVEIRA; AUGUSTO, 2020). Uma redução do tempo de secagem de 50% foi obtida em amostras de cenouras pré-tratadas com etanol e ultrassom; nesse caso, foi relatado que o etanol diminuiu a resistência externa à transferência de massa, enquanto o ultrassom diminuiu as resistências interna e externa. O pré-tratamento com etanol promove modificações estruturais e mecanismos físicos que potencializam a secagem subsequente (ROJAS; AUGUSTO; CÁRCEL, 2021).

Um possível mecanismo para explicar o efeito do etanol, promovendo mudanças estruturais, é a desidratação osmótica por ele causada. Nesse caso, a remoção da água ocorre pelo contato direto do material alimentar com um meio hipertônico. A parede celular permite a passagem de pequenas moléculas, como a água, após se tornarem semipermeáveis (SHI; LE MAGUER, 2002). O etanol também apresenta uma certa afinidade com a água, o que pode diminuir a viscosidade do líquido (fração etanol/água), que penetra nas estruturas mais superficiais nos alimentos tratados; a absorção do etanol é ainda impulsionada pelo poder do US em causar microfissuras. Assim, no início da secagem, devido ao menor ponto de ebulição do etanol, há uma maior movimentação de líquido nas zonas mais superficiais do produto, favorecendo a difusão de umidade.

Como a superfície do alimento é composta por uma mistura de água e etanol, um outro mecanismo de fluxo de massa poderá estar acontecendo devido à diferença na tensão superficial entre os dois líquidos. Esse fenômeno é conhecido como Efeito Marangoni. Durante o pré-tratamento, o etanol entra no material e a água flui do alimento para o etanol. Devido ao ponto de ebulição mais baixo do etanol, ele evapora mais rápido do que a água durante a secagem, deixando mais água do que o etanol na superfície. Como a concentração de etanol é reduzida na superfície da amostra, durante a secagem, essa região atinge uma tensão superficial maior em relação às camadas abaixo. Esse gradiente na tensão superficial puxa o fluido da próxima camada. Isso resulta em um fluxo contínuo dentro das camadas do

alimento à superfície, o que acontece até que um novo equilíbrio de tensão superficial seja alcançado (ROJAS; AUGUSTO, 2018).

As pesquisas, usando combinações de tecnologias para melhorar a performance da secagem de produtos vegetais, podem apresentar relevantes resultados para o processamento de alimentos, economizar energia e reter compostos nutricionais; portanto, devem ser aplicadas para uma maior variedade de produtos naturais.

3.6. Métodos de extração de compostos bioativos

Os componentes bioativos estão presentes em pequenas quantidades na matriz vegetal, tornando o processo de separação intensivo e complexo. Na maioria dos casos, uma extração com solvente apropriado é usada para recuperar as substâncias alvo e separá-las da matriz vegetal. Entretanto, a seletividade dos solventes orgânicos baixa, tornando-se útil o desenvolvimento e estudos de métodos eficazes, bem como seletivos para a extração e isolamento de produtos naturais bioativos. Os métodos de extração podem ser divididos em convencionais e emergentes. Os emergentes deixaram o processo mais otimizado, sobretudo, na redução de tempo e custo, melhorando ainda a qualidade do produto extraído.

3.6.1. Técnicas convencionais de extração

Maceração: para extração em pequena escala, a maceração geralmente consiste em várias etapas. A moagem da amostra visa obter partículas menores a fim de aumentar a área de contato com o solvente. Em seguida, adiciona-se o solvente em um recipiente fechado. Em terceiro lugar, a mistura é filtrada. O resíduo sólido desse processo de extração é pressionado para recuperar os produtos. Por fim, o líquido filtrado obtido e o líquido da compressão são misturados e separados das impurezas por filtração. A agitação ocasional na maceração facilita a extração de duas maneiras: (a) aumentar a difusão, (b) remover a solução concentrada da superfície da amostra para trazer novo solvente para o mênstruo, a fim de proporcionar maior rendimento de extração (AZMIR *et al.*, 2013).

Hidrodestilação: é o método mais simples para extração de óleos essenciais e outros compostos. Nesse método, o material vegetal fica imerso diretamente na água dentro de um frasco ebulidor. O dispositivo de extração inclui uma fonte de aquecimento sob um vaso, condensador e um decantador para coletar o condensado e separar os óleos da água, respectivamente (Figura 2). O princípio da extração é baseado na destilação azeotrópica. De fato, na pressão atmosférica e durante o processo de extração (aquecimento), as moléculas de água e os extratos formam uma mistura heterogênea que atingiu sua temperatura de

ebulição em um ponto mais baixo perto de 100°C, enquanto, para os componentes dos extratos, esse ponto é mais alto. A mistura óleo/água é, então, destilada simultaneamente como se fossem um único composto. Isso é referido como codestilação, na presença de vapores de água, a exemplo da unidade de solvente. A vantagem da água é que ela é imiscível com a maioria das moléculas terpênicas dos óleos e, portanto, após a condensação, as moléculas lipídicas podem ser facilmente separadas da água por decantação simples (ASBAHANI *et al.*, 2015). A hidrodestilação pelo sistema Clevenger é a mais recomendada e reconhecida internacionalmente.

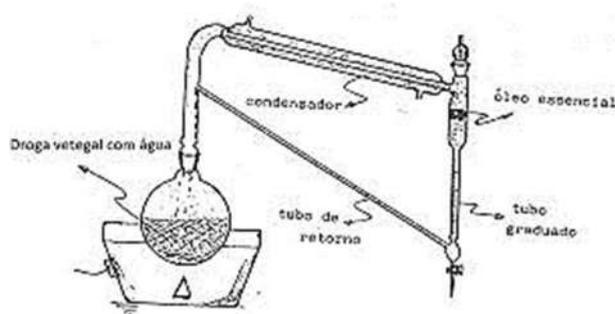


Figura 2 Equipamento Clevenger para hidrodestilação

Extração por solventes ou Soxhlet: Os solventes comumente usados para extração são etanol, n-hexano, ciclohexano, acetona, isopropanol, diclorometano, éter de petróleo e metanol, ou uma mistura deles. Eles diferem-se principalmente em polaridade, que é o principal fator para a extração de específicos compostos. A principal vantagem da extração em relação à hidrodestilação é que uma temperatura mais baixa é usada durante o processo (60-80°C, por exemplo); geralmente, é utilizado como temperatura o ponto de ebulição do solvente. As baixas temperaturas reduzem o risco de alterações químicas e degradação dos compostos termossensíveis (ASBAHANI *et al.*, 2015). A mistura de solvente de diferentes polaridades ou adição de água pode ajudar a obter extratos com melhor pureza.

Prensagem a frio: Esse método se refere a qualquer processo físico em que uma alta pressão é inserida sobre o material vegetal; o objetivo é a quebra das estruturas que contêm os compostos desejados. Esse processo resulta na produção de uma emulsão aquosa, que posteriormente é centrifugada para separar os extratos (BOUSBIA *et al.*, 2009).

3.6.2. Técnicas emergentes de extração

Para superar os problemas encontrados na utilização de métodos convencionais e, principalmente, para reduzir o consumo de energia e tornar o processo mais ecológico,

diversos processos de extração alternativos (extração assistida por ultrassom, extração assistida por micro-ondas e extração por fluido supercrítico) foram desenvolvidos.

Extração-assistida por ultrassom (EAU): A extração assistida por ultrassom tem atraído muito interesse nos últimos anos devido às suas muitas vantagens na recuperação de compostos orgânicos de alto valor de diferentes matrizes, em comparação com os métodos de extração convencionais. Os principais benefícios são uma extração mais curta e eficaz, reduzindo, assim, o consumo de energia e usando temperaturas moderadas, o que é benéfico para compostos sensíveis ao calor. Ultrassons são ondas mecânicas com frequências acima das sensíveis ao ouvido humano (de 20 kHz a 10 MHz). Na extração sólido-líquido assistida por ultrassom, a amostra é imersa no solvente e submetida ao ultrassom com sonda ou banho. Quando as ondas são transmitidas por meio de líquido, elas induzem a um deslocamento longitudinal das partículas, enquanto a fonte da onda sonora atua como um pistão, resultando em uma sucessão de fases de compressão e rarefação no meio (CHEMAT; ZILL-E-HUMA; KHAN, 2011). O equipamento utilizado é basicamente formado por uma sonda ultrassônica, gerador de ultrassom, transdutor e béquer de vidro (Figura 3).

Em comparação com os métodos de extração tradicionais, a EAU melhora a eficiência e a taxa de extração, reduz a temperatura de extração e aumenta as faixas de seleção dos solventes (ROMANIK *et al.*, 2007). Os equipamentos são relativamente simples e baratos em comparação com outras técnicas, como a extração com fluido supercrítico ou extração assistida por micro-ondas. Além disso, a EAU é benéfica para compostos que são sensíveis à temperatura. As outras vantagens do ultrassom são a intensificação da transferência de massa, o rompimento das células, a melhora da penetração do solvente e o efeito capilar (ASBAHANI *et al.*, 2015).

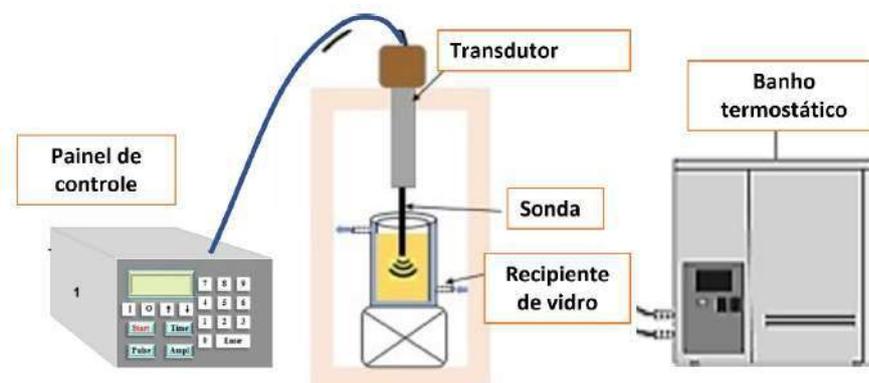


Figura 3 Representação esquemática de um equipamento de extração assistida por ultrassom (AZMIR *et al.*, 2013).

Extração assistida por micro-ondas (EAM): A EAM atraiu atenção significativa para pesquisas em várias áreas, especialmente para plantas medicinais. Apresenta custo de capital moderado, mecanismo de aquecimento especial e sua boa eficácia sob condições atmosféricas. Micro-ondas são ondas eletromagnéticas (EM) não ionizantes localizadas entre a faixa de frequência de rádio na frequência mais baixa e infravermelho na frequência mais alta no espectro eletromagnético dentro da faixa de frequência de 300 MHz a 300 GHz. Nessa técnica de extração, a energia de micro-ondas é entregue por meio de interações de componentes polares para gerar calor por conversões de energias eletromagnéticas em térmicas (PIMENTEL-MORAL *et al.*, 2018).

O EAM pode ser classificado em “sistema fechado” e “sistema aberto” com base na operação acima e abaixo da pressão atmosférica, respectivamente. A representação esquemática’ desses dois tipos de sistemas é apresentada na Figura 4.

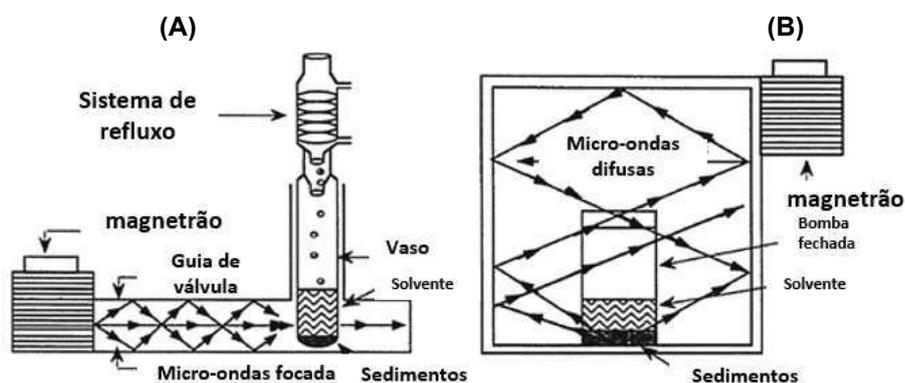


Figura 4 Sistema de micro-ondas do tipo aberto e (B) sistema de micro-ondas do tipo fechado (CHAN *et al.*, 2011).

Extração por fluido supercrítico (EFS): a região supercrítica de fluidos é alcançada em condições bem definidas: pressão crítica e temperatura, apresentando como principais características: baixa viscosidade, alta difusividade e densidade próxima à dos líquidos. O dióxido de carbono é geralmente o solvente mais usado para a extração devido às seguintes vantagens: (i) ponto crítico é facilmente alcançado (baixa pressão crítica (72,9 atm) e temperatura (31,2°C); (ii) não agressivo para moléculas sensíveis ao calor que compõem o material vegetal (HERRERO; CIFUENTES; IBÁÑEZ, 2006); (iii) é quimicamente inerte e não tóxico; (iv) não inflamável; (v) disponível em alta pureza a um custo relativamente baixo; (vi) fácil eliminação de seus vestígios do extrato obtido (POURMORTAZAVI; HAJIMIRSADEGHI, 2007); e (vii) sua polaridade semelhante ao pentano, o que o torna adequado para a extração de compostos lipofílicos. O CO₂ atinge o estado supercrítico por meio da alta compressão e aquecimento; ao entrar em contato com o extrato vegetal, a matéria volátil é carregada, de forma que se segue por uma etapa de depressão: o extrato é encaminhado para um ou mais separadores, em que o CO₂ é gradualmente descomprimido (perdendo, assim, o seu poder

solvente) para separar o extrato obtido a partir do fluido. Pode ser seguido por uma etapa de recuperação do solvente (Figura 5).



Figura 5 Representação esquemática do processo de extração com fluido supercrítico (PEREIRA *et al.*, 2017).

A extração é a principal etapa de obtenção de compostos com atividade bioativa, a exemplo dos polifenóis. Nos últimos anos, técnicas de extração emergentes são empregadas com sucesso, reduzido tempo e o uso de solventes orgânicos, bem como, principalmente, oferecem aumento à eficiência e pureza de extração dos compostos. Um menor impacto ambiental pode ser obtido em comparação com métodos de extração convencionais (SAINI; KEUM, 2018). Assim, para que se tenha sucesso durante o aproveitamento da matéria-prima, a etapa de extração e método escolhido é muito importante para se obter um subproduto de alta qualidade.

3.7. Referências

- AGUTTER, P. S.; MALONE, P. C.; WHEATLEY, D. N. Diffusion theory in biology: A relic of mechanistic materialism. **Journal of the History of Biology**, v. 33, n. 1, p. 71-111, 2000.
- ASBAHANI, A. EL; MILADI, K.; BADRI, W.; et al. Essential oils: From extraction to encapsulation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 483, n. 1 2015.
- ACAR, C.; DICER, I.; MUJUMDAR, A. A comprehensive review of recent advances in renewable-based drying technologies for a sustainable future. **Drying Technology**, v. 40, n. 6, p. 1029-1050, 2022.
- AZMIR, J.; ZAIDUL, I. S. M.; RAHMAN, M. M.; et al. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 426–436, 2013.
- BALA, B. K. **Drying and Storage of Cereal Grains**. 1º Ed., Chichester, West Sussex, 335 p. 2016.
- BECHLIN, T. R.; GRANELLA, S. J.; CHRIST, D.; COELHO, S. R. M.; PAZ, C. H. DE O. Effects of ozone application and hot-air drying on orange peel: moisture diffusion, oil yield, and antioxidant activity. **Food and Bioproducts Processing**, v. 123, p. 80–89, 2020.
- BOUSBIA, N.; VIAN, M. A.; FERHAT, M. A.; MEKLATI, B. Y.; CHEMAT, F. A new process for extraction of essential oil from Citrus peels: Microwave hydrodiffusion and gravity. **Journal of Food Engineering**, 2009.
- BOZKIR, H.; RAYMAN ERGÜN, A.; SERDAR, E.; METIN, G.; BAYSAL, T. Influence of ultrasound and osmotic dehydration pretreatments on drying and quality properties of persimmon fruit. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 54, 2019.
- BOZKIR, H.; RAYMAN ERGÜN, A.; TEKGÜL, Y.; BAYSAL, T. Ultrasound as pretreatment for drying garlic slices in microwave and convective dryer. **Food Science and Biotechnology**, v. 28, n. 2, 2019.
- BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. Drying cereal grains. 2o ed. Westport, CT: AVI Pub. Co, 1974.
- CARVALHO, G. R.; MONTEIRO, R. L.; LAURINDO, J. B.; AUGUSTO, P. E. D. Microwave and microwave-vacuum drying as alternatives to convective drying in barley malt processing. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 73, p. 102770, 2021. Elsevier.
- CHAKRAVERTY, A.; PAUL SINGH, R. **Postharvest technology and food process engineering**. CRC Press, 2016.
- CHAN, C. H.; YUSOFF, R.; NGOH, G. C.; KUNG, F. W. L. Microwave-assisted extractions of active ingredients from plants. **Journal of Chromatography A**, 2011.
- CHANDRA, P.K. AND SINGH, R.P. Applied Numerical Methods for Food and Agricultural Engineers. pp. 163–167. CRC Press, Boca Raton, FL, 1995
- CHEMAT, F.; ZILL-E-HUMA; KHAN, M. K. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. **Ultrasonics Sonochemistry**. **Anais.** , 2011.
- CHEN, X. D. Moisture diffusivity in food and biological materials. **Drying Technology**, v. 25,

n. 7–8, p. 1203–1213, 2007.

CHO, J. S.; LEE, H. J.; PARK, J. H.; et al. Image analysis to evaluate the browning degree of banana (*Musa spp.*) peel. **Food Chemistry**, v. 194, p. 1028–1033, 2016. Elsevier.

CUNHA, R. M. C. DA; BRANDÃO, S. C. R.; DE MEDEIROS, R. A. B.; et al. Effect of ethanol pretreatment on melon convective drying. **Food Chemistry**, v. 333, p. 127502, 2020.

DANIELLS, J. W. Bananas and Plantains. **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition**. p.372–378, 2003. Academic Press.

DONSÌ, F.; FERRARI, G.; PATARO, G. Applications of pulsed electric field treatments for the enhancement of mass transfer from vegetable tissue. **Food Engineering Reviews**, v. 2, n. 2, p. 109–130, 2010.

EL-KHISHIN, D. A.; BELATUS, E. L.; EL-HAMID, A. A.; RADWAN, K. H. Molecular characterization of banana cultivars (*Musa Spp.*) from Egypt using AFLP. **Res J Agri Biol Sci**, v. 5, n. 3, p. 272–279, 2009.

ERBAY, Z.; ICIER, F. A review of thin layer drying of foods: Theory, modeling, and experimental results. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 50, n. 5, p. 441–464, 2010.

GALAZ, P.; VALDENEGRO, M.; RAMÍREZ, C.; et al. Effect of drum drying temperature on drying kinetic and polyphenol contents in pomegranate peel. **Journal of Food Engineering**, v. 208, p. 19–27, 2017.

GÓMEZ, B.; MUNEKATA, P. E. S.; GAVAHIAN, M.; et al. Application of pulsed electric fields in meat and fish processing industries: An overview. **Food Research International**, 2019.

HAPPI EMAGA, T.; ANDRIANAIVO, R. H.; WATHELET, B.; TCHANGO, J. T.; PAQUOT, M. Effects of the stage of maturation and varieties on the chemical composition of banana and plantain peels. **Food Chemistry**, v. 103, n. 2, p. 590–600, 2007. Elsevier.

HERRERO, M.; CIFUENTES, A.; IBÁÑEZ, E. Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae - A review. **Food Chemistry**, 2006.

ISRAELI, Y.; LAHAV, E. Banana. **Encyclopedia of Applied Plant Sciences**. Academic Press, v. 3, p.363–381, 2016.

JARAHIZADEH, H.; TAGHIAN DINANI, S. Influence of applied time and power of ultrasonic pretreatment on convective drying of potato slices. **Food Science and Biotechnology**, v. 28, n. 2, 2019.

KUDRA, T.; MUJUMDAR, A. S. *Advanced Drying Technologies*. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.

KUMAR, P. S.; NAMBI, E.; SHIVA, K. N.; et al. Thin layer drying kinetics of Banana var. Monthan (ABB): Influence of convective drying on nutritional quality, microstructure, thermal properties, color, and sensory characteristics. **Journal of Food Process Engineering**, v. 42, n. 4, p. e13020, 2019.

LI, X.; LI, J.; WANG, R.; et al. Combined effects of pulsed electric field and ultrasound pretreatments on mass transfer and quality of mushrooms. **LWT**, v. 150, p. 112008, 2021. Academic Press.

LLAVATA, B.; GARCÍA-PÉREZ, J. V.; SIMAL, S.; CÁRCEL, J. A. Innovative pre-treatments to enhance food drying: a current review. **Current Opinion in Food Science**, 2020.

MIDILLI, A., KUCUK, H., AND YAPAR, Z. A new model for single-layer drying. **Drying Technology**. 20:1503–1513, 2002.

MIERZWA, D.; KOWALSKI, S. J.; KROEHNKE, J. Hybrid drying of carrot preliminary processed with ultrasonically assisted osmotic dehydration. **Food Technology and Biotechnology**, v. 55, n. 2, 2017.

MOENS, L. G.; HUANG, W.; VAN LOEY, A. M.; HENDRICKX, M. E. G. Effect of pulsed electric field and mild thermal processing on texture-related pectin properties to better understand carrot (*Daucus carota*) texture changes during subsequent cooking. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 70, 2021.

MOENS, L. G.; VAN WAMBEKE, J.; DE LAET, E.; et al. Effect of postharvest storage on potato (*Solanum tuberosum* L.) texture after pulsed electric field and thermal treatments. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 74, p. 102826, 2021.

MOHAPATRA, D.; MISHRA, S.; SINGH, C. B.; JAYAS, D. S. Post-harvest Processing of Banana: Opportunities and Challenges. **Food and Bioprocess Technology** 2010 4:3, v. 4, n. 3, p. 327–339, 2010.

MOHAPATRA, D.; MISHRA, S.; SUTAR, N. Banana and its by-product utilisation: an overview. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 69, p. 323–329, 2010.

MUJUMDAR, A. S. Innovation in drying. *Drying Technology*, v. 14, n. 6, p. 1459–1475, 1996.

PAGE, G.E. Factors influencing the maximum rate of air drying shelled corn in thin-layers. **M.S.Thesis, Purdue University**, West Lafayette, IndianA, 1949.

PASSO TSAMO, C. V.; HERENT, M. F.; TOMEKPE, K.; et al. Phenolic profiling in the pulp and peel of nine plantain cultivars (*Musa* sp.). **Food Chemistry**, v. 167, p. 197–204, 2015. Elsevier.

PEREIRA, A.; MARASCHIN, M. Banana (*Musa* spp) from peel to pulp: Ethnopharmacology, source of bioactive compounds and its relevance for human health. **Journal of Ethnopharmacology**, 3. fev. 2015.

PEREIRA, R. G.; NAKAMURA, R. N.; RODRIGUES, M. V. N.; et al. Supercritical fluid extraction of phyllanthin and niranthin from *Phyllanthus amarus* Schum. & Thonn. **Journal of Supercritical Fluids**, 2017.

PIMENTEL-MORAL, S.; BORRÁS-LINARES, I.; LOZANO-SÁNCHEZ, J.; et al. Microwave-assisted extraction for *Hibiscus sabdariffa* bioactive compounds. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 156, 2018.

POURMORTAZAVI, S. M.; HAJMIRSADEGHI, S. S. Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis. **Journal of Chromatography A**, 2007.

RAHMAN, M. S. Food Preservation: An Overview. **Handbook of Food Preservation**. 3^a Ed. p.7–18, CRC Press, Boca Raton, FL, 1071 p. 2020.

ROBINSON, J. C.; GALÁN SAÚCO, V. Taxonomic classification, cultivars and breeding. **Bananas and plantains**. p.21–49, CABI, 2010.

ROJAS, M. L.; AUGUSTO, P. E. D. Ethanol pre-treatment improves vegetable drying and

rehydration: Kinetics, mechanisms and impact on viscoelastic properties. **Journal of Food Engineering**, v. 233, p. 17–27, 2018. Elsevier.

ROJAS, M. L.; AUGUSTO, P. E. D.; CÁRCEL, J. A. Ethanol pre-treatment to ultrasound-assisted convective drying of apple. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 61, p. 102328, 2020.

ROJAS, M. L.; AUGUSTO, P. E. D.; CÁRCEL, J. A. Combining ethanol pre-treatment and ultrasound-assisted drying to enhance apple chips by fortification with black carrot anthocyanin. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 101, n. 5, p. 2078–2089, 2021.

ROJAS, M. L.; GOMES, B. DE O.; CARVALHO, G. R. Convective drying of cambuci, a native fruit from the Brazilian Atlantic Forest: Effect of pretreatments with ethanol and freezing. **Journal of Food Process Engineering**, v. 44, n. 10, e13822, 2021.

ROJAS, M. L.; SILVEIRA, I.; AUGUSTO, P. E. D. Ultrasound and ethanol pre-treatments to improve convective drying: Drying, rehydration and carotenoid content of pumpkin. **Food and Bioproducts Processing**, v. 119, p. 20-30, 2020.

ROMANIK, G.; GILGENAST, E.; PRZYJAZNY, A.; KAMIŃSKI, M. Techniques of preparing plant material for chromatographic separation and analysis. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, 2007.

RYBAK, K.; SAMBORSKA, K.; JEDLIŃSKA, A.; et al. The impact of pulsed electric field pretreatment of bell pepper on the selected properties of spray dried juice. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 65, p. 102446, 2020.

SAINI, R. K.; KEUM, Y. S. Carotenoid extraction methods: A review of recent developments. **Food Chemistry**, v. 240, p. 90-103, 2018.

SHI, J.; LE MAGUER, M. Osmotic dehydration of foods: Mass transfer and modeling aspects. **Food Reviews International**, v. 18, n. 4, 2002.

SIMPSON, R.; JAQUES, A.; NUÑEZ, H.; RAMIREZ, C.; ALMONACID, A. Fractional Calculus as a Mathematical Tool to Improve the Modeling of Mass Transfer Phenomena in Food Processing. **Food Engineering Reviews**, v. 5, p. 45–55, 2013.

SIMPSON, R.; RAMÍREZ, C.; BIRCHMEIER, V.; et al. Diffusion mechanisms during the osmotic dehydration of Granny Smith apples subjected to a moderate electric field. **Journal of Food Engineering**, v. 166, p. 204–211, 2015.

SIMPSON, R.; RAMÍREZ, C.; NUÑEZ, H.; JAQUES, A.; ALMONACID, S. Understanding the success of Page's model and related empirical equations in fitting experimental data of diffusion phenomena in food matrices. **Trends in Food Science & Technology**, v. 62, p. 194–201, 2017.

SOORIANATHASUNDARAM, K.; NARAYANA, C. K.; PALIYATH, G. Bananas and Plantains. In: B. Caballero; P. Finglas; F. Toldrá (Orgs.); **Encyclopedia of Food and Health**. 1st ed, p.4006, Waltham, Massachusetts: Academic Press, 2016.

THOMPSON, T.L., PEART, P.M., AND FOSTER, G.H. Mathematical simulation of corn drying: A new model. **Trans. ASAE**. 11:582–586, 1968.

VU, H. T.; SCARLETT, C. J.; VUONG, Q. V. Phenolic compounds within banana peel and their potential uses: A review. **Journal of Functional Foods**, 1. jan. 2018. Elsevier.

WANG, C.Y., AND SINGH, R.P. A single layer drying equation for rough rice. **ASAE Paper** No. 3001, 1978.

WELTI-CHANES, J.; VERGARA-BALDERAS, F.; BERMÚDEZ-AGUIRRE, D. Transport phenomena in food engineering: basic concepts and advances. **Journal of Food Engineering**, v. 67, n. 1–2, p. 113–128, 2005.

Artigos

4. Artigo 1 Secagem convectiva de fatias de bananas pré-tratadas com etanol e ultrassom*

Resumo: Novos pré-tratamentos de secagem desempenham um papel essencial na preservação dos alimentos e na redução do consumo energético de secagem. Assim, o objetivo deste estudo foi investigar o efeito dos pré-tratamentos de secagem com etanol (ET) e ultrassom (US) sobre a cinética de secagem e difusão de umidade por abordagem de tempo fracionário (difusão anômala), bem como avaliar as características físicas, compostos bioativos e atividade antioxidante de fatias de bananas. Os resultados mostraram que o modelo de Page analisou a abordagem anômala para técnicas emergentes de secagem com boa qualidade de ajuste. A abordagem da difusividade anômala descreveu bem os dados experimentais e forneceu uma nova visão sobre o processo de secagem e da estrutura das fatias de banana. A nova abordagem também demonstrou que os pré-tratamentos impulsionaram a secagem convectiva, reduzindo o tempo de secagem em até 31% e economizaram energia em até 19%. Os resultados analíticos mostraram que as fatias de banana pré-tratadas com ET+US apresentaram maior preservação de compostos fenólicos e atividade antioxidante, bem como cor atrativa e alto encolhimento. As descobertas, portanto, podem ajudar no processamento em larga escala de fatias de banana secas de boa qualidade.

Palavras-chave: Modelo de Page. Segunda Lei de Fick. Difusão de umidade anômala. Cinética de secagem. Compostos bioativos.

4.1. Introdução

A cultura da banana é essencialmente feita por pequenos agricultores que normalmente dependem da mão de obra familiar; nesse sentido, a venda das frutas é responsável por sua renda mensal principal. Assim, a cultura é essencial para milhões de famílias, principalmente em vários países da Ásia, América e África Oriental. A Índia é o maior produtor global, com mais de 30 milhões de toneladas, respondendo por 26% da produção mundial; China, Indonésia, Brasil, Equador e Filipinas são os próximos, com 32,8% (FAO, 2021).

As bananas são ricas em fibras, antioxidantes e nutrientes essenciais, especialmente potássio. Eles são consumidos principalmente na forma fresca de várias maneiras; no entanto, a produção de chips ajuda a reduzir as perdas pós-estupro devido à sua alta perecibilidade. A desidratação é um dos métodos de processamento mais utilizados para preservar produtos frescos e manter sua qualidade nutricional (HASAN *et al.*, 2019). Durante a secagem, vários processos são simultaneamente envolvidos, como mudanças termofísicas, químicas e enzimáticas. A magnitude desses processos depende das características higroscópicas e biológicas da matéria-prima. O movimento capilar e a difusão do vapor de água referem-se diretamente às condições de secagem empregadas, particularmente, temperatura e atividade de água. Assim, o processo de secagem pode ser estudado por meio de modelos matemáticos

pré-estabelecidos, representados pela cinética de secagem de camada fina, alguns derivados da Segunda Lei de Fick e do Modelo Crank. De acordo com Simpson *et al.* (2015), o modelo fenomenológico da Crank adapta melhor as condições iniciais e as condições de contorno em diferentes geometrias para a difusão Fickeana.

No entanto, devido às características complexas intrínsecas do material vegetal, bem como das bananas, as suposições da Segunda Lei de Fick não podem ser inteiramente aplicadas (ERBAY; ICIER, 2010), por exemplo, mudanças na microestrutura dos alimentos. Essas alterações estruturais também estão presentes na secagem convectiva e podem ser mais ou menos significativas, dependendo do pré-tratamento utilizado. No que diz respeito aos pré-tratamentos de etanol e ultrassom, mostraram ser muito promissores em ajudar a impulsionar o processo de secagem. Por exemplo, Cunha *et al.* (2020) relataram uma redução de tempo de secagem de 20 a 41% para fatias de melão pré-tratadas em solução de etanol de 50-100%, mostrando que a concentração de etanol afeta diretamente o processo de desidratação. Rojas *et al.* (2020) também relataram que as amostras de abóbora tratadas com etanol e ultrassom secaram mais rápido que as amostras de controle, reduzindo o tempo de secagem em 59% e o consumo de energia em 44% para alcançar o mesmo teor de umidade. O álcool é um solvente verde e não deixa resíduos contaminantes nos alimentos após a secagem; além de propriedades higienizadoras, ele tem potencial volátil, o que pode melhorar significativamente o processo de secagem e, portanto, a qualidade do produto.

A difusão anômala pela modelagem de tempo fracionado é uma ferramenta inovadora comprovada para ajudar a descrever a cinética de secagem dos alimentos, pois considera mudanças na estrutura e porosidade (SIMPSON *et al.*, 2013). Os resultados evidenciados por ela, até então, são promissores para o campo do processamento de alimentos, como demonstrado na secagem de casca de romã por secador de tambor (GALAZ *et al.*, 2017), na secagem de fatias de maçã (RAMÍREZ *et al.*, 2017), na secagem por refração de fatias de maçã (RAJORIYA *et al.*, 2019) e na secagem convectiva de cascas de laranja pré-tratadas com ozônio (BECHLIN *et al.*, 2020). O cálculo fracionado representa os fenômenos da difusão anômala real (SIMPSON *et al.*, 2013), indicando que a difusão que ocorre durante a secagem pode seguir um mecanismo superdifusivo, que as bases Fickeanas não podem descrever suficientemente bem.

Portanto, esta pesquisa tem como objetivo determinar os mecanismos de difusão na secagem convectiva de fatias de banana pré-tratadas com etanol e ultrassom pela aplicação de formulação de difusão anômala, utilizando a ferramenta de cálculo fracionário. O estudo avaliou, ainda, o efeito dos pré-tratamentos na estimativa do consumo energético, encolhimento, teor de polifenóis, atividade antioxidante e mudança de cor do produto.

4.2. Materiais e métodos

4.2.1. Matéria-prima

Bananas frescas, da variedade Nanica, foram adquiridas de um mercado local em Cascavel, Brasil, em março de 2021. Para determinar o teor inicial de umidade do produto, três amostras de 40 g de polpa de banana foram submetidas à temperatura de 103°C por 72 h em uma estufa de ventilação forçada de ar. Como resultado, o teor inicial de umidade das amostras foi de 75,15±0,52%, base úmida (bu).

As bananas foram descascadas e fatiadas usando um cortador (Mandochef Tupperware, Rio de Janeiro, Brasil). As fatias mediam 0,7 cm de espessura e diâmetro médio de 3,54 cm. Para inibir o escurecimento enzimático, as fatias foram previamente imersas em solução de ácido ascórbico 0,5% e solução de ácido cítrico 1,0% por 15 min, condições obtidas em ensaios de pré-testes; em seguida, foram secadas superficialmente com toalhas de papel absorvente para retirar o excesso de água. Terminada a etapa de preparação das fatias de banana, elas foram submetidas aos pré-tratamentos de ET e US, tendo sido secadas como descrito na etapa experimental.

4.2.2. Etapa experimental

Pré-tratamento de etanol (ET): as fatias de banana foram imersas em 75% (v/v) de solução de etanol em intervalos de tempo de 5 e 10 minutos, totalizando dois tratamentos. A razão amostra/solução foi de 1:3 (p/p), para garantir que não haja alterações na concentração da solução durante o período do processo de imersão. A temperatura da solução de etanol foi mantida constante a 25°C, usando um banho de água circulante controlado por termostato.

Pré-tratamento etanol + ultrassom (ET+US): para esse pré-tratamento, utilizou-se um banho ultrassônico (USC 1400, Unique, Indaiatuba, Brasil) com uma frequência de 40 kHz e potência volumétrica de 45 W L⁻¹. A potência volumétrica foi previamente determinada pelo método calorimétrico (Tiwari, 2015). O reservatório de banho (2 L) foi preenchido com 75% de etanol e as condições experimentais ocorreram como descrito anteriormente no pré-tratamento ET, seguindo a mesma relação amostra/solução (p/p), a fim de obter mais dois tratamentos.

Secagem convectiva: após aplicação dos pré-tratamentos de ET e ET+US, as amostras foram submetidas à secagem convectiva a 55°C e velocidade do ar de 0,5 m s⁻¹ utilizando um secador convectivo forçado de ar quente (TE-394, TECNAL, Piracicaba, Brasil). Amostras de fatias de banana sem pré-tratamento também foram submetidas à secagem

convectiva, obtendo o tratamento de controle. Um desenho esquemático, representando as etapas de processamentos das amostras, está evidenciado a seguir, na Figura 6.

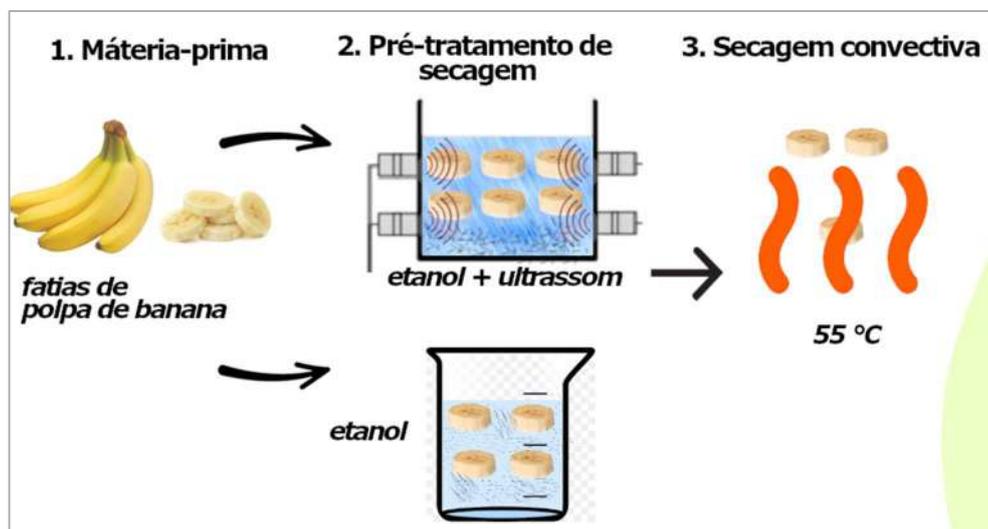


Figura 6 Etapas do processamento de pré-tratamentos e secagem das fatias de bananas

Foram testados, assim, 5 tratamentos (2 ET + 2 ET+US + 1 controle) no total. Cada tratamento foi replicado quatro vezes, obtendo-se 20 unidades experimentais. Foram utilizados aproximadamente 0,15 kg de fatias de bananas para cada repetição, totalizando 3 kg de fatias de polpa bananas.

A perda de massa das fatias de banana, durante o processo de secagem, foi medida periodicamente pelo método gravimétrico até o peso constante, após três medições. A temperatura do ar e a umidade relativa do ar foram monitoradas com um higrômetro auxiliar, durante o processo de secagem, obtendo-se os seguintes valores médios de $24,80 \pm 1,27^{\circ}\text{C}$ e $43,45 \pm 2,62\%$, respectivamente. Os processos de secagem também foram realizados em dias e horários diferentes para evitar a influência das condições climáticas no ar de secagem. Isso significa que cada repetição de cada tratamento foi submetida às mesmas condições ambientais. As condições ambientais só mudaram entre replicações do mesmo tratamento. O tempo de secagem decorreu até que as amostras atingiram o teor de água de equilíbrio quando a massa das amostras foi estabilizada após três pesagens consecutivas.

Após a etapa experimental (pré-tratamento e secagem convectiva), as amostras de fatias de banana foram armazenadas a -5°C até a realização dos ensaios analíticos.

4.2.3. Base teórica da secagem

4.2.3.1. Modelagem e difusão de Fick

Durante a perda de água de um material biológico sob o processo de secagem, a taxa de secagem pode ocorrer de forma constante ou diminuir com o tempo. Em relação ao período de queda da taxa de secagem, o movimento da umidade do interior do material para a superfície ocorre de várias formas, sendo a difusividade molecular a mais pronunciada. Além disso, a difusividade depende da composição do material, porosidade, temperatura, atividade hídrica e teor inicial de umidade.

A Segunda Lei de Fick, para difusão de estado instável, pode ser usada a fim de determinar a razão de umidade para partículas cilíndricas retratada pela Equação 2.1. Para fins de modelagem, as fatias de banana foram consideradas um material isotrópico, cuja geometria pode ser descrita por um cilindro finito de comprimento L e raio R. Portanto, as soluções da equação de difusão para a placa plana (Equação (2.2)), correspondente à dimensão do comprimento) e cilindro infinito (Equação (2.3)), correspondente à dimensão do raio), dado por Crank (1975), com as condições iniciais e de contorno descritas nas Equações (2.1.1) e (2.1.2), foram aplicadas conforme mostrado abaixo.

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \nabla[D_{eff}(\nabla M)] \quad (2.1)$$

$$\begin{cases} t = 0, & \forall r : & M = M_0 \\ t > 0, & r = 0 & \left. \frac{\partial M}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \\ t > 0, & r = R : & M = M_e \end{cases} \quad (2.1.1)$$

$$\begin{cases} t = 0, & \forall z : & M = M_0 \\ t > 0, & r = 0 & \left. \frac{\partial M}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \\ t > 0, & z = L : & M = M_e \end{cases} \quad (2.1.2)$$

$$\bar{\theta}_L = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \text{sen}(\alpha_n L) \exp(-\alpha_n^2 D_{eff} t) \quad (2.2)$$

$$\text{para } \alpha_n = \frac{(2n+1)\pi}{2L} \quad (2.2.1)$$

$$\bar{\theta}_R = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(\gamma_n R)^2} \exp(-\gamma_n^2 \pi^2 D_{eff} t) \quad (2.3)$$

$$\text{para } J_0(\gamma_n R) = 0 \quad (2.3.1)$$

em que:

RU é a razão de umidade (adimensional);

M_t é o teor de umidade em um determinado momento (kg de água kg⁻¹ peso seco);

M_e é teor de umidade de equilíbrio

M_0 é o teor inicial de umidade das fatias de banana (kg de água kg⁻¹ peso seco);

M_e é o valor do teor de umidade de uma amostra totalmente seca que atingiu o equilíbrio a uma respectiva temperatura para cinética de secagem convectiva (kg de água kg⁻¹ peso seco);

D_{eff} é o coeficiente de difusão de umidade eficaz (m² s⁻¹);

J_0 é as raízes da função Bessel;

$\bar{\theta}$ é a umidade adimensional média;

L é metade da espessura das fatias (m);

R é raio médio das fatias; e

t é o tempo de secagem (s).

Assim, a solução para um cilindro finito pode ser obtida pelo produto de Newman entre a solução para a placa plana (Equação (2.2)) e o cilindro infinito (Equação (2.3)), conforme descrito na Equação (2.4).

$$\bar{\theta}_{cilindro\ finito} = \bar{\theta}_L \cdot \bar{\theta}_R \quad (2.4)$$

4.2.3.2. Difusão anômalo por modelagem de tempo fracionado

O modelo anômalo de difusão para uma placa plana (Equação (2.5)) e para um cilindro infinito (Equação (2.6)), utilizando ordens fracionárias temporárias para materiais biológicos porosos, pode representar adequadamente superdifusão ($n > 1$) ou difusão lenta ($n < 1$) (SIMPSON *et al.*, 2015).

$$\bar{\theta}_L = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \text{sen}(\alpha_n L) \exp(-\alpha_n^2 D_{eff} t^n) \quad (2.5)$$

$$\bar{\theta}_R = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(\gamma_n R)^2} \exp(-\gamma_n^2 \pi^2 D_{eff} t^n) \quad (2.6)$$

A solução anômala retorna à solução do cilindro finito (Equação 2.4), que também é obtida pelo produto de Newman entre a solução anômala para a placa plana (Equação 2.5) e o cilindro infinito (Equação (2.6)). Vale ressaltar que, se os modelos anômalos admitem $n = 1$, ele retorna às Equações (2.2) (2.3) da difusão de umidade da Lei de Fick. Observe-se que o

coeficiente de difusão efetivo D_{eff} tem a dimensão $\text{m}^2 \text{s}^{-n}$. No presente estudo, foram considerados 10 termos da série para Equações (2.2), (2.3), (2.5) e (2.6). Esses modelos estão associados a longos tempos de secagem e também foram utilizados em estudos anteriores (GALAZ *et al.*, 2017; RAJORIYA *et al.*, 2019; RAMÍREZ *et al.*, 2017).

4.2.4. Modelagem matemática

O modelo de Page (Equação 2.7) foi utilizado para estudar as curvas de secagem das fatias de banana. Em geral, ele tem sido aplicado a longos períodos de secagem com um bom ajuste para dados de secagem, como na secagem de fatias de banana por secador híbrido (CAMELO *et al.*, 2019).

$$RU = k_1 \exp(-k_2 t^n) \quad (2.7)$$

em que:

k_1 é uma constante dependente da geometria material ($k_1 = 0,81$ para uma placa plana);

k_2 é uma constante dependente do D_{eff} e geometria L^2 (s^{-n}); e

n assume o valor 1 para a solução Fickeana ou diferente de 1 para casos anômalos.

As variações nos processos de difusão, durante a secagem, estão relacionadas principalmente à microestrutura alimentar; portanto, apenas um valor de n deve representar todos os processos, independentemente da temperatura de secagem (n constante), enquanto k_2 deve aumentar com a temperatura. Assim, é possível ajustar os dados de secagem e procurar um valor único de n e k_2 (SIMPSON *et al.*, 2015).

As diferenças entre as previsões do modelo e as medições experimentais foram calculadas utilizando-se a soma residual de quadrados (RSS) e o coeficiente de correlação (R^2).

4.2.5. Estimativa do tempo de secagem

O tempo de secagem necessário para atingir o teor de umidade de 20% (bu) das fatias de banana foi determinado pela equação de Page, com a variável tempo de secagem (t) isolada na equação. A redução do tempo de secagem foi, então, calculada para cada tratamento usando como referência o tempo de secagem obtido das amostras de controle.

4.2.6. Estimativa do consumo de energia

Uma estimativa do consumo total de energia (CE) foi calculada utilizando 50 g do produto fresco a partir da Equação 2.8, que representa o consumo de energia durante o pré-

tratamento de ultrassom (E_{us}) e a secagem convectiva (E_{sc}), como mostrado por Onwude *et al.* (2019) e Rojas *et al.* (2020).

$$CE = E_{us} + E_{sc} = \frac{(W V t_u) + (A v \rho_a C p_a \Delta T t_s)}{m_p} \quad (2.8)$$

Em que:

A é a área transversal de secagem (m^2);

v é a velocidade do ar ($m s^{-1}$);

ρ_a é a massa específica do ar ambiente;

Cp_a é a capacidade de calor específica do ar ambiente ($J kg^{-1} K^{-1}$) à temperatura de $25^\circ C$;

ΔT é a diferença de temperatura entre o ar ambiente e o ar de secagem;

t_s é o tempo de secagem necessário para as amostras atingirem uma umidade de 20% bu;

m_p é a massa do produto fresco;

W é o poder volumétrico do banho US ($W L^{-1}$);

V é o volume de água (L) usado no banho US; e

t_u é o tempo (s) de pré-tratamento de US.

4.2.7. Encolhimento

O encolhimento do diâmetro (ED) e o encolhimento da espessura (EE), após a secagem, foram definidos como a porcentagem de redução do diâmetro e da espessura da amostra seca em relação às medidas das amostras frescas. Foram utilizadas 15 fatias de banana para determinar o encolhimento de cada tratamento.

4.2.8. Ensaio analítico

4.2.8.1. Obtenção de extratos

Amostras de fatias de banana trituradas foram peneiradas para obter um pó de 18 mesh. Foram utilizados, para cada ensaio, 2 g de produto moído. Em seguida, adicionou-se, em um erlenmeyer de 250 ml, a amostra de 2 g e uma solução aquosa de 20 mL, composta de metanol, água destilada e acetona (30/30/10, v/v), agitadas por 30 minutos à temperatura ambiente. Logo após a agitação, a mistura foi transferida para um tubo de falcon de 50 ml, tendo sido centrifugada utilizando uma centrífuga com refrigeração (6000R, CIENTEC, Belo Horizonte, Brasil) a 6.000 rpm e $5^\circ C$ por 10 min. O sobrenadante foi coletado e armazenado a $-10^\circ C$ para análise. A concentração dos extratos/sobrenadante era de $0,1 g ml^{-1}$ ou $100 mg ml^{-1}$.

4.2.8.2. Atividade antioxidante

A atividade antioxidante (AA) foi avaliada pelos ensaios de DPPH e de redução férrica do poder antioxidante (FRAP). O ensaio de DPPH foi realizado de acordo com o método relatado por Müller *et al.* (2011), utilizando extratos de fatias de banana em uma concentração de 2,0–20,0 mg ml⁻¹. Os resultados foram expressos como µg de ácido gálico equivalente (GAE) por g de amostra em massa seca (µgGAE g⁻¹). O ensaio de FRAP foi realizado como descrito por Müller *et al.* (2011), para uma concentração de extrato de 10,0 mg ml⁻¹. O valor FRAP foi expresso como µmol de sulfato ferroso equivalente (Fe(II.)SE) por g de amostra em massa seca (µmolFe(II.)SE g⁻¹). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.2.8.3. Compostos fenólicos totais

O reagente Folin-Ciocalteu foi utilizado para determinar compostos fenólicos totais (TPC), de acordo com Wang *et al.* (2009). Os extratos das fatias de banana foram dissolvidos em metanol para obter uma concentração de 10,0 mg mL⁻¹. A curva padrão foi preparada com ácido gálico em concentrações de 10–100 µg mL⁻¹. Os valores de absorção foram medidos em um espectrofotômetro (modelo Femto-700 Plus, São Paulo-SP, Brasil), a 760 nm, e os resultados foram expressos em µg de ácido gálico equivalente (GAE) por g de amostra em massa seca (µgGAE g⁻¹).

4.2.8.4. Mudança de cor

A cor das fatias de banana foi medida utilizando um colorímetro digital (Konica Minolta, modelo CR 410, Osaka, Japão) com abertura de 50 mm. As leituras amostrais foram realizadas com três repetições, obtendo valores médios para L* (luminosidade, variando da coloração preta (L = 0) na base do eixo vertical da escala tridimensional, até branca (L = 100) no topo do mesmo eixo), a* (vermelho para valores positivos e verde para valores negativos), b* (amarelo para valores positivos e azul para valores negativos). A diferença de cor [$\Delta E = \sqrt{(L^* - L^0)^2 + (a^* - a^0)^2 + (b^* - b^0)^2}$] foi calculada a partir dos valores L*, a* e b* das amostras tratadas e L⁰, a⁰ e b⁰ das amostras controle.

4.2.9. Análise estatística

A análise estatística foi realizada por análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 5% (*p*-valor < 0,05). O teste de LSD foi utilizado para avaliar as diferenças

significativas entre as médias dos tratamentos, com 5% de significância. Os dados obtidos foram processados por meio do R-project Software (versão 4.0.5, R Development Core Team, Viena, Áustria).

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Cinética de secagem

As curvas de secagem obtidas para cada tratamento foram modeladas utilizando o modelo de Fick (Figura 7A) e o modelo de Page, para casos anômalos (Figura 7B). A mesma temperatura do ar de secagem (55°C) e velocidade (1,2 m s⁻¹) foram utilizadas em todos os tratamentos. Como as bananas frescas têm um alto teor de água inicial são necessários longos tempos de secagem para atingir o teor de água de equilíbrio (~11%–14%, bu). Assim, para as amostras de banana, submetidas a diferentes pré-tratamentos de secagem, atingirem, por exemplo, 20,0% de teor de água, foram necessários 230–335 min (Figura 8). A redução do tempo de secagem das fatias de bananas pré-tratadas com ET, por 10 min, foi de 13,7%, enquanto as submetidas ao ET+US atingiram uma redução de 31%. O poder do ultrassom em causar cavitação nos tecidos do material vegetal é bem conhecido, além de formar microcavidades que ajudam a aumentar a liberação de vapor de água durante a secagem. Sobre o pré-tratamento de etanol, a fração formada por etanol/água e presente na zona mais superficial das fatias de banana pode influenciar o fluxo de fluidos durante a secagem. O etanol também reduz a viscosidade do líquido, impulsionando a secagem, especialmente nas fases iniciais do processo. Em outro caso, o gradiente de tensão superficial entre água e etanol favorece uma transferência de massa localizada, conhecida como efeito Marangoni, quando dois líquidos têm diferentes tensões superficiais (ROJAS *et al.*, 2020). O etanol também degrada componentes da parede celular que permitem maior permeabilidade. Assim, durante a secagem, há uma remoção mais rápida do etanol, gerando uma região com maior tensão superficial, o que faz com que a umidade seja intensamente movida até que ocorra um novo equilíbrio de tensões (ROJAS; AUGUSTO, 2018).

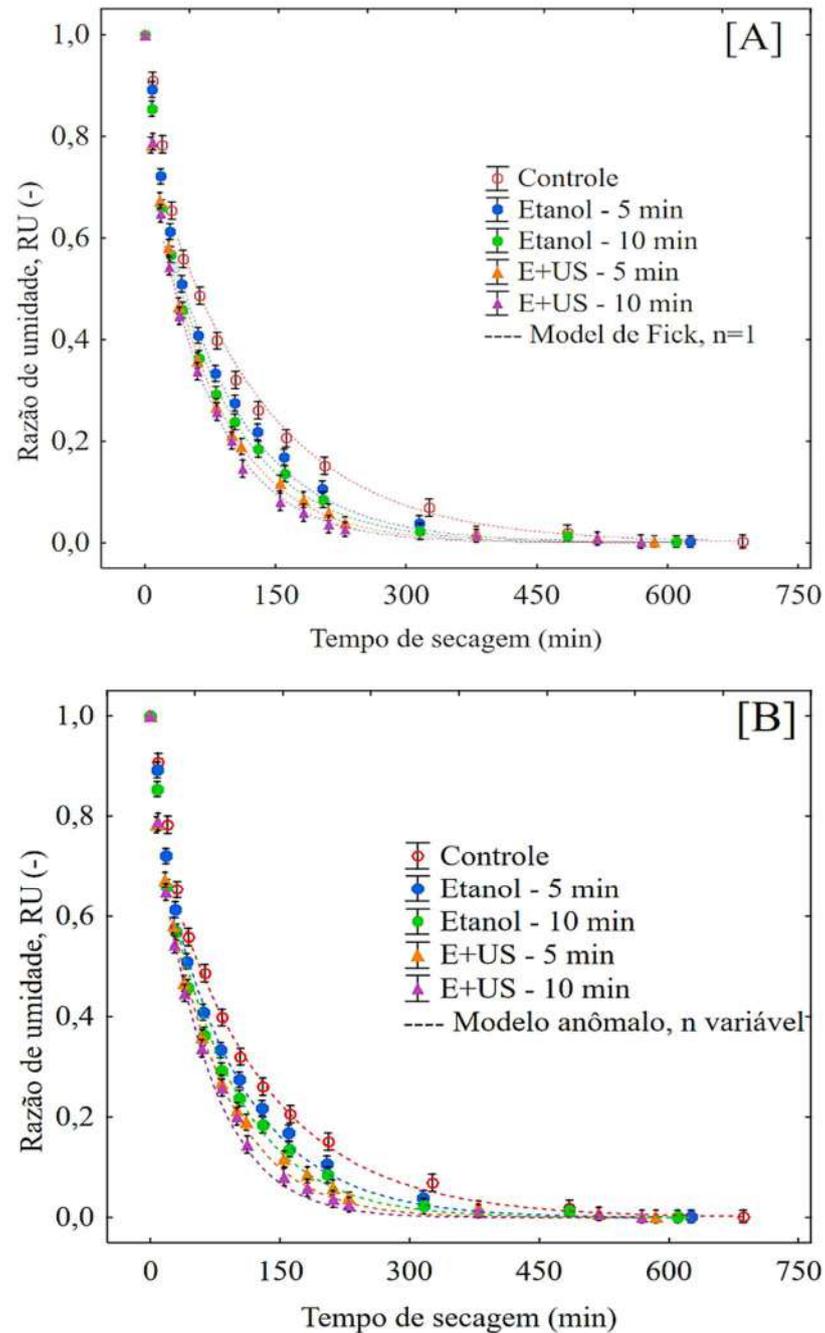


Figura 7 Cinética de secagem de fatias de banana sob diferentes pré-tratamentos de secagem, usando (A) modelo de Segunda Lei de Fick e (B) modelo anômalo com n variável. Os pontos são dados experimentais; as barras verticais são os desvios padrão; e as linhas pontilhadas são os dados previstos ($RU < 0,6$).

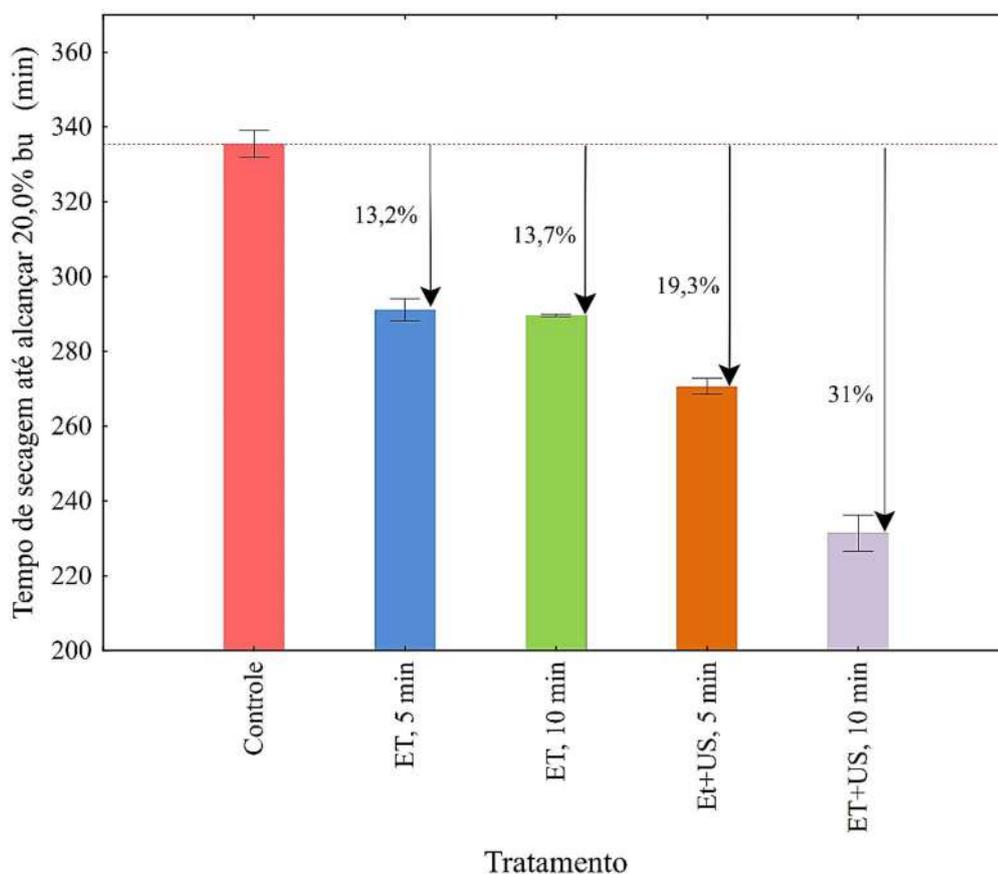


Figura 8 Redução do tempo de secagem para cada pré-tratamento de secagem de fatias de banana até atingir um teor de água de 20,0% bu.

Os pré-tratamentos de secagem, ET e ET+US, afetaram o processo de secagem convectiva de diferentes maneiras. As constantes do modelo, ajustadas para os dois casos, k_2 (constante dependente da geometria e L^2) e n (relacionadas à difusão de umidade), são retratadas na Tabela 2, bem como os parâmetros estatísticos escolhidos para avaliar o ajuste dos modelos. A primeira solução corresponde ao modelo de Segunda Lei de Fick para uma placa cilíndrica infinita e longos tempos de secagem (Figura 7A), para $k_1 \sim 0,81 (8/\pi^2)$ e $n=1$. Os resultados mostram que o k_2 aumentou de $80,05 \pm 1,04 \times 10^{-4}$ (amostras de controle) para $143,23 \pm 5,32 \times 10^{-4}$ (ET+US por 10 min). Houve também ajustes adequados dos dados experimentais ao modelo de Fick com valores de $R^2 > 0,97$ e $RSS < 6,17 \times 10^{-2}$.

Tabela 2 Valores dos coeficientes obtidos pela modelagem das curvas de secagem das fatias de banana pré-tratadas com etanol e ultrassom e seus respectivos parâmetros estatísticos

Tratamento	Modelo de Fick, $n=1$			Solução anômala, n variável			
	$k_2 \times 10^{-4}$	R^2	RSS $\times 10^{-2}$	$k_2 \times 10^{-4}$	n	R^2	RSS $\times 10^{-2}$
Controle	$80,05 \pm 1,04$	0,970	5,94	$80,07 \pm 5,44$	$0,96 \pm 0,05$	0,989	4,56
ET; 5 min	$108,18 \pm 5,87$	0,971	5,83	$100,79 \pm 9,53$	$1,02 \pm 0,06$	0,985	5,05
ET; 10 min	$118,17 \pm 7,52$	0,978	6,17	$98,34 \pm 5,54$	$1,07 \pm 0,03$	0,988	5,84
ET+US; 5 min	$130,12 \pm 4,38$	0,983	4,63	$105,44 \pm 1,17$	$1,12 \pm 0,04$	0,988	4,88
ET+US; 10 min	$143,23 \pm 5,32$	0,983	4,46	$104,37 \pm 3,02$	$1,18 \pm 0,06$	0,991	4,48

O segundo caso envolve $k_1 \sim 0,81$ e n variável, correspondendo à solução de tempo fracionado da difusão anômala para longos tempos de secagem (Figura 7B). Essa solução mostrou valores k_2 entre $80,607 \pm 1,28 \times 10^{-4} \text{ s}^{-n}$ a $105,44 \pm 1,17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-n}$, e menores em relação ao primeiro caso. Além disso, os valores k_2 não seguiram a mesma tendência observada no modelo de Segunda Lei de Fick.

Em relação ao parâmetro n , apresentou um comportamento ascendente no que se refere ao pré-tratamento e tempo de aplicação. O menor valor de n (0,96) foi encontrado para o tratamento de controle (sem etanol e sem ultrassom), enquanto o maior valor de n (1,18) foi obtido para pré-tratamento ET+US por 10 min. Esses resultados podem caracterizar o tratamento controle como processo Fickiano ($n=1$) e os outros tratamentos como anômalos superdifusivos ($n>1$). As diferenças nos mecanismos de difusão estão relacionadas principalmente à microestrutura alimentar (GALAZ *et al.*, 2017), que, nesse caso, pode estar relacionada às microfissuras ocasionadas nas fatias pelo ultrassom.

Matematicamente, ambas as soluções do modelo Page mostraram ajustes adequados aos dados experimentais da secagem convectiva. No entanto, devido ao parâmetro exponencial n para o tempo fracionado, houve melhores ajustes para a solução anômala, ou seja, os valores de R^2 ($>0,98$) foram maiores do que na solução de Fick e os valores de RSS ($<5,84 \times 10^{-2}$) foram inferiores aos encontrados para o modelo de Fick.

Um ponto importante que deve ser enfatizado, a partir desses resultados, é que o parâmetro n não deve ser constante e independente da temperatura, uma vez que n pode estar relacionado às mudanças na microestrutura da matriz alimentar, pois ambos os tratamentos causam alterações nos tecidos vegetais e no fluxo de fluido, como discutido anteriormente. Essa abordagem pode, em parte, explicar a qualidade do ajuste pela equação de Page aos dados de secagem.

4.3.2. Coeficiente de difusão efetivo

As estimativas para o coeficiente de difusão efetivo (D_{eff}) sob os diferentes pré-tratamentos de secagem são mostradas na Tabela 3. Os valores de D_{eff} obtidos para solução Fickeana variaram de $8,89 \times 10^{-8}$ – $13,49 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, e a faixa do D_{eff} para difusão anômala foi de $8,99 \times 10^{-8}$ – $15,25 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Em ambos os casos, os valores de D_{eff} foram maiores quando comparados ao controle; além disso, os valores apresentaram tendência de alta, quando o ultrassom foi aplicado com etanol e quando o tempo de tratamento aumentou de 5 min para 10 min.

Tabela 3 Coeficiente de difusão de umidade efetivo calculado pelo modelo da Segunda Lei de Fick e abordagem de tempo fracionário (solução anômala) sob diferentes pré-tratamentos de secagem.

Pré-tratamento	Difusão Fickeana* $D_{\text{eff}} \times 10^{-8} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	Difusão anômala* $D_{\text{eff}} \times 10^{-8} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$
Controle	$8,89 \pm 0,25$	$8,99 \pm 0,89$
ET; 5 min	$9,16 \pm 0,77$	$10,22 \pm 0,75$
ET; 10 min	$9,59 \pm 0,45$	$11,02 \pm 0,09$
ET+US; 5 min	$10,05 \pm 0,88$	$11,68 \pm 1,18$
ET+US; 10 min	$13,49 \pm 1,45$	$15,25 \pm 1,06$

* $R^2 > 0,98$, $RSS < 5,02 \times 10^{-2}$

O modelo anômalo de difusividade por tempo fracionado fornece uma nova visão de como considerar a estrutura do material alimentar e a difusão superficial induzida pela capilaridade. A abordagem alcançou um bom ajuste ($R^2 > 0,98$) com os dados do experimento e obteve resultados superiores de difusividade da solução de Fick. Os pré-tratamentos de secagem estudados podem facilmente transformar a água ligada (fortemente adsorvida) em água semiligada ou em água livre, aumentar o teor de água livre no material, promover mais transferência de água para a superfície e, portanto, aumentar o coeficiente de difusão de umidade.

Os pré-tratamentos de secagem, em particular, o ultrassom, resultaram em uma grande quantidade de deformação celular por meio da ruptura progressiva, fazendo com que o D_{eff} mudasse drasticamente, o que não ocorreu com o tratamento de controle. Além disso, uma diferença significativa no teor de água pode existir entre o núcleo e a superfície do produto, produzindo uma camada no limite de transporte de umidade. Isso também ocorre para temperaturas acima de 70°C , quando a movimentação de umidade é mais intensa. Essa camada é uma barreira adicional para o transporte de umidade, fazendo com que a água saia do produto apenas através da evaporação interna, como vapor de água. Esse comportamento é frequentemente associado com materiais alimentares amiláceos (KARUNASENA *et al.*, 2015). Assim, os pré-tratamentos de secagem, principalmente o etanol, podem favorecer a formação de vapor de água, ocasionando uma maior difusividade do vapor nessa região, o que ajuda a migração de umidade. A Figura 7 também demonstra uma diferença significativa

na RU entre 0–400 min de secagem; no entanto, ao final da secagem, ambos os tratamentos apresentaram aproximação em RU e, portanto, nos mecanismos difusivos.

4.3.3. Estimativa do consumo de energia

Os resultados apresentados até agora mostraram uma redução no tempo de secagem, sendo que os pré-tratamentos ET e US foram responsáveis por alterações adicionais no processo difusivo e nos coeficientes de difusão de umidade. Esses resultados também são interessantes, pois podem, ainda, impactar o consumo total de energia (CE) do processo, considerando que possibilidades de secagem convectiva para produtos com alta umidade exigem longos tempos de secagem, como ocorreu para as fatias de banana. Assim, a energia total consumida durante o pré-tratamento de ultrassom e secagem (até atingir o teor de umidade de 20%, bu) foi estimada para cada condição e é mostrada na Tabela 4. O CE variou de 2,78 a 3,40 kWh kg⁻¹, com o maior valor para o tratamento de controle e o menor valor para ET+US por 10 min. Em relação ao controle, a energia foi reduzida para 12,3 ± 0,5% (ET) e 19,2 ± 2,5% (ET+US) para os pré-tratamentos estudados. Assim, apesar de ser uma abordagem simplificada para o consumo de energia, é possível demonstrar que ambos os pré-tratamentos podem ser economicamente compensados durante a secagem. No entanto, a redução do consumo de energia não implica necessariamente uma redução do custo total de produção. Os custos operacionais de produção de energia, equipamentos e matérias-primas dependem do contexto socioeconômico de cada região.

Tabela 4 Energia consumida para cada pré-tratamento de secagem convectiva das fatias de banana até atingir um teor de umidade de 20% bu.

Pré-tratamento	Consumo de energia: ultrassom (E_{us}) (kWh kg^{-1})	Energia consumo: Secagem (E_{sc}) (kWh kg^{-1})	Consumo total de energia (CE) (kWh kg^{-1})	Redução do consumo de energia (%)
Controle	-	$3,40 \pm 0,05$	$3,40 \pm 0,05$	-
ET; 5 min	-	$3,02 \pm 0,02$	$3,02 \pm 0,02$	$12,3 \pm 0,5$
ET; 10 min	-	$3,01 \pm 0,05$	$3,01 \pm 0,05$	$12,5 \pm 1,5$
ET+US; 5 min	$0,19 \pm 0,00$	$2,76 \pm 0,03$	$2,95 \pm 0,02$	$14,1 \pm 0,9$
ET+US; 10 min	$0,38 \pm 0,00$	$2,40 \pm 0,08$	$2,78 \pm 0,09$	$19,2 \pm 2,5$

Diferentes estudos relatam uma redução no consumo de energia durante a secagem após o pré-tratamento com etanol e ultrassom. De acordo com Rojas *et al.* (2020), uma redução de 41% no consumo de energia foi alcançada em cubos de abóbora até atingir um teor de umidade de 25%, bu. Santos *et al.* (2021) obtiveram uma redução de 62% no consumo de energia (até um teor de água de 20%, bu) para fatias de cenoura pré-tratadas com etanol e ultrassom por 30 minutos.

4.3.4. Encolhimento

O encolhimento dos produtos alimentícios está comumente associado aos processos físicos, especialmente à desidratação, que afeta a textura e o sabor dos alimentos secos. O encolhimento pode ser afetado por vários fatores, incluindo microestrutura e características materiais, propriedades mecânicas e processamento. A alteração no encolhimento do diâmetro (ED) e no encolhimento da espessura (EE) das fatias de banana, após serem submetidas aos pré-tratamento de secagem, é mostrada na Figura 9.

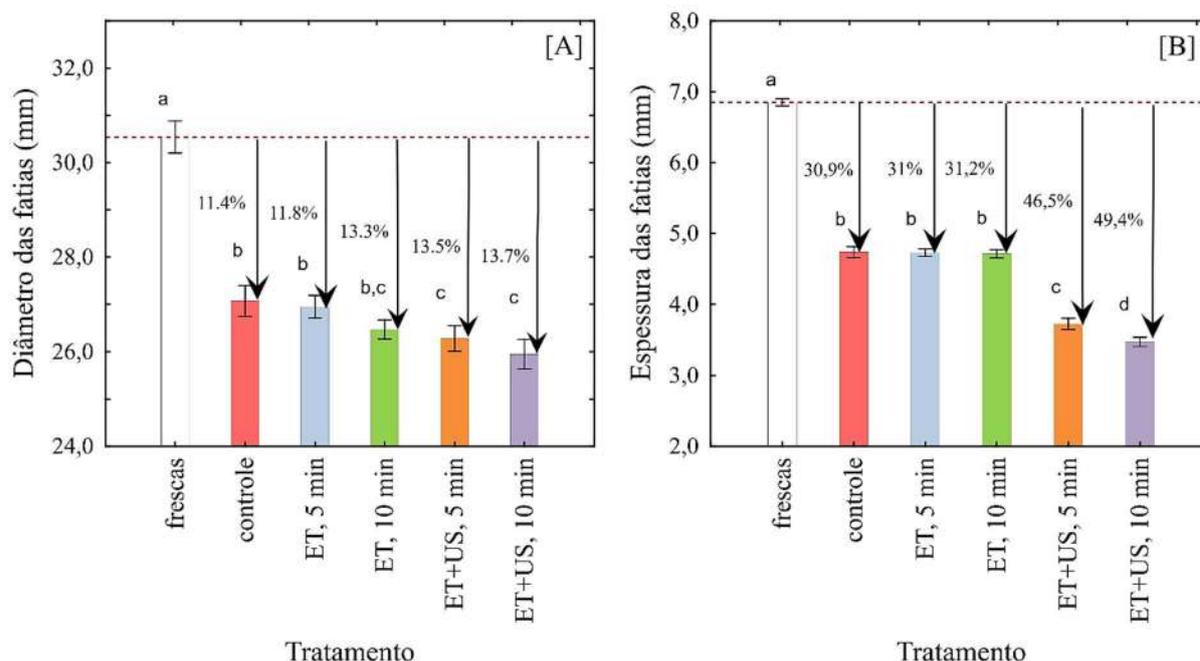


Figura 9 (A) Encolhimento do diâmetro e (B) encolhimento da espessura das fatias de banana pré-tratadas e submetidas à secagem convectiva em relação às fatias frescas. As barras verticais são os desvios padrão obtidos das quatro repetições. Diferentes letras indicam diferenças significativas entre os tratamentos (p -valor $<0,05$).

As fatias de banana tiveram uma mínima redução de diâmetro; os valores de redução de ED variaram entre 11,4%–13,5%, não diferindo das amostras controle (p -valor $<0,05$). No entanto, a EE apresentou resultados mais pronunciados em relação às fatias frescas, quando comparados ao do ED. Embora os valores de EE das amostras pré-tratadas com ET ficaram próximos ao controle, foram significativamente diferentes em relação ao pré-tratamento ET+US (p -valor $<0,05$), o qual obteve o menor valor de espessura. A espessura, nesse caso, foi reduzida em até 49,4%, provavelmente devido ao enfraquecimento dos tecidos que compõem a estrutura das fatias pelo ultrassom.

4.3.5. Atividade antioxidante e conteúdo fenólico

As bananas fornecem recursos nutricionais benéficos à saúde dos consumidores. São fontes de vitaminas, minerais, ácidos orgânicos e flavonoides. Muitos desses compostos têm alta atividade antioxidante e seus níveis geralmente aumentam durante o amadurecimento (SOORIANATHAUNDARAM *et al.*, 2016). O efeito do pré-tratamento e da secagem convectiva na atividade antioxidante (AA) das fatias de banana foi investigado pelos ensaios DPPH e FRAP; os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 Atividade antioxidante (IC₅₀ e FRAP) e conteúdo de fenólicos totais (CFT) das fatias de banana secas sob diferentes pré-tratamentos de secagem convectiva.

Pré-tratamento	IC ₅₀ ($\mu\text{gGAE g}^{-1}$)	FRAP ($\mu\text{mol Fe(II.)SE g}^{-1}$)	CFT ($\mu\text{gGAE g}^{-1}$)
Controle	9,77 \pm 1,06 ^a	286,98 \pm 15,12 ^a	105,00 \pm 8,22 ^a
ET; 5 min	6,05 \pm 0,40 ^b	317,15 \pm 8,22 ^b	131,10 \pm 0,89 ^b
ET; 10 min	5,91 \pm 0,73 ^b	311,99 \pm 5,78 ^b	154,61 \pm 12,85 ^c
ET+US; 5 min	5,04 \pm 0,25 ^c	365,53 \pm 3,35 ^c	156,11 \pm 4,60 ^c
ET+US; 10 min	4,60 \pm 0,51 ^c	388,64 \pm 12,75 ^d	172,59 \pm 7,27 ^d

Nota: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as médias dos tratamentos (p-valor <0,05).

Os valores IC₅₀ de DPPH e valores de FRAP das fatias de banana tiveram a mesma tendência em relação à influência dos pré-tratamentos de secagem estudados. Os valores da AA (DPPH e FRAP) das amostras controle foram inferiores aos das fatias de banana pré-tratadas com ET e US. Uma diminuição mais significativa na atividade antioxidante é comumente relatada para produtos secos por convecção do que outros métodos emergentes de secagem, como divulgado anteriormente para caqui (KAYACAN *et al.*, 2020) e alho (FENG *et al.*, 2021), utilizando diferentes métodos de secagem. No entanto, o pré-tratamento ET+US proporcionou uma preservação mais significativa da atividade antioxidante quando comparada ao controle. Isso pode ser atribuído à redução do tempo de secagem dessas amostras, o que ocasiona uma menor degradação térmica dos compostos bioativos. Nesse sentido, por exemplo, os valores de CFT também diminuíram de forma mais expressiva (p<0,05) para as amostras de controle, seguidos pelas amostras tratadas com ET e, por último, para aquelas tratadas com ET+US. O CFT das amostras de controle (não tratadas) foi de 105,00 $\mu\text{gGAE g}^{-1}$, que foi ligeiramente inferior às fatias de banana pré-tratadas (154,61–172,59 $\mu\text{gGAE g}^{-1}$). Esses valores são superiores aos encontrados por Sarpong *et al.* (2018), na secagem convectiva a 60°C de fatias de banana e semelhantes aos resultados de Amanor-Atiemoh *et al.* (2020), que utilizaram pré-tratamento com etanol e ultrassom na secagem a vácuo pulsada de fatias de maçã.

4.3.6. Mudança de cor

As mudanças de cor dos frutos estão diretamente associadas ao seu amadurecimento e composição fitoquímica. A cor é suscetível às técnicas de processamento, principalmente de processos térmicos, como a secagem convectiva. A mudança de cor nos alimentos secos por diferentes métodos de secagem é frequentemente relatada, como para gengibre (REN *et al.*, 2021), fatias de cogumelo (LIU *et al.*, 2021), folhas de *Stevia rebaudiana* (HUANG *et al.*, 2021) e fatias de maçã (KAHRAMAN *et al.*, 2021). A cor ainda é considerada um indicador

de qualidade dos produtos alimentícios secos, que pode influenciar as preferências e a aceitabilidade dos produtos pelos consumidores.

Em comparação com as amostras de controle, os pré-tratamentos de secagem aumentaram os valores L^* e b^* e diminuíram os valores a^* (Tabela 6). Verificou-se que os valores de L^* , de fatias de banana pré-tratadas com ET+US, diferiam dos demais (p-valor <0,05), tornando as amostras mais claras; o maior valor de L^* ocorreu para as amostras pré-tratadas com etanol e ultrassom, por 5 e 10 min, com valores de $61,34 \pm 1,60$ e $63,27 \pm 1,11$, respectivamente. Os valores de b^* das amostras secas apresentaram tendência semelhante com os valores de L^* . Esse parâmetro de cor pode ser considerado o mais relevante para o estudo, uma vez que seu valor positivo se refere a tons mais amarelados nas amostras. Assim, ambos os pré-tratamentos (ET e ET+US) apresentaram valores de b^* positivos e significativamente maiores, diferenciando-se daqueles obtidos para as amostras controle (p-valor <0,05). Os valores b^* passaram de $22,99 \pm 2,01$ para $29,78 \pm 1,38$, quando o ultrassom foi adicionado ao pré-tratamento do etanol. Em contrapartida, amostras sem etanol e sem ultrassom obtiveram o valor b^* de $20,58 \pm 1,29$. Assim, o pré-tratamento e a secagem impactaram significativamente os valores b^* das fatias de banana, com os menores valores encontrados para amostras pré-tratadas com ET+US. Por fim, na Tabela 6, também foi obtida uma diferença de cor mais significativa (ΔE) para amostras tratadas com ET+US, sem diferença entre os tempos de tratamento (p-valor <0,05).

Tabela 6 Parâmetros de cor das fatias de banana seca sob diferentes pré-tratamentos de secagem.

Pré-tratamento	L^*	a^*	b^*	ΔE
Controle	$58,49 \pm 0,96^a$	$14,50 \pm 0,51^a$	$20,58 \pm 1,29^a$	-
ET; 5 min	$58,63 \pm 1,27^a$	$12,20 \pm 0,27^b$	$22,99 \pm 2,01^b$	$3,91 \pm 1,39^a$
ET; 10 min	$59,40 \pm 1,33^a$	$11,99 \pm 1,21^b$	$24,23 \pm 1,18^b$	$4,85 \pm 0,51^b$
ET+US; 5 min	$61,34 \pm 1,60^b$	$8,59 \pm 0,35^c$	$29,78 \pm 1,38^c$	$11,77 \pm 0,58^c$
ET+US; 10 min	$63,27 \pm 1,11^c$	$8,34 \pm 0,60^c$	$29,32 \pm 0,68^c$	$11,44 \pm 1,02^c$

Nota: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as médias dos tratamentos (p-valor < 0,05).

Essa diferença de cor entre os pré-tratamentos de secagem pode ser vista visualmente na Figura 10, em que tons mais claros e amarelos podem ser observados nas amostras pré-tratadas por etanol e ultrassom.

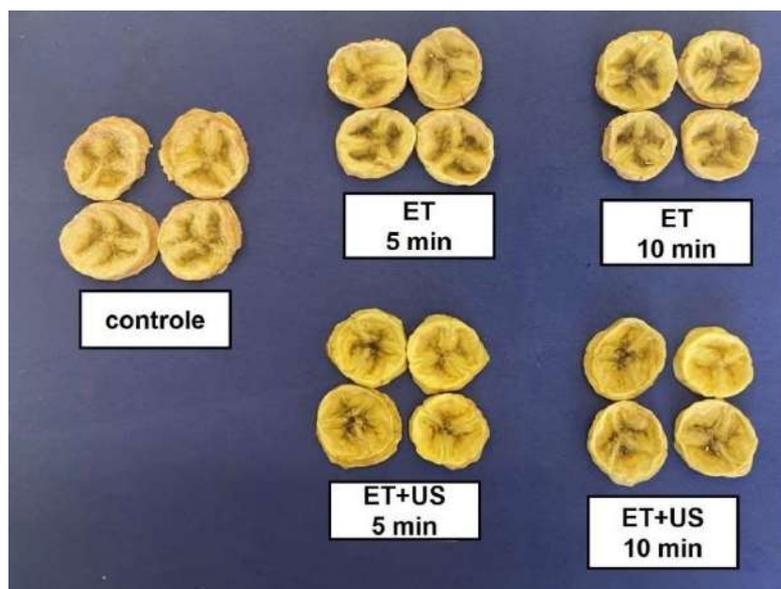


Figura 10 Imagem das fatias de banana pré-tratadas com etanol e ultrassom e secas por secagem convectiva a 55°C.

Em geral, a causa da preservação da cor nas amostras tratadas deve-se à menor degradação dos compostos bioativos, açúcares e menor atividade enzimática. Além disso, a cor amarela das fatias serve como um possível indicador para o teor de provitamina A e seu precursor β -caroteno (DHANDAPANI *et al.*, 2017). A cor também pode estar relacionada a uma maior quantidade de flavonoides, responsáveis por um aroma mais marcante da fruta. Assim, considerando a retenção de compostos bioativos com atividade antioxidante em amostras pré-tratadas com etanol e ultrassom, deve haver uma bioacessibilidade adequada desses nutrientes. Portanto, considerando que o processamento térmico melhora a bioeficácia de retinol retidos na banana (SOORIANATHASUNDARAM *et al.*, 2016), o processamento adequado que maximiza a biodisponibilidade de nutrientes em futuras pesquisas clínicas é essencial para uma maior valorização dos produtos alimentares naturais.

4.4. Conclusão

De acordo com os resultados da pesquisa, as diferentes técnicas de pré-tratamento de secagem afetaram significativamente o processo de secagem, o conteúdo bioativo e as características físicas das fatias de banana. A solução matemática pelo modelo anômalo, utilizando ordens fracionárias de tempo, em parte, pode explicar o bom ajuste do modelo de Page, enquanto o seu coeficiente n foi relacionado à microestrutura do produto; n mostrou ainda que o processo pode ser classificado como superdifusivo. Assim, os pré-tratamentos (etanol e ultrassom) ajudaram a impulsionar o processo de secagem convectiva, reduzindo o tempo de processamento e consumo de energia. As fatias de banana pré-tratadas com ET+US apresentaram cores mais atrativas e maior preservação de compostos bioativos. No

entanto, uma redução mais acentuada da espessura foi obtida para essas fatias. De acordo com esses achados, estudos futuros podem se concentrar em novas técnicas de pré-tratamento e métodos emergentes de secagem, incluindo processos não térmicos, principalmente aqueles que melhoram a bioeficácia dos nutrientes de alimentos naturais.

4.5. Referências

AMANOR-ATIEMOH, R.; ZHOU, C.; MUJUMDAR, A.; OSAE, R.; TAIYE MUSTAPHA, A.; WAHIA, H.; SAMPSON, G.; AMOA-OWUSU, A.; MA, H. Effect of simultaneous dual-frequency ultrasound aided ethanolic pretreatment on drying kinetics, bioactive compounds, antioxidant activity, and physicochemical properties of apple slices using pulsed vacuum dryer. **Journal of Food Process Engineering**, v. 43, n. 11, p. e13535, 2020.

BECHLIN, T. R.; GRANELLA, S. J.; CHRIST, D.; COELHO, S. R. M.; PAZ, C. H. DE O. Effects of ozone application and hot-air drying on orange peel: moisture diffusion, oil yield, and antioxidant activity. **Food and Bioproducts Processing**, v. 123, p. 80–89, set. 2020.

CAMELO, R. S. DA S.; PAES, J. L.; BRAZ, M. R. S.; BRUGGIANESI, G.; GUIMARÃES, C. L. Kinetics drying of silver banana (*Musa spp.*) in hybrid dryer. **Revista Ciencia Agronomica**, v. 50, n. 3, p. 353–360, 2019.

CUNHA, R. M. C. DA; BRANDÃO, S. C. R.; MEDEIROS, R. A. B. DE; SILVA JÚNIOR, E. V. DA; FERNANDES DA SILVA, J. H.; AZOUBEL, P. M. Effect of ethanol pretreatment on melon convective drying. **Food Chemistry**, v. 333, p. 127502, 2020.

DHANDAPANI, R.; SINGH, V. P.; ARORA, A.; BHATTACHARYA, R. C.; RAJENDRAN, A. Differential accumulation of β -carotene and tissue specific expression of phytoene synthase (MaPsy) gene in banana (*Musa sp*) cultivars. **Journal of Food Science and Technology**, v. 54, p. 4416–4426, 2017.

ERBAY, Z.; ICIER, F. A review of thin layer drying of foods: Theory, modeling, and experimental results. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 50, n. 5, p. 441–464, 2010.

FAO, F. AND A. O. OF THE U. N. **FAOSTAT Statistics Database**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat>>. Acesso em: 7 mar. 2021.

FENG, Y.; XU, B.; ELGASIM A. YAGOUB, A.; MA, H.; SUN, Y.; XU, X.; YU, X.; ZHOU, C. Role of drying techniques on physical, rehydration, flavor, bioactive compounds and antioxidant characteristics of garlic. **Food Chemistry**, v. 343, p. 128404, 2021.

GALAZ, P.; VALDENEGRO, M.; RAMÍREZ, C.; NUÑEZ, H.; ALMONACID, S.; SIMPSON, R. Effect of drum drying temperature on drying kinetic and polyphenol contents in pomegranate peel. **Journal of Food Engineering**, v. 208, p. 19–27, 2017.

HASAN, M. U.; MALIK, A. U.; ALI, S.; IMTIAZ, A.; MUNIR, A.; AMJAD, W.; ANWAR, R. Modern

drying techniques in fruits and vegetables to overcome postharvest losses: A review. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 43, n. 12, p. e14280, 2019.

HUANG, X.; LI, W.; WANG, Y.; WAN, F. Drying characteristics and quality of *Stevia rebaudiana* leaves by far-infrared radiation. **LWT**, v. 140, p. 110638, 2021.

KAHRAMAN, O.; MALVANDI, A.; VARGAS, L.; FENG, H. Drying characteristics and quality attributes of apple slices dried by a non-thermal ultrasonic contact drying method. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 73, p. 105510, 2021.

KAYACAN, S.; KARASU, S.; AKMAN, P. K.; GOKTAS, H.; DOYMAZ, I.; SAGDIC, O. Effect of different drying methods on total bioactive compounds, phenolic profile, in vitro bioaccessibility of phenolic and HMF formation of persimmon. **LWT**, v. 118, p. 108830, 2020.

LIU, Z. L.; ZIELINSKA, M.; YANG, X. H.; YU, X. L.; CHEN, C.; WANG, H.; WANG, J.; PAN, Z.; XIAO, H. W. Moisturizing strategy for enhanced convective drying of mushroom slices. **Renewable Energy**, v. 172, p. 728–739, 2021.

MÜLLER, L.; FRÖHLICH, K.; BÖHM, V. Comparative antioxidant activities of carotenoids measured by ferric reducing antioxidant power (FRAP), ABTS bleaching assay (α TEAC), DPPH assay and peroxy radical scavenging assay. **Food Chemistry**, v. 129, p. 139–148, 2011.

ONWUDE, D. I.; HASHIM, N.; ABDAN, K.; JANIUS, R.; CHEN, G. The effectiveness of combined infrared and hot-air drying strategies for sweet potato. **Journal of Food Engineering**, v. 241, p. 75–87, 2019.

RAJORIYA, D.; SHEWALE, S. R.; HEBBAR, H. U. Refractance Window Drying of Apple Slices: Mass Transfer Phenomena and Quality Parameters. **Food and Bioprocess Technology**, v. 12, p. 1646–1658, 2019.

RAMÍREZ, C.; ASTORGA, V.; NUÑEZ, H.; JAQUES, A.; SIMPSON, R. Anomalous diffusion based on fractional calculus approach applied to drying analysis of apple slices: The effects of relative humidity and temperature. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, p. e12549, 2017.

REN, Z.; YU, X.; YAGOUB, A. E. G. A.; FAKAYODE, O. A.; MA, H.; SUN, Y.; ZHOU, C. Combinative effect of cutting orientation and drying techniques (hot air, vacuum, freeze and catalytic infrared drying) on the physicochemical properties of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe). **LWT**, v. 144, p. 111238, 2021.

ROJAS, M. L.; AUGUSTO, P. E. D. Ethanol pre-treatment improves vegetable drying and rehydration: Kinetics, mechanisms and impact on viscoelastic properties. **Journal of Food Engineering**, v. 233, p. 17–27, 1 set. 2018.

ROJAS, M. L.; SILVEIRA, I.; AUGUSTO, P. E. D. Ultrasound and ethanol pre-treatments to improve convective drying: Drying, rehydration and carotenoid content of pumpkin. **Food and Bioproducts Processing**, 2020.

SARPONG, F.; YU, X.; ZHOU, C.; AMENORFE, L. P.; BAI, J.; WU, B.; MA, H. The kinetics and thermodynamics study of bioactive compounds and antioxidant degradation of dried

banana (*Musa ssp.*) slices using controlled humidity convective air drying. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 12, p. 1935–1946, 2018.

SIMPSON, R.; JAQUES, A.; NUÑEZ, H.; RAMIREZ, C.; ALMONACID, A. Fractional Calculus as a Mathematical Tool to Improve the Modeling of Mass Transfer Phenomena in Food Processing. **Food Engineering Reviews**, v. 5, p. 45–55, 2013.

SIMPSON, R.; RAMÍREZ, C.; BIRCHMEIER, V.; ALMONACID, A.; MORENO, J.; NUÑEZ, H.; JAQUES, A. Diffusion mechanisms during the osmotic dehydration of Granny Smith apples subjected to a moderate electric field. **Journal of Food Engineering**, v. 166, p. 204–211, 2015.

SOORIANATHASUNDARAM, K.; NARAYANA, C. K.; PALIYATH, G. Bananas and Plantains. *In*: CABALLERO, B.; FINGLAS, P.; TOLDRÁ, F. (Eds.). . **Encyclopedia of Food and Health**. 1st. ed. Waltham, Massachusetts: Academic Press, 2016. p. 4006.

TIWARI, B. K. Ultrasound: A clean, green extraction technology. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 100–109, 1 set. 2015.

WANG, T.; JÓNSDÓTTIR, R.; ÓLAFSDÓTTIR, G. Total phenolic compounds, radical scavenging and metal chelation of extracts from Icelandic seaweeds. **Food Chemistry**, v. 116, n. 1, p. 240–248, 2009.

5. Artigo 2 Casca de bananas pré-tratadas como fonte para recuperação de compostos fenólicos: cinética, otimização de ultrassom e métodos convencionais de extração

Resumo: Compostos fenólicos são os principais compostos bioativos conhecidos pelos benefícios à saúde. Este estudo teve como objetivo avaliar a recuperação de polifenóis das cascas de banana pré-tratadas. Inicialmente, as cascas foram pré-tratadas com etanol e ultrassom (por 10 min) para ajudar a preservar os compostos bioativos durante a etapa de pré-processamento. Os efeitos da temperatura (40 a 60°C) e concentração de etanol (40 a 80%) foram investigados aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR). As variáveis respostas foram rendimento, atividade antioxidante e compostos fenólicos totais. Os fatores de estudo influenciaram significativamente as variáveis respostas e uma condição ótima de extração foi estabelecida, sendo 52,30°C e 60,10%, resultando na recuperação máxima de polifenóis de $370,18 \pm 4,99 \mu\text{GAE g}^{-1}$. Esses valores foram alcançados considerando um tempo de extração curto (5 min), definido pela cinética de extração. O estudo também mostrou que a extração por ultrassom recuperou níveis mais elevados de polifenóis e flavonoides do que as técnicas convencionais de extração (Soxhlet e hidrodestilação). Em geral, a extração por ultrassom com solventes verdes de amostras de casca de banana pré-tratadas pode recuperar quantidades significativas de compostos bioativos em curtos tempos de operação, sendo uma opção favorável para aproveitamento desse resíduo.

Palavras-chave: Extração-assistida por ultrassom. Pré-tratamento. Extração convencional. Atividade antioxidante. Compostos fenólicos.

5.1. Introdução

As bananas são produzidas, principalmente, em países tropicais da América e da Ásia; porém, consumidas em todo o mundo. Sua casca é considerada um resíduo e representa cerca de um terço do peso total da fruta (ODEDINA *et al.*, 2017). Como resultado, em 2019, o mundo produziu cerca de 46,29 milhões de toneladas de cascas de banana (BARNOSSI *et al.*, 2021). Dessa maneira, a maioria das indústrias de processamento de alimentos ainda descarta cascas de banana em aterros sanitários. O aproveitamento das cascas de banana e sua transformação em produtos, como adubos orgânicos, aditivos alimentícios e farmacêuticos, proporcionaria benefícios adicionais às agroindústrias (AHMAD; DANISH, 2018). Desse modo, para que os recursos naturais e seus subprodutos sejam adequadamente utilizados, o conhecimento de suas propriedades biológicas deve ser amplamente divulgado e pesquisado. As cascas de banana, por exemplo, contêm grandes quantidades de polifenóis com efeitos antioxidantes e antimicrobianos benéficos à saúde (PEREIRA; MARASCHIN, 2015).

A recuperação eficiente e sustentável de compostos bioativos é uma das formas de valorização de produtos vegetais, como as cascas de banana. Várias técnicas de extração emergentes têm sido aplicadas para separar esses compostos orgânicos, a exemplo da extração-assistida por micro-ondas, extração-assistida por ultrassom (EAU), alta pressão hidrostática, extração por fluido supercrítico e extração-assistida por enzimas (CÂMARA *et*

al., 2021). Dentre essas, a EAU de compostos polares é um método rápido e econômico; quando combinada com solventes orgânicos, como o etanol, também pode ser considerada uma técnica de extração ecológica.

Os mecanismos não térmicos envolvidos no processo de EAU são baseados na cavitação acústica (VILKHU *et al.*, 2008), que quebra a estrutura das paredes celulares dos materiais ajudando a potencializar a recuperação de compostos bioativos (BINDES *et al.*, 2019). Em relação à extração com solventes orgânicos, algumas informações sobre adição de água, temperatura, rendimento e recuperação de compostos bioativos para casca de banana devem ser mais bem exploradas.

Antes da extração, o material vegetal deve ser pré-processado para remover o excesso de água; nesse sentido, a secagem convectiva é um dos métodos mais comuns utilizados para esse fim. No entanto, a degradação de compostos orgânicos pode ocorrer pelo contato direto com o ar quente. Portanto, pré-tratamentos com etanol e ultrassom têm sido usados para preservar compostos bioativos e nutricionais (FREITAS *et al.*, 2021; GONG *et al.*, 2021; LLAVATA *et al.*, 2020). Eles foram também relatados para acelerar a secagem e reduzir os custos energéticos (CARVALHO *et al.*, 2021; MIANO *et al.*, 2021; SANTOS *et al.*, 2021). Portanto, é adequado utilizá-los para pré-processar a casca de banana e, assim, obter uma matéria-prima de alta qualidade para obtenção dos seus extratos por EAU.

Outros autores têm investigado a extração de diferentes compostos da casca de banana, como a extração de biocompostos correlacionada ao grau de desintegração da casca usando EAU (WANG *et al.*, 2019); a otimização da extração de taninos, flavonoides e compostos antioxidantes por ultrassom (ISHAK *et al.*, 2020); a recuperação de fenólicos por extração assistida por micro-ondas com água (VU *et al.*, 2019); e extração de pectina usando extração assistida por micro-ondas (AKLILU, 2021). Em relação à extração de compostos a partir das cascas de bananas, os seguintes estudos podem ser citados: Šeremet *et al.* (2020) quantificaram o teor de fenólicos totais e a capacidade antioxidante de extratos de casca de banana por diferentes métodos de extração, como convencional, subcrítico com água, ultrassom (utilizando água e banho de ultrassom) e extração-assistida por micro-ondas; e Vu *et al.* (2017) utilizaram soluções de acetona e banho de ultrassom para separar compostos fenólicos, flavonoides, proantocianinas das cascas de banana. Assim, mesmo que a extração por ultrassom de casca de banana tenha sido estudada, ela ainda precisa ser mais detalhada, considerando a otimização dos parâmetros de ultrassom, o uso de solventes não tóxicos e o uso de pré-tratamentos da matéria-prima.

Portanto, este trabalho teve como objetivo avaliar a extração por ultrassom, utilizando etanol aquoso como solvente em diferentes concentrações e temperaturas de extração, a fim de obter extratos com alto potencial antioxidante e altas concentrações de compostos fenólicos, a partir das cascas de banana pré-tratadas (CBP).

5.2. Material e métodos

5.2.1. Matéria-prima e preparação das amostras

Bananas da variedade Nanica foram adquiridas de um mercado local em Cascavel-PR, em agosto de 2021. As bananas encontravam-se no estágio de maturação 5 da escala de maturação de VON LOESECKE. Em seguida, foram levadas ao laboratório e higienizadas. Antes de serem descascadas, foi retirado e descartado 1,5 cm do ápice e do pedúnculo para que as amostras apresentassem uniformidade de cor. Após remoção e separação da casca, elas foram cortadas em retângulos de 3-4 cm² (Figura 11), pré-tratadas e secadas, conforme descrito a seguir.

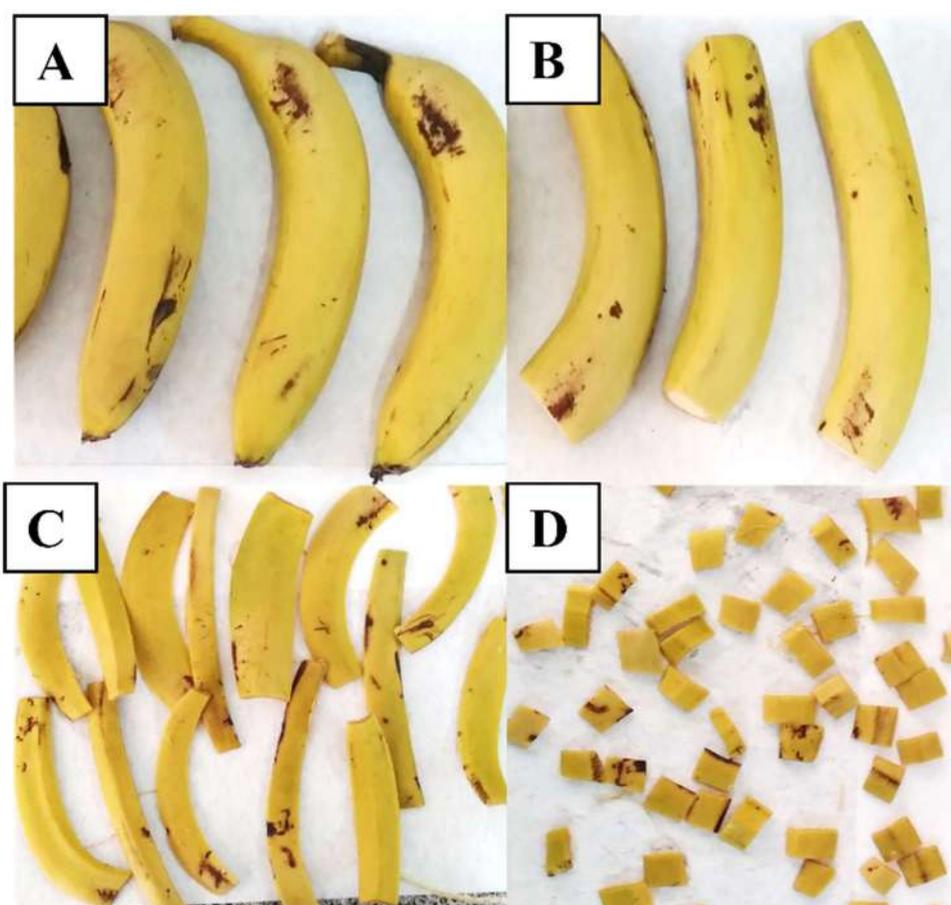


Figura 11 Obtenção das amostras de cascas de bananas: (A) banana inteira, (B) remoção das extremidades, (C) separação das cascas, e (D) corte.

5.2.2. Pré-tratamento

Para que o material em estudo apresentasse uma menor perda possível de compostos bioativos, durante a secagem convectiva (pré-processamento), as amostras de cascas de

bananas foram submetidas a um pré-tratamento de etanol e banho ultrassônico (USC 1400, Unique, Indaiatuba, Brasil), na frequência de 40 kHz e poder volumétrico de 45 W L⁻¹, no qual o reservatório do banho foi preenchido com 2 L de solução de etanol 75%. O pré-tratamento de secagem (etanol + ultrassom) durou 10 min e foi realizado com 100 g de casca de banana. Essa condição foi obtida após a avaliação de quatro diferentes pré-tratamentos, sendo: imersão em etanol 75% por 15 min (E-15); etanol + ultrassom por 5, 10 e 15 min (E-US5, E-US10, e E-US15). No total, 4 pré-tratamentos mais 1 controle (sem pré-tratamento) foram avaliados. Em seguida, as amostras foram submetidas à secagem utilizando uma estufa de circulação de ar quente forçada (TE-394, Tecnal, Piracicaba, Brasil) a 40°C por 16 h. O teor de água inicial das cascas era de 83.05 ± 1,13% (base úmida) e atingiu um valor de 8,44 ± 0,68% após a secagem. As amostras pré-processadas foram moídas utilizando um triturador (Liquifacil, Faet) e peneiradas por meio de uma peneira tamanho 18 mesh. A obtenção dos extratos foi feita da seguinte forma para essa etapa: 2 g de amostra moída foram agitadas por 30 min com uma solução de etanol 75%; após agitação, a mistura foi centrifugada utilizando uma centrífuga com refrigeração (6000R, CIENTEC, Belo Horizonte, Brasil) a 6.000 rpm e 5°C por 10 min. O sobrenadante foi coletado e avaliado pela composição de compostos fenólicos totais (como descrito no item 5.2.5.2).

5.2.3. Métodos de extração

5.2.3.1. Ultrassom

As extrações foram realizadas utilizando um sistema composto por um equipamento emissor de ondas ultrassônicas (Sonics, VCX 750) a uma frequência fixada de 20 kHz, equipado com uma sonda de titânio de 13 mm de diâmetro e um recipiente de vidro com circulação interna de líquido (250 mL), conectado a um banho termostato (Quimis, Q214M2) que controlava a temperatura de extração (Figura 12).

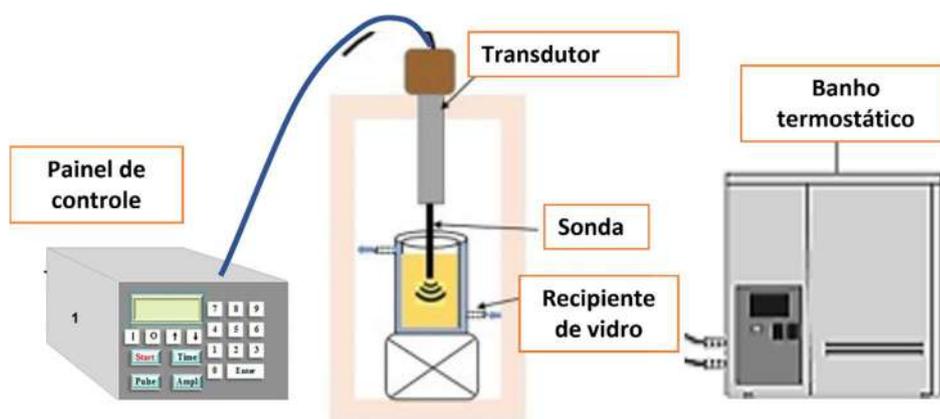


Figura 12 Desenho esquemático representando o sistema de extração por ultrassom

Um delineamento composto central rotacional (DCCR) com quatro repetições no ponto central foi aplicado para otimizar o processo de extração, considerando as seguintes variáveis experimentais: temperatura de reação (40, 50 e 60°C), X_1 ; e concentração da solução de extração (40, 60 e 80% v/v etanol), X_2 conforme demonstrado pela Tabela 7. A porcentagem de amplitude no rendimento de extração foi mantida constante (70% da potência nominal de 750 W).

Tabela 7 Planejamento experimental mostrando os valores codificados e reais das variáveis em estudo para otimização das condições operacionais de EAU.

Ensaio	Valores codificados		Valores reais	
	X_1 Temperatura de reação (°C)	X_2 Concentração do solvente (%)	X_1 Temperatura de reação (°C)	X_2 Concentração do solvente (%)
1	1	1	60	80
2	-1	-1	40	40
3	1	-1	60	40
4	-1	1	40	80
5	1,41	0	64,1	60
6	-1,41	0	35,9	60
7	0	1,41	50	88,2
8	0	-1,41	50	31,8
9	0	0	50	60
10	0	0	50	60
11	0	0	50	60
12	0	0	50	60

O tempo de extração utilizado foi de 5 min (definido pela cinética de extração e de compostos fenólicos). Para cada ensaio, foram utilizados 2 g de amostras de cascas de banana pré-tratadas (CBP), moídas, e um volume de 50 mL de solvente, estabelecendo, assim, uma razão sólido para líquido (razão S/L) de 1:25. Após cada extração, as frações

Líquido/sólido foram separadas por filtração em condição a vácuo; o solvente foi removido dos extratos a 40°C por secagem convectiva.

Os experimentos foram conduzidos de forma aleatória e os dados experimentais foram ajustados ao modelo de regressão polinomial de segunda ordem, conforme mostrado na Equação 3.1.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i X_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k a_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3.1)$$

em que:

Y é a variável dependente;

a_0 é a constante do modelo;

a_i , a_{ii} e a_{ij} são os coeficientes do modelo (termos lineares, quadráticos e de interação, respectivamente);

X_i e X_j são os valores das variáveis independentes (temperatura de extração e concentração de etanol, respectivamente); e

ε é o erro experimental.

Os gráficos de superfície de resposta foram gerados a partir dos coeficientes de regressão das equações polinomiais obtidas pelo modelo de regressão. As superfícies foram usadas para mostrar a relação entre as variáveis respostas (rendimento, atividade antioxidante e compostos fenólicos) e os níveis de cada variável independente (temperatura de reação e concentração de etanol). A significância estatística de cada coeficiente de regressão foi determinada usando o teste t de Student. Os modelos de regressão polinomial foram avaliados por análise de variância (ANOVA). Além disso, a qualidade do ajuste dos modelos de regressão polinomial foi verificada estatisticamente pelo coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado (R^2_{aj}) e desvio médio absoluto (DMA).

Para encontrar a condição ótima de extração em relação aos níveis dos fatores estudados, foi empregada a função desejabilidade (D). O objetivo da função de desejabilidade é encontrar as condições operacionais que garantam a conformidade de todas as respostas envolvidas e, ao mesmo tempo, o melhor valor de união das respostas desejáveis. A metodologia é baseada na transformação da resposta individual em uma escala adimensional de desejos individuais (d_i), variando de 0 a 1. Quanto mais próximo a 1, maior o grau de conformidade da resposta desejada. A partir da média geométrica dos desejos individuais, é possível calcular a desejabilidade (D) pela equação (3.2).

$$D = \sqrt[m]{d_1 d_2 \cdots d_m} \quad (3.2)$$

em que:

m é o número de respostas estudadas no processo de otimização.

Após encontrar a condição otimizada pela função D, foram realizadas extrações (n=3), a fim de analisar os extratos obtidos no ponto ideal de temperatura e concentração de etanol e compará-los com métodos de extração convencionais (soxhlet e hidrodestilação).

5.2.3.2. Soxhlet

As extrações por soxhlet foram realizadas com solvente etanol nas concentrações de 50% e 99,5% e na respectiva temperatura de ebulição (~78°C). Cada extração foi realizada com aproximadamente 10 g de amostras de CBP e 250 mL de solvente com tempo de reação de 6 h. Posteriormente, o solvente foi removido dos extratos a 40°C por secagem convectiva. A extração foi realizada em triplicata.

5.2.3.3. Hidrodestilação

As extrações por hidrodestilação foram realizadas por um aparelho Clevenger durante 6 horas com 50 g de CBP. Foi mantido um volume de água durante a extração de 500 ml. Para separar a água da fração obtida de água/extrato, foi adicionado etanol e a mistura foi levada à secagem convectiva a 40°C. Os ensaios foram realizados em triplicata.

5.2.4. Cinética de extração

Para os ensaios da cinética de extração, foi utilizada a condição operacional do ponto central do planejamento experimental (temperatura de reação = 50°C; concentração do solvente = 60%); a mesma porcentagem de amplitude da onda (70%) e razão S/L (1:25) foram mantidas nessa etapa. Os tempos de extração utilizados foram na faixa de 1–45 min, os quais foram estudados para avaliar o rendimento de extração e compostos fenólicos, a fim de determinar o melhor tempo de extração para a etapa experimental. Os ensaios de extração foram realizados em duplicata.

O modelo de Peleg foi aplicado neste estudo para comparar o efeito dos parâmetros operacionais (temperatura de reação e solvente etanol/água) e tempo de extração no rendimento de extração. As constantes do modelo, a constante de taxa de Peleg (k_1) e a constante de capacidade de Peleg (k_2) foram utilizadas para avaliar a cinética de extração, bem como a eficiência do ultrassom na obtenção dos extratos. O modelo de Peleg é uma ferramenta adequada para prever o rendimento máximo do processo de extração na fase

líquido/sólido, uma vez que as curvas de extração, definidas em função do tempo, podem ser descritas com uma equação não exponencial de Peleg. As equações matemáticas correspondentes são expressadas da seguinte forma:

$$C_t = C_i + \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad (3.3)$$

em que:

C_t é o rendimento de extração em um dado tempo (%);

C_i é o rendimento inicial (%);

t é o tempo de extração (min);

k_1 constante de taxa de Peleg (min g^{-1}); refere-se à taxa de extração no início do processo de extração; e

k_2 é a constante de capacidade de Peleg (g g^{-1}); refere-se ao rendimento máximo de extração durante o processo de extração.

Considerando que o rendimento inicial da extração é zero, a Equação 3.3 modifica-se na seguinte forma:

$$C_t = \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad (3.4)$$

As diferenças entre as previsões do modelo e as medições experimentais foram calculadas utilizando-se a soma residual de quadrados (RSS) e o coeficiente de correlação (R^2).

5.2.5. Ensaios analíticos

Existem ao menos nove métodos para detecção da atividade antioxidante em materiais biológicos que se diferem pelos mecanismos de detecção, principalmente ligados à neutralização de espécies reativas ao oxigênio, conhecidas como ROS (reactive species of oxygen) (MUNTEANU; APETREI, 2021). A seleção adequada do método é essencial para uma avaliação válida da atividade antioxidante (SHAHIDI; ZHONG, 2015); assim, para o presente estudo, foram utilizados ensaios de sequestro de radicais DPPH, ensaio de poder antioxidante redutor férrico (FRAP) e compostos fenólicos totais (CFT).

5.2.5.1. Atividade antioxidante

A atividade antioxidante (AA) foi avaliada pelos ensaios de DPPH e redução do poder antioxidante férrico (FRAP). O ensaio de DPPH foi realizado de acordo com o método descrito

por Müller *et al.* (2011), utilizando extratos de CBP a 10,0 mg mL⁻¹. Os resultados foram expressos em µg de equivalente de ácido gálico (GAE) por g de amostra em matéria seca (µgGAE g⁻¹). Os valores de absorvância foram medidos após 30 min da mistura de 1 mL da solução amostra com 3 mL de solução de radical DPPH 0,06 mM em um espectrofotômetro (DR/2010, HACH, Lovallane USA) a 515 nm. Os resultados foram expressos em porcentagem de inibição (%).

O ensaio FRAP foi realizado conforme descrito por Benzie e Strain (1996), utilizando uma concentração de extrato de 10,0 mg mL⁻¹. A solução do reagente de trabalho FRAP foi formada por uma solução de tampão acetato (pH 4,7), 10 mmol de TPTZ dissolvido em 40 mmol L⁻¹ HCl e 20 mM FeCl₃•6H₂O, na razão 10:1:1. Um volume 150 µL dos extratos foram misturados com 1.350 µL de solução reagente FRAP recém-preparada e deixados em repouso no escuro em temperatura ambiente por 30 min; em seguida, a absorvância da solução foi lida a 593 nm. A capacidade dos extratos em reduzir íons férricos foi obtida por meio de uma curva de calibração padrão, obtida a partir de cinco diluições de solução aquosa de FeSO₄ na faixa de 100–2000 µg mL⁻¹. Os valores de FRAP foram expressos em µmol de equivalente de sulfato ferroso por g de amostra em matéria seca (µmol Fe(II.)SE g⁻¹). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

5.2.5.2. Compostos fenólicos totais

O reagente Folin-Ciocalteu foi utilizado para determinar compostos fenólicos totais (CFT), de acordo com Wang *et al.* (2009). Os extratos de CBP obtidos por diferentes métodos de extração foram dissolvidos em etanol para conseguir uma concentração de 10,0 mg mL⁻¹. A curva padrão foi preparada com ácido gálico em concentrações de 10–500 µg mL⁻¹. Os valores de absorção foram medidos em espectrofotômetro (DR/2010, HACH, Lovallane USA), a 760 nm, e os resultados foram expressos em µg de ácido gálico equivalente (GAE) por g de amostra em massa seca (µgGAE g⁻¹).

5.2.5.3. Flavonoides

O teor de flavonoides foi quantificado pelo método colorimétrico de tricloreto de alumínio, de acordo com Qawasmeh *et al.* (2012) e Shraim *et al.* (2021). Para isso, foram utilizados extratos de CBP a 10,0 mg mL⁻¹ (1 mL), AlCl₃ a 0,1 mol L⁻¹ (2 mL) e NaAc-HAc tampão pH 4,7 (1 mL), os quais foram misturados e mantidos a 40°C por 10 min. Após esse período, as medidas de absorvância foram realizadas em espectrofotômetro (DR/2010, HACH, Lovallane USA) a 428 nm. O controle padrão utilizado foi a quercetina (10–100 µg mL⁻¹).

¹). O conteúdo de flavonoides foi expresso em μg de quercetina equivalente por g de amostra em matéria seca ($\mu\text{gQuE g}^{-1}$).

5.2.6. Análise estatística

Os dados não analisados pela metodologia de superfície resposta (MSR) foram observados de acordo com um delineamento inteiramente casualizado por análise de variância. A diferença entre as médias dos tratamentos foi avaliada por teste LSD a 5% de significância. Os dados foram processados utilizando o software R-project (versão 4.0.5, R Development Core Team, Viena, Áustria).

5.3. Resultados e discussão

Os resultados dos diferentes pré-tratamentos estão apresentados na Figura 13. Assim, foi possível obter uma condição de pré-tratamento (E-US10, $p < 0,05$), que permitiu uma melhor preservação de compostos fenólicos durante a fase de preparação das amostras de casca de banana. Esses resultados estão de acordo com os de Rojas *et al.* (2020) e Cunha *et al.* (2020), em que o pré-tratamento de etanol e/ou ultrassom melhora significativamente a retenção de compostos bioativos em materiais vegetais.

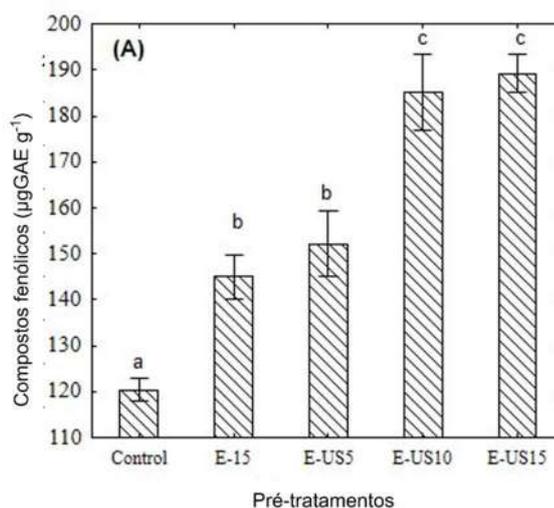


Figura 13 Valores dos compostos fenólicos obtidos de casca de bananas pré-tratadas com etanol e ultrassom antes da secagem. Barras verticais são valores médios de conteúdo de fenólicos \pm DP. Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os pré-tratamentos (p -valor $< 0,05$). Em que: E-15 é o pré-tratamento com etanol por 15 min; E-US5 é o pré-tratamento com etanol e ultrassom por 5 min; E-US10 é o pré-tratamento com etanol e ultrassom por 10 min; E-US15 é o pré-tratamento com etanol e ultrassom por 15 min.

Essas descobertas podem estar relacionadas à redução do tempo de secagem e às mudanças microestruturais que o ultrassom causa, oferecendo uma melhor transferência de

massa durante a secagem subsequente (LLAVATA *et al.*, 2020). Em relação ao pré-tratamento do etanol, a formação da fração entre etanol e água reduz consideravelmente a viscosidade e favorece a evaporação do líquido no material. Além disso, forma-se um efeito conhecido como Marangoni, no qual se efetiva um gradiente de tensão superficial entre os dois líquidos (etanol e água), levando a um movimento contínuo de água para fora do produto até que um novo equilíbrio de tensões seja alcançado (ROJAS *et al.*, 2020; ROJAS; AUGUSTO, 2018). A combinação dos dois métodos pode intensificar os processos de movimentação de umidade, reduzindo ainda mais o tempo de secagem e diminuindo consideravelmente a degradação dos compostos bioativos.

5.3.1. Cinética de extração

O tempo de extração, nas seguintes condições operacionais de temperatura de reação = 50°C, e concentração de etanol = 60% afetaram o rendimento da extração; os dados obtidos foram levantados utilizando o modelo de Peleg. A constante de taxa de Peleg (k_1) e a constante de capacidade de Peleg (k_2) foram utilizadas para avaliar a cinética de extração e a eficiência do método de extração na obtenção dos extratos de casca de banana. A EAU mostrou rendimentos na faixa de 26,71%–37,18% a 50°C de temperatura de reação e utilizando solvente a 60% de etanol (v/v) na faixa de tempo de extração de 1-45 min (Figura 14). A Figura 14 também mostra que, a partir de 15 min, o rendimento de extração permaneceu quase inalterado, considerando-se, assim, um tempo ótimo de extração de 15 min.

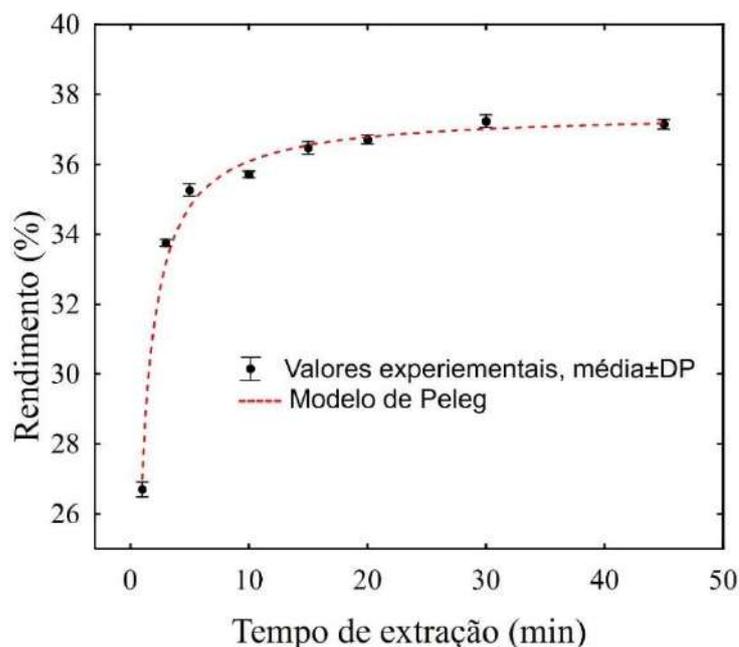


Figura 14 Cinética de extração da EAU (50°C; 60% de etanol v/v) em função do tempo de extração no rendimento dos extratos.

O poder do ultrassom em causar cavitação nos tecidos do material vegetal é bem conhecido, bem como a formação de microjatos, que ajudam a aumentar a liberação de compostos ligados ao solvente (RAMANDI *et al.*, 2017). Portanto, uma proporção de água presente no solvente pode diminuir a viscosidade do meio de reação, aumentar a transferência de massa e melhorar a eficiência de extração. Além disso, a água pode levar a uma mudança na polaridade do solvente, o que tende a afetar significativamente sua capacidade de dissolver compostos-alvo de acordo com o princípio de "semelhante dissolve semelhante". O solvente de baixa polaridade dissolve componentes lipofílicos, enquanto o solvente alcoólico fornece um espectro maior de compostos apolares e polares (STECHEER *et al.*, 2003). Um maior nível de solubilidade no solvente pode ser alcançado e, assim, impulsionar o processo de extração de compostos polares, usando, como solvente, etanol aquoso.

Os resultados da modelagem experimental, para cinética de extração, mostraram um valor para a constante de taxa de Peleg (k_1) de $1,041 \pm 0,017 \times 10^{-2} \text{ min g g}^{-1}$ e para a constante de capacidade do Peleg (K_2) de $2,667 \pm 0,001 \times 10^{-2} \text{ g g}^{-1}$. O modelo apresentou bom ajuste aos dados experimentais de extração (RSS < 0,99; e $R^2 > 0,99$). A constante de capacidade do Peleg (K_2) correlaciona-se inversamente à extensão do rendimento alcançado; isso indica que um maior rendimento de extrato pode ser obtido para um menor tempo de extração.

5.3.2. Cinética de extração de polifenóis

O efeito do tempo de extração nos compostos fenólicos totais (CFT) também foi estudado (Figura 15). Além disso, os resultados obtidos de CFT foram fundamentais para determinar o melhor tempo de extração a ser utilizado na análise de MSR.

Os resultados da Figura 15 demonstram que o tempo de extração, que mais recuperou CFT, foi a partir de 5 min, com um valor de $328,15 \pm 5,39 \mu\text{g GAE g}^{-1}$. Entre 1 a 5 min, os valores de rendimento de compostos fenólicos aumentaram linearmente; entre 5 a 45 min, os valores permaneceram constantes, não se diferenciando entre si ($p\text{-valor} < 0,05$). O método EAU pode ser usado para recuperar quantidades mais significativas de compostos fenólicos das cascas de bananas em intervalos de tempo mais baixos. Apesar de ter encontrado um rendimento ótimo de extratos de 15 min, a análise MSR foi realizada utilizando o tempo de extração de 5 min. Esse tempo foi considerado o mais adequado para a obtenção de extratos de CBP por ultrassom, com alto teor de compostos fenólicos; a partir desse tempo, haveria, portanto, somente gastos energéticos, já que a eficiência de extração permaneceu a mesma.

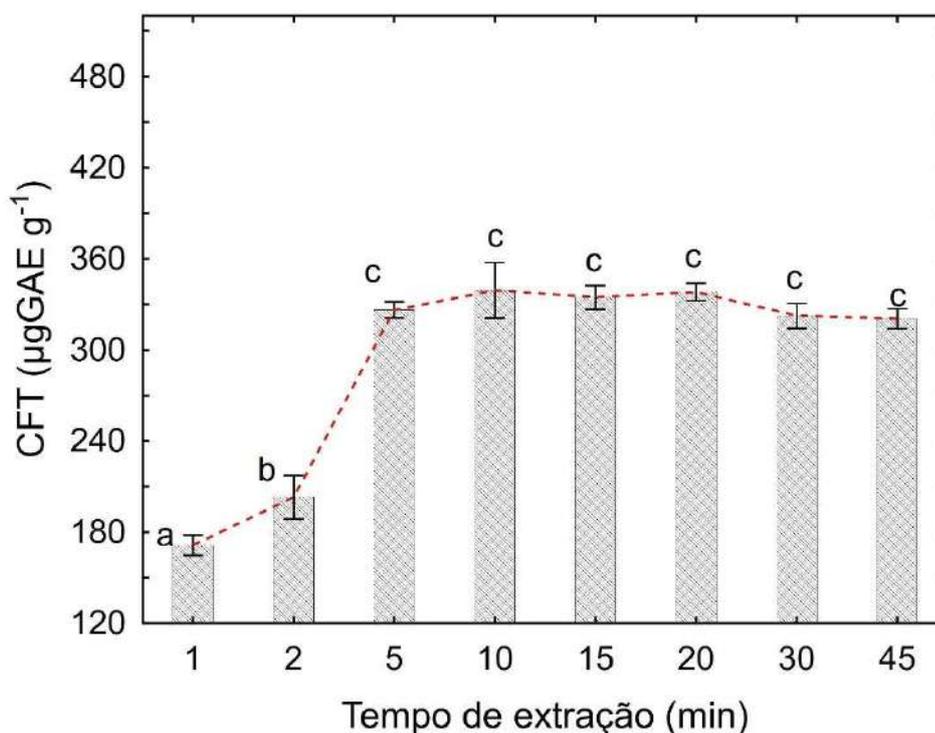


Figura 15 Valores de compostos fenólicos totais obtidos para diferentes tempos de extração. Barras verticais são valores médios de CFT \pm DP. Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tempos de extração ($p\text{-valor} < 0,05$).

A liberação de compostos fenólicos, nos primeiros minutos de extração, pode ser ocasionada pela maior recuperação de flavonoides e ácidos fenólicos de estruturas mais simples. De acordo com Roleira *et al.* (2015), os flavonoides são os mais abundantes polifenóis presentes nas plantas, os quais são formados por dois anéis aromáticos ligados por

uma ponte de três carbonos. Em sequência, os ácidos fenólicos de estruturas complexas, com altos pesos moleculares (LA ROSA *et al.*, 2019), que estão em menor quantidade nas cascas de banana, são os próximos a serem liberados na extração.

5.3.3. Análise da metodologia de superfície resposta (MSR): influência dos parâmetros de ultrassom

Um delineamento experimental em DCCR, com 12 ensaios, foi utilizado para avaliar a influência da temperatura de extração e concentração do etanol aquoso no rendimento, atividade antioxidante e compostos fenólicos dos extratos das CBP. Os resultados para cada ensaio e para cada variável resposta em estudo estão presentes na Tabela 8. Assim, é possível observar que os valores obtidos das respostas foram dependentes da temperatura de extração (X_1) e da concentração do solvente em água (X_2). É possível observar, ainda, que os melhores resultados para todas as respostas se encontram no ponto central do planejamento DCCR, ensaios 9–12; isso é um indicativo de que as faixas (níveis) dos parâmetros operacionais da EAU estão bem adequadas para o estudo.

Tabela 8 Planejamento experimental e resultados obtidos nos extratos de casca de banana utilizando EAU.

Ensaio	X_1 Temperatura (°C)	X_2 Concentração do solvente (%)	Y_r Rendimento (%)	Y_{ic50} IC_{50} ($\mu\text{gGAE g}^{-1}$)	Y_{frap} FRAP ($\mu\text{mol Fe(II)SE g}^{-1}$)	Y_{cft} CFT ($\mu\text{gGAE g}^{-1}$)
1	60	80	20,27	38,58	42,65	223,68
2	40	40	22,34	48,70	26,54	133,49
3	60	40	25,51	33,20	46,38	255,72
4	40	80	24,26	29,63	52,35	299,47
5	64,1	60	34,59	25,98	55,65	314,47
6	35,9	60	32,31	32,60	46,84	268,22
7	50	88,2	19,14	41,20	32,57	201,97
8	50	31,8	24,46	45,60	27,81	181,38
9	50	60	33,72	17,50	58,38	344,41
10	50	60	33,76	18,00	56,97	331,84
11	50	60	33,61	16,80	55,54	341,78
12	50	60	33,85	16,70	58,67	348,42

Os valores do rendimento de extração, IC_{50} (DPPH), FRAP e CFT variaram de 19,14% a 34,59%, 16,70 a 48,70 $\mu\text{gGAE g}^{-1}$, 26,54 a 58,67 $\mu\text{mol Fe(II)SE g}^{-1}$, e 133,49 a 348,42 $\mu\text{gGAE g}^{-1}$, respectivamente. Os coeficientes do modelo polinomial quadrático ajustado para cada variável resposta e a significância estatística de cada coeficiente de regressão são fornecidos na Tabela 9A. Os efeitos lineares e quadráticos da temperatura de reação, da concentração de etanol e o efeito de interação entre eles foram significativos para todas as variáveis

respostas ($p < 0,02$), como mostram os gráficos de Pareto (Figura 6 - A, C, E, G). A análise de variância (ANOVA, Tabela 9B) mostrou que os modelos polinomiais quadráticos (Equações 3.5–3.8) obtidos foram significativos ($p < 0,02$), confirmando o bom ajuste dos modelos e sua capacidade de explicar a variação nas respostas por meio de equações de regressão. A precisão dos modelos e o grau de concordância entre os valores experimentais e preditos foram avaliados com base no coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado (R_{aj}^2) e do desvio médio absoluto (DMA). Assim, os altos valores obtidos para R^2 ($\geq 0,888$), R_{aj}^2 ($\geq 0,794$) e ADD ($< 0,06$) indicam que os modelos podem representar adequadamente os efeitos da temperatura de reação e o solvente em diferentes concentrações de etanol nas respostas de rendimento, DPPH, FRAP e CFT.

Tabela 9 Coeficientes de regressão e avaliação dos modelos matemáticos para rendimento, IC_{50} , FRAP, e CFT dos extratos de casca de banana obtidos por ultrassom

	Rendimento	IC_{50}	FRAP	CFT
A. Coeficientes de regressão				
a_0	-86,80*	405,33***	-266,65**	-1953,32**
X_1	1,85***	-8,36***	5,23*	44,78**
X_1^2	-0,012***	0,063**	-0,027*	-0,28*
X_2	2,52***	-5,68***	6,02**	36,99***
X_2^2	-0,018***	0,033***	-0,033**	-0,19***
X_1X_2	-0,009***	0,030**	-0,037*	-0,25**
B. Anova: modelo polinomial quadrático				
Regressão	362,07*	1628,29*	1559,49*	59131,70*
Falta de ajuste	14,81***	3,39 ^{ns}	11,33 ^{ns}	579,92 ^{ns}
Erro puro	0,01	0,377	2,03	49,89
R^2	0,888	0,992	0,974	0,966
R_{aj}^2	0,794	0,985	0,953	0,939
DMA	0,061	0,027	0,038	0,046

^{ns} não-significativo, * $p < 0,02$, ** $p < 0,001$, *** $p < 0,0001$

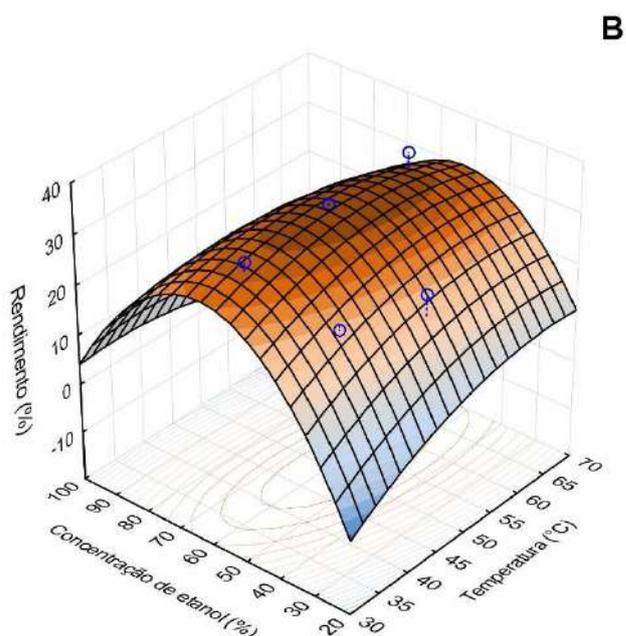
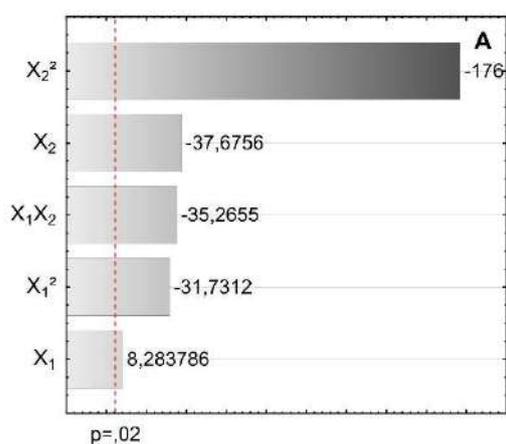
$$Y_{rendimento} = 33,74 + 0,30X_1 - 1,28X_1^2 - 1,35X_2 - 7,14X_2^2 - 1,80X_1X_2 \quad (3.5)$$

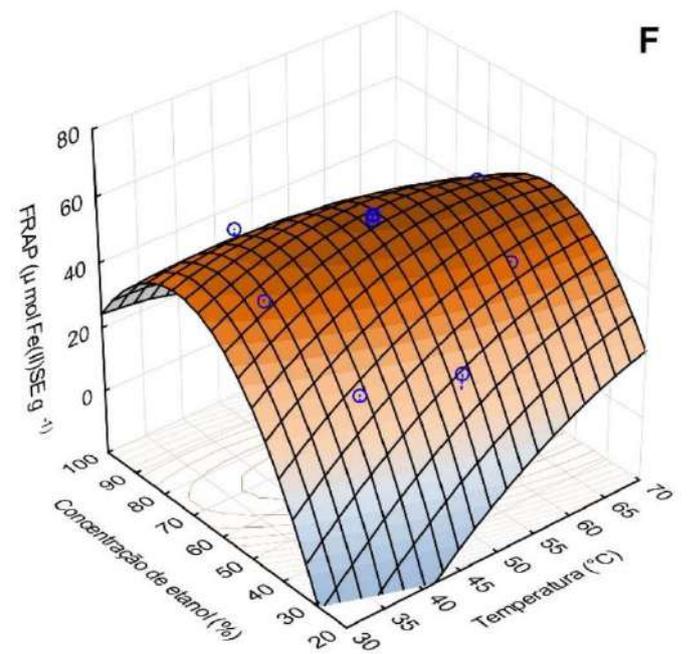
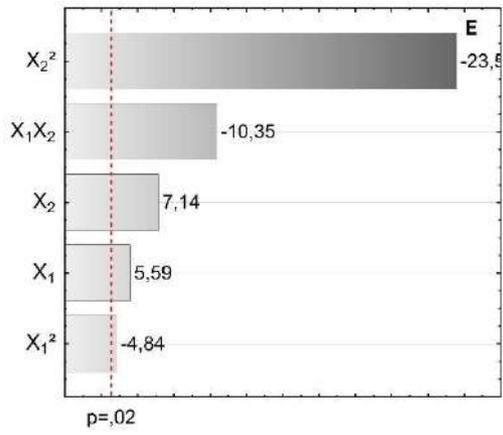
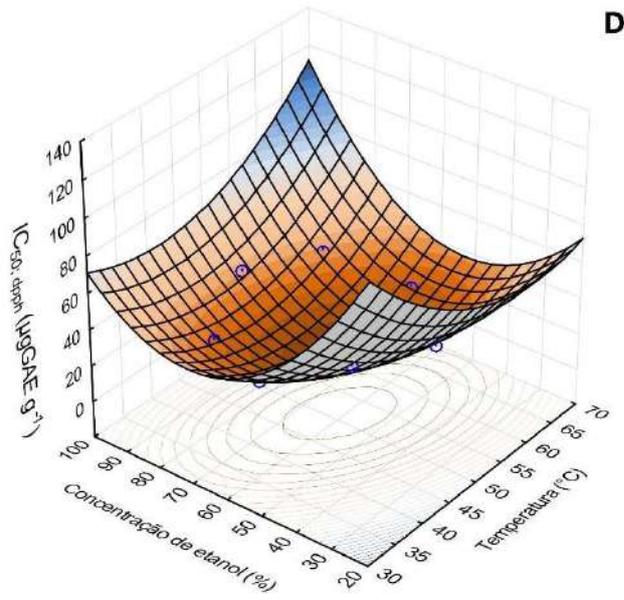
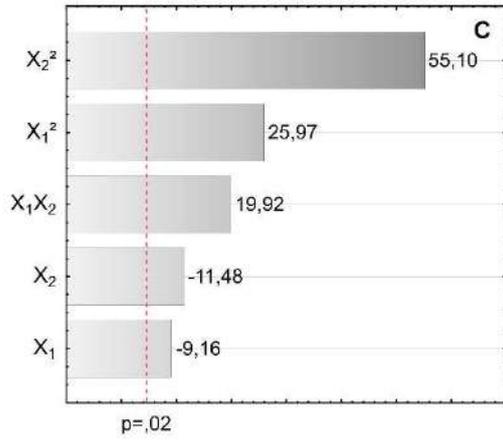
$$Y_{IC50} = 17,25 - 1,99X_1 + 6,32X_1^2 - 2,49X_2 + 13,42X_2^2 + 6,11X_1X_2 \quad (3.6)$$

$$Y_{Frap} = 57,32 + 2,82X_1 - 2,74X_1^2 + 3,60X_2 - 13,32X_2^2 - 3,37X_1X_2 \quad (3.7)$$

$$Y_{CFT} = 341,65 + 13,99X_1 - 28,52X_1^2 + 20,43X_2 - 78,66X_2^2 - 49,51X_1X_2 \quad (3.8)$$

Após o ajuste do modelo, foi possível construir os gráficos de superfícies de contorno representados pela Figura 16 (B, D, F, H). Com isso, podem ser observados os efeitos das variáveis independentes (temperatura de reação, X_1 , e concentração de etanol, X_2) e suas interações no rendimento dos extratos, conteúdo de fenólicos e na atividade antioxidante. O fator temperatura de reação teve um efeito sinérgico significativo com a concentração de etanol, com efeito negativo. O fator quadrático da concentração de etanol, X_2^2 , foi o que mais influenciou os resultados para todas as variáveis respostas, com efeito negativo. Isso significa que as superfícies tiveram um formato côncavo, em que os melhores resultados se encontram próximos aos pontos centrais do planejamento. O impacto negativo do termo quadrático da concentração de solvente pode ser explicado pelo fato de que a adição de água ao etanol melhora a taxa de extração e de recuperação de fenólicos, como relatado anteriormente por Shehata *et al.* (2021) e Castañeda-Valbuena *et al.* (2021). Esses resultados foram semelhantes também aos obtidos por Rodrigues *et al.* (2015), em que o efeito da concentração de etanol foi positivo para a obtenção de altas quantidades de fenólicos de cascas de jabuticaba, considerando, ainda, tempos mais baixos de extração por ultrassom. Ademais, os efeitos lineares de temperatura e concentração de solvente afetaram positivamente o conteúdo de fenólicos.





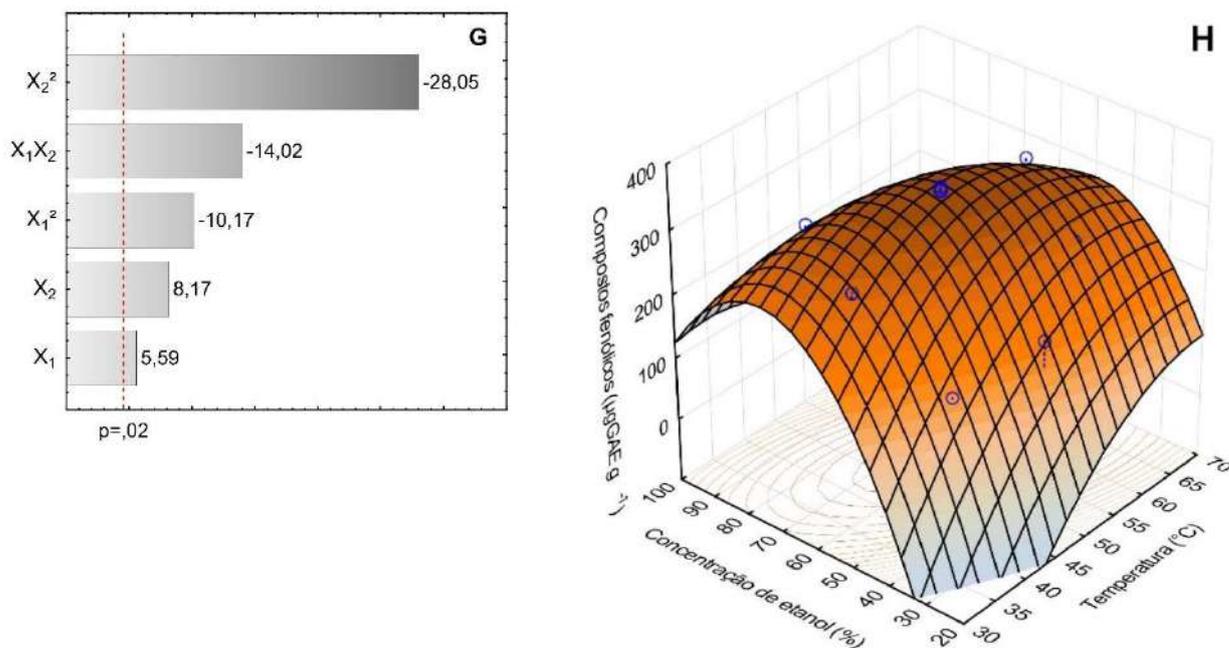


Figura 16 Valores de t calculado e gráficos de superfície de resposta para (A, B) rendimento dos extratos, (C, D) DDPH por IC₅₀, (E, F) FRAP, e (G, H) CFT de CBP.

Na extração sólido-líquido, o aumento na temperatura pode ocasionar uma taxa maior de recuperação de compostos bioativos. A diminuição da viscosidade do solvente e degradação da parede celular leva a uma maior penetração do solvente com o aumento da temperatura, possibilitando melhorias na transferência de massa (JOVANOVIĆ *et al.*, 2017; TOMŠIK *et al.*, 2016). Uma maior recuperação de CFT tem sido relatada com aumento da temperatura de extração, como para casca de romã (ŽIVKOVIĆ *et al.*, 2018) e para partes subterrâneas de *Gentiana asclepiadea* (JOVANOVIĆ *et al.*, 2022), utilizando temperaturas ultrassônicas na faixa de 20-80°C. Entretanto, as temperaturas altas podem causar maiores taxas de degradação de compostos fenólicos (DRANCA; OROIAN, 2016), principalmente flavonoides e antocianinas, que são sensíveis ao calor. No presente trabalho, isso também ocorreu, como mostrado pelo efeito negativo do fator quadrático da temperatura, X_1^2 (Figura 6G). O aumento da temperatura de reação pode ainda afetar a seletividade dos extratos, ou seja, compostos mais estáveis podem ser recuperados com o aumento da temperatura, deixando os extratos menos seletivos. Isso também ocorre quando é utilizado etanol como solvente, que possui afinidade com uma grande gama de compostos e moléculas presentes no material vegetal.

O efeito sinérgico entre etanol e temperatura de reação também contribuiu para o aumento da recuperação de compostos fenólicos, de maneira que vários mecanismos podem explicar esse fenômeno. As cascas de bananas apresentam grande quantidade de pectina com aglutinantes fenóis, de forma que essa interação fenol-macromoléculas é enfraquecida

pela combinação de temperatura e etanol aquoso. Essa combinação contribui para o aumento da recuperação de compostos fenólicos pelo amolecimento e inchaço dos tecidos vegetais; pelo aumento da solubilidade dos compostos na fase líquido-sólido; e pelo aumento da tensão superficial localizada entre etanol e água. De acordo com Náthia-Neves *et al.* (2017), esses efeitos combinados tornam o material mais permeável e facilitam a penetração do solvente, acelerando o processo de difusão de líquido.

5.3.4. Desejabilidade e validação

A desejabilidade para extração máxima de compostos fenólicos foi de 0,978. Esse valor pode variar de 0 a 1 e, quanto mais próximo da unidade, melhor para a otimização simultânea dos fatores estudados. A desejabilidade indica que a condição ótima, correspondente a cada resposta, está próxima de outros fatores, de maneira que pode haver uma condição experimental que os satisfaça simultaneamente. A Figura 7 apresenta os perfis para os valores preditos de desejabilidade na otimização das variáveis temperatura e concentração de etanol.

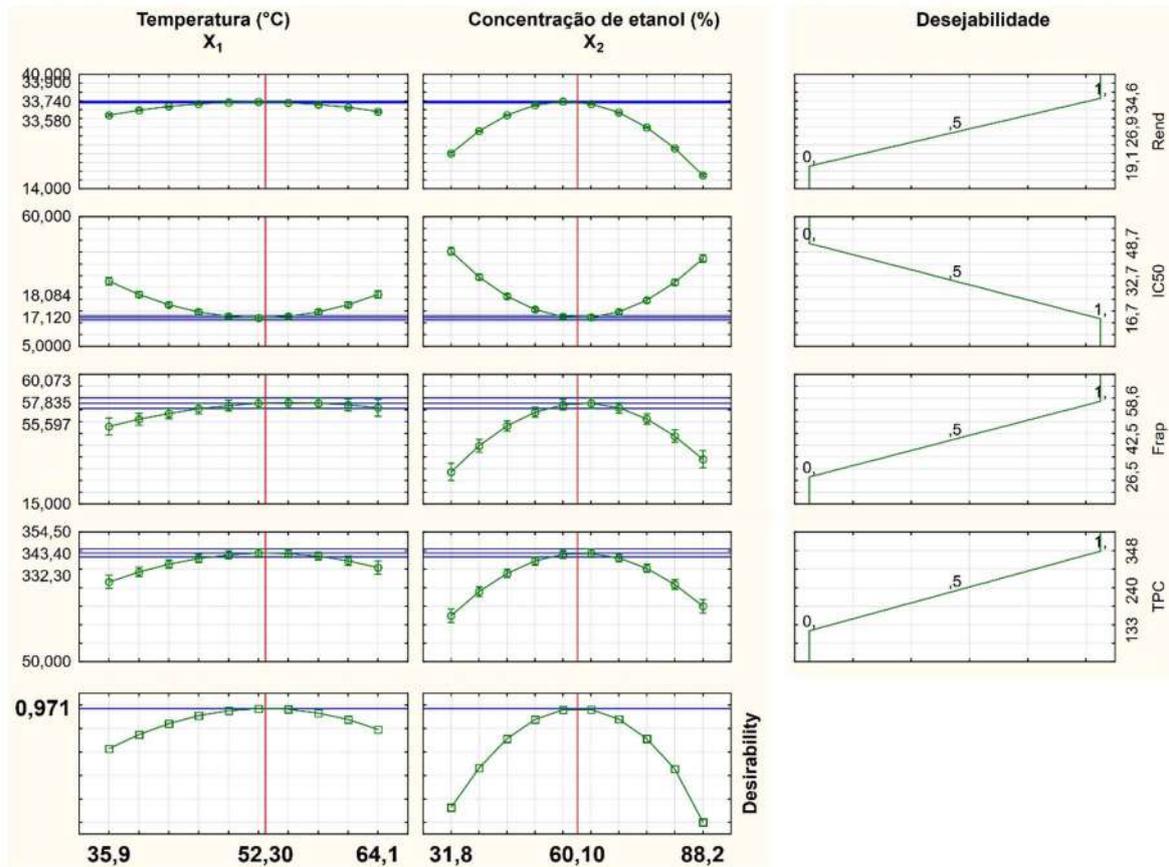


Figura 17 Perfil de desejabilidade usando o planejamento DCCR para otimizar a extração de compostos fenólicos das cascas de bananas por ultrassom.

De acordo com a Figura 17, a condição ótima, prevista para a extração de polifenóis com alto rendimento e atividade antioxidante de CBP, foi de 52,30°C (X_1) e 60,10% (X_2), com valores preditos para o rendimento, IC₅₀, FRAP e TPC de 33,74%, 17,12%, 57,84 µmol Fe(II)SE g⁻¹ e 343,40 µgGAE g⁻¹, respectivamente. Para validação dos modelos de cada variável resposta obtida na otimização extração, foram realizadas extrações (em triplicata) na condição otimizada (CO). Os resultados experimentais e a previsibilidade das respostas pelos modelos são apresentados na Tabela 10. Os valores obtidos para rendimento, IC₅₀, FRAP e TPC foram 34,28 ± 1,02%, 15,69 ± 2,08%, 60,74 ± 4,36 µmol Fe(II)SE g⁻¹ e 355,11 ± 4,99 µgGAE g⁻¹, respectivamente. A partir desses resultados experimentais, é possível validar o modelo RSM, uma vez que os valores estimados pelo modelo mostrado no perfil de desejabilidade variaram de 326,78-360,55 µgGAE g⁻¹, confirmando a previsibilidade do modelo ($p < 0,02$, considerando-se um intervalo de confiança = 0,98) para extração de polifenóis de CBP.

Tabela 10 Validação dos modelos a partir dos valores estimados para rendimento, atividade antioxidante (IC₅₀ e FRAP) e CFT.

Respostas	Valores estimados	Intervalo de confiança (0,98)	Valores experimentais
Rendimento (%)	33,74	±1,22	34,28 ± 1,02
IC ₅₀ (%)	17,12	±1,37	15,69 ± 2,08
FRAP (µmol Fe(II)SE g ⁻¹)	57,84	±3,19	60,74 ± 4,36
CFT (µgGAE g ⁻¹)	343,40	±15,83	355,11 ± 4,99

Condições ótimas para extração de compostos fenólicos, utilizando diferentes condições operacionais de ultrassom, são estudadas para diversos produtos vegetais. Shehata *et al.* (2021) obtiveram condições ideais de extração de polifenóis de casca de laranja com tempo de extração de 44 min, temperatura de extração de 50°C e concentração de etanol de 57,7%. Fadimu *et al.* (2020) encontraram os valores de temperatura = 47,82°C, tempo de extração = 31,63 min e concentração de etanol = 42,84% como condição ótima para extração de fenólicos de casca de melancia. Já para extratos de casca de romã, as condições ótimas de extração foram tempo de extração de 25 min, concentração de etanol de 59%, relação sólido/solvente de 1:44 e temperatura de extração de 80°C.

5.3.5. Comparação com os métodos convencionais de extração

A fim de avaliar o efeito dos parâmetros otimizados (52,30°C e 60,10%) da extração por ultrassom, os extratos obtidos no ponto ótimo foram analisados de acordo com o conteúdo de fenólicos totais (CFT) e flavonoides totais. Os valores obtidos de três repetições foram

comparados com os obtidos das extrações por soxhlet (50% e 99,5% de etanol) e hidrodestilação, consideradas como técnicas convencionais de extração (Figura 18).

Os valores obtidos de CFT na condição otimizada (CO) foram de $355,11 \pm 4,99 \mu\text{GAE g}^{-1}$, sendo superior e diferentes ($p < 0,05$) dos valores obtidos da extração usando métodos convencionais (soxhlet e hidrodestilação). Os valores de CFT obtidos pelas extrações convencionais foram de $237,82 \pm 5,96 \mu\text{GAE g}^{-1}$ para soxhlet a 50% de etanol, $211,74 \pm 2,21 \mu\text{GAE g}^{-1}$ para soxhlet a 99,5% de etanol e $82,46 \pm 6,07 \mu\text{GAE g}^{-1}$, para hidrodestilação. Resultados semelhantes foram recuperados de flavonoides, sendo $45,58 \pm 5,78 \mu\text{gQuE g}^{-1}$ obtidos na CO de ultrassom, $15,36 \pm 2,00 \mu\text{gQuE g}^{-1}$, na extração por soxhlet 50%, e $11,85 \pm 2,32 \mu\text{gQuE g}^{-1}$, na extração por soxhlet 99,5%. Quantidades significativas de flavonoides não foram recuperadas pelo método de hidrodestilação. A degradação de compostos bioativos pela temperatura é bem relatada na literatura, como demonstrado nos estudos de Vu *et al.* (2019) e Uquiche *et al.* (2022); a combinação de tempo prolongado na extração pode afetar ainda mais a redução de compostos fenólicos e flavonoides (AUNG *et al.*, 2022). Nesse sentido, técnicas convencionais de extração apresentam fatores que contribuem para uma menor eficiência de extração de compostos bioativos, como tempos e temperaturas de extração relativamente altos.

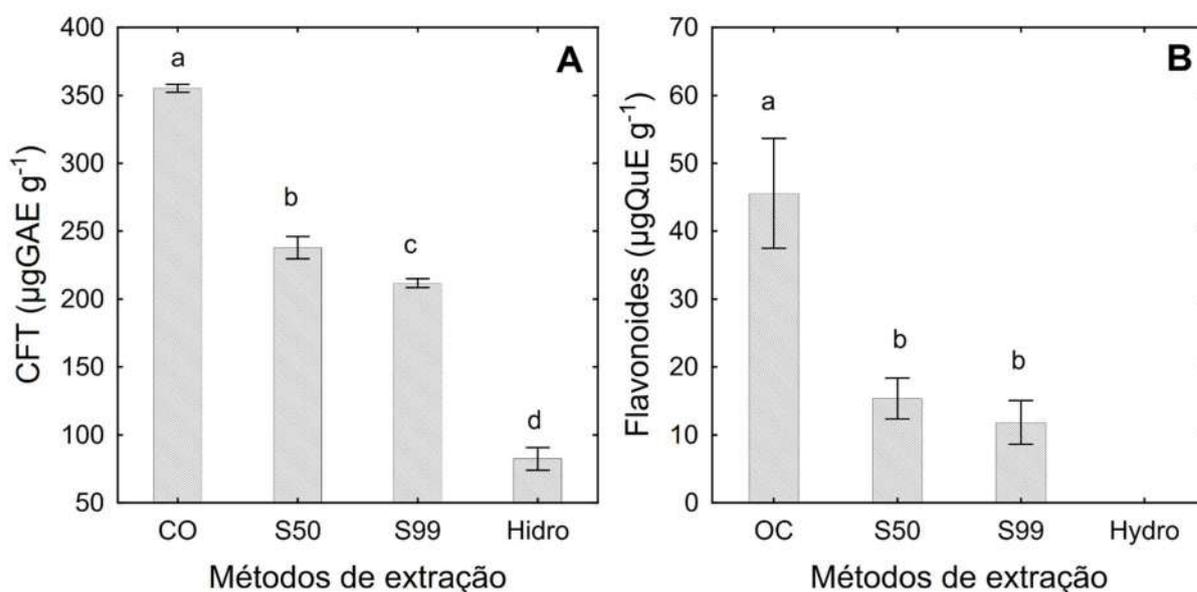


Figura 18 Conteúdo de fenólicos e flavonoides de extratos de casca de banana obtidos por diferentes técnicas de extração. Barras verticais são valores médios de CFT \pm DP. Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os métodos de extração (p -valor $< 0,05$). Nota: CO (condição otimizada), S50 (extração por soxhlet com etanol 50%); S99 (extração por soxhlet com etanol 99,5%), e Hidro (hidrodestilação).

Técnicas emergentes de extração podem ser usadas para aumentar a recuperação de compostos com alta capacidade antioxidante em curtos intervalos tempo de operação, considerando o uso de pré-tratamentos da matéria-prima que pode beneficiar a extração e o

uso de etanol como solvente, que, apesar ser ecológico, é considerado pouco eficaz devido à sua baixa seletividade. Assim, a técnica de extração por ultrassom pode contribuir para uma maior quantidade de compostos fenólicos recuperados.

5.4. Conclusão

A extração por ultrassom utilizando solvente etanol + água pode ser considerada um método eficiente, ecológico e econômico para a extração de polifenóis da casca de banana pré-tratadas. Um pré-tratamento de secagem com etanol e ultrassom por 10 min ajudou a reter quantidades mais significativas de compostos fenólicos das cascas de banana durante a etapa de pré-processamento da amostra. As variáveis avaliadas (temperatura e concentração de etanol), no processo de extração por ultrassom, influenciaram o rendimento, o teor de compostos fenólicos e antioxidantes em tempos de extração curtos (5 min). No entanto, o aumento da temperatura e concentração do solvente pode levar a perdas dos compostos selecionados. Os teores de compostos fenólicos e flavonoides também foram recuperados em maiores quantidades na condição otimizada de extração por ultrassom, em comparação com as técnicas convencionais de extração (soxhlet e hidrodestilação). Portanto, para que se possa obter uma recuperação máxima de compostos fenólicos, técnicas emergentes de extração devem ser utilizadas em combinação com o pré-processamento adequado do material.

5.5. Referências

AHMAD, T., DANISH, M. Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 330–348, 2018.

AKLILU, E. G. Modeling and optimization of pectin extraction from banana peel using artificial neural networks (ANNs) and response surface methodology (RSM). **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 15, n. 3, 2021.

AUNG, T.; KIM, S. J.; EUN, J. B. A hybrid RSM-ANN-GA approach on optimisation of extraction conditions for bioactive component-rich laver (*Porphyra dentata*) extract. **Food Chemistry**, v. 366, p. 130689, 2022.

BARNOSSI, A. EL; MOUSSAID, F.; IRAQI HOUSSEINI, A. Tangerine, banana and pomegranate peels valorisation for sustainable environment: A review. **Biotechnology Reports**, v. 29, e00574, 2021.

BENZIE I. F., STRAIN J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay. **Analytical Biochemistry**, v. 239, n. 1, p. 70–76, 1996.

BINDES, M. M.; REIS, H. M.; L. C. V.; BOFFITO, D. C. Ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from green tea leaves and clarification with natural coagulants (chitosan and Moringa oleifera seeds). **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 51, p. 111–119, 2019.

CÂMARA, J. S.; ALBUQUERQUE, B. R.; AGUIAR, J.; CORRÊA, R. C. G.; GONÇALVES, J. L.; GRANATO, D.; PEREIRA, J. A. M.; BARROS, L.; FERREIRA, I. C. F. R. Food bioactive compounds and emerging techniques for their extraction: Polyphenols as a case study. **Foods**, v. 10, n. 1, 37, 2021.

CARVALHO, G. R.; MASSARIOLI, A. P.; ALVIM, I. D.; AUGUSTO, P. E. D. Iron-Fortified Pineapple Chips Produced Using Microencapsulation, Ethanol, Ultrasound and Convective Drying. **Food Engineering Reviews**, v. 13, p. 726–739, 2021.

CASTAÑEDA-VALBUENA, D.; AYORA-TALAVERA, T.; LUJÁN-HIDALGO, C.; ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ, P.; MARTÍNEZ-GALERO, N.; MEZA-GORDILLO, R. Ultrasound extraction conditions effect on antioxidant capacity of mango by-product extracts. **Food and Bioproducts Processing**, v. 127, p. 212–224, 2021

CUNHA, R. M. C.; BRANDÃO, S. C. R.; MEDEIROS, R. A. B. DE; SILVA JÚNIOR, E. V. DA; FERNANDES DA SILVA, J. H.; AZOUBEL, P. M. Effect of ethanol pretreatment on melon convective drying. **Food Chemistry**, v. 333, p. 127502, 2020.

DRANCA, F.; OROIAN, M. Optimization of ultrasound-assisted extraction of total monomeric anthocyanin (TMA) and total phenolic content (TPC) from eggplant (*Solanum melongena* L.) peel. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 31, p. 637–646, 2016.

FADIMU, G. J.; GHAFOR, K.; BABIKER, E. E.; AL-JUHAIMI, F.; ABDULRAHEEM, R. A.; ADENEKAN, M. K. Ultrasound-assisted process for optimal recovery of phenolic compounds from watermelon (*Citrullus lanatus*) seed and peel. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 14, n. 3, p. 1784–1793, 2020.

FREITAS, L. D. C. DE; BRANDÃO, S. C. R.; SILVA, J. H. F. DA; ROCHA, O. R. S. DA; AZOUBEL, P. M. Effect of ethanol and ultrasound pretreatments on pineapple convective drying. **Food Technology and Biotechnology**, v. 59, n. 2, p. 209–215, 2021.

GONG, W.; LI, D.; WU, Y.; MANICKAM, S.; SUN, X.; HAN, Y.; TAO, Y.; LIU, X. Sequential phenolic acid co-pigmentation pretreatment and contact ultrasound-assisted air drying to intensify blackberry drying and enhance anthocyanin retention: A study on mass transfer and phenolic distribution. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 80, p. 105788, 2021.

ISHAK, N. A.; NOR, N. A.; PAK DEK, M. S.; BAHARUDDIN, A. S. Production of high tannin content and antioxidant activity extract from an unripe peel of *Musa acuminata* (Cavendish) using ultrasound-assisted extraction (UAE). **BioResources**, v. 15, n. 1, 2020.

JOVANOVIĆ, A. A.; ĐORĐEVIĆ, V. B.; ZDUNIĆ, G. M.; PLJEVLJAKUŠIĆ, D. S.; ŠAVIKIN, K. P.; GOĐEVAC, D. M.; BUGARSKI, B. M. Optimization of the extraction process of polyphenols from *Thymus serpyllum* L. herb using maceration, heat- and ultrasound-assisted techniques. **Separation and Purification Technology**, v. 179, p. 369–380, 2017.

JOVANOVIĆ, M.; MUDRIĆ, J.; DRINIĆ, Z.; MATEJIĆ, J.; KITIĆ, D.; BIGOVIĆ, D.; ŠAVIKIN, K. Optimization of ultrasound-assisted extraction of bitter compounds and polyphenols from

willow gentian underground parts. **Separation and Purification Technology**, v. 281, p. 119868, 2022.

LA ROSA, L. A. DE; MORENO-ESCAMILLA, J. O.; RODRIGO-GARCÍA, J.; ALVAREZ-PARRILLA, E. Phenolic compounds. *In*: YAHIA, E. M.; CARRILLO-LÓPEZ, A. (Eds.). . **Postharvest Physiology and Biochemistry of Fruits and Vegetables**. [s.l.] Woodhead Publishing, p. 253–271, 2019.

LLAVATA, B.; GARCÍA-PÉREZ, J. V.; SIMAL, S.; CÁRCEL, J. A. Innovative pre-treatments to enhance food drying: a current review. **Current Opinion in Food Science**, v. 35, p. 20-26, 2020.

MIANO, A. C.; ROJAS, M. L.; AUGUSTO, P. E. D. Combining ultrasound, vacuum and/or ethanol as pretreatments to the convective drying of celery slices. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 79, p. 105779, 2021.

MÜLLER, L.; FRÖHLICH, K.; BÖHM, V. Comparative antioxidant activities of carotenoids measured by ferric reducing antioxidant power (FRAP), ABTS bleaching assay (α TEAC), DPPH assay and peroxy radical scavenging assay. **Food Chemistry**, v. 129, p. 139–148, 2011.

MUNTEANU, I. G., APETREI, C. Analytical Methods Used in Determining Antioxidant Activity: A Review. **International journal of molecular sciences**, v. 22, n. 7, 3380, 2021.

NÁTHIA-NEVES, G.; TARONE, A. G.; TOSI, M. M.; MARÓSTICA JÚNIOR, M. R.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of bioactive compounds from genipap (*Genipa americana* L.) by pressurized ethanol: Iridoids, phenolic content and antioxidant activity. **Food Research International**, v. 102, p. 595–604, 2017.

ODEDINA, M. J.; CHARNNOK, B.; SARITPONGTEERAKA, K.; CHAIPRAPAT, S. Effects of size and thermophilic pre-hydrolysis of banana peel during anaerobic digestion, and biomethanation potential of key tropical fruit wastes. **Waste Management**, v. 68, p. 128–138, 2017.

PEREIRA, A.; MARASCHIN, M. Banana (*Musa* spp) from peel to pulp: Ethnopharmacology, source of bioactive compounds and its relevance for human health. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 160, p. 149-163, 2015.

QAWASMEH, A.; OBIED, H. K.; RAMAN, A.; WHEATLEY, W. Influence of fungal endophyte infection on phenolic content and antioxidant activity in grasses: Interaction between *Lolium perenne* and different strains of *Neotyphodium lolii*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 13, p. 3381–3388, 2012.

RAMANDI, N. F.; GHASSEMPOUR, A.; NAJAFI, N. M.; GHASEMI, E. Optimization of ultrasonic assisted extraction of fatty acids from *Borago Officinalis* L. flower by central composite design. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, n. Supplement 1, p. S23–S27, 2017.

RODRIGUES, S.; FERNANDES, F. A. N.; BRITO, E. S. DE; SOUSA, A. D.; NARAIN, N. Ultrasound extraction of phenolics and anthocyanins from jabuticaba peel. **Industrial Crops and Products**, v. 69, p. 400–407, 2015.

ROJAS, M. L.; AUGUSTO, P. E. D. Ethanol pre-treatment improves vegetable drying and rehydration: Kinetics, mechanisms and impact on viscoelastic properties. **Journal of Food Engineering**, v. 233, p. 17–27, 2018.

ROJAS, M. L.; SILVEIRA, I.; AUGUSTO, P. E. D. Ultrasound and ethanol pre-treatments to improve convective drying: Drying, rehydration and carotenoid content of pumpkin. **Food and Bioproducts Processing**, v. 119, p. 20–30, 2020.

ROLEIRA, F. M. F.; TAVARES-DA-SILVA, E. J.; VARELA, C. L.; COSTA, S. C.; SILVA, T.; GARRIDO, J.; BORGES, F. **Plant derived and dietary phenolic antioxidants: Anticancer properties** *Food Chemistry*, v. 183 (Part B), p. 235–258, 2015.

SANTOS, K. C.; GUEDES, J. S.; ROJAS, M. L.; CARVALHO, G. R.; AUGUSTO, P. E. D. Enhancing carrot convective drying by combining ethanol and ultrasound as pre-treatments: Effect on product structure, quality, energy consumption, drying and rehydration kinetics. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 70, p. 105304, 2021.

ŠEREMET, D., DURGO, K., JOKIĆ, S., HUDEK, A., CEBIN, A. V., MANDURA, A., JURASOVIĆ, J., & KOMES, D. Valorization of banana and red beetroot peels: Determination of basic macrocomponent composition, application of novel extraction methodology and assessment of biological activity in vitro. **Sustainability (Switzerland)**, v. 12, n. 11, 2020.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Measurement of antioxidant activity. **Journal of Functional**, v. 18, p. 757–781, 2015

SHEHATA, M. G.; ABD EL AZIZ, N. M.; YOUSSEF, M. M.; EL-SOHAIMY, S. A. Optimization conditions of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from orange peels using response surface methodology. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 45, n. 10, p. e15870, 2021.

SHRAIM, A. M.; AHMED, T. A.; RAHMAN, M. M.; HIJJI, Y. M. Determination of total flavonoid content by aluminum chloride assay: A critical evaluation. **LWT**, v. 150, p. 111932, 2021.

STECHER, G.; HUCK, C. W.; STÖGGL, W. M.; BONN, G. K. Phytoanalysis: A challenge in phytomics. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 1, p. 1-14, 2003.

TOMŠIK, A.; PAVLIĆ, B.; VLADIĆ, J.; RAMIĆ, M.; BRINDZA, J.; VIDOVIĆ, S. Optimization of ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from wild garlic (*Allium ursinum* L.). **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 502–511, 2016.

UQUICHE, E.; MILLAO, S.; VALLE, J. M. DEL. Extrusion affects supercritical CO₂ extraction of red pepper (*Capsicum annuum* L.) oleoresin. **Journal of Food Engineering**, v. 316, p. 110829, 2022.

VILKHU, K.; MAWSON, R.; SIMONS, L.; BATES, D. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry - A review. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 9, p. 161–169, 2008.

VU, H. T.; SCARLETT, C. J.; VUONG, Q. V. Maximising recovery of phenolic compounds and antioxidant properties from banana peel using microwave assisted extraction and water. **Journal of Food Science and Technology**, v. 56, n. 3, p. 1360–1370, 2019.

VU, H. T., SCARLETT, C. J., & VUONG, Q. V. Optimization of ultrasound-assisted extraction conditions for recovery of phenolic compounds and antioxidant capacity from banana (*Musa cavendish*) peel. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 41, n. 5, 2019.

WANG, L.; BOUSSETTA, N.; LEBOVKA, N.; LEFEBVRE, C.; VOROBIEV, E. Correlations between disintegration degree of fruit skin cells induced by ultrasound and efficiency of bio-compounds extraction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 52, 2019.

WANG, T.; JÓNSDÓTTIR, R.; ÓLAFSDÓTTIR, G. Total phenolic compounds, radical scavenging and metal chelation of extracts from Icelandic seaweeds. **Food Chemistry**, v. 116, n. 1, p. 240–248, 2009.

ŽIVKOVIĆ, J.; ŠAVIKIN, K.; JANKOVIĆ, T.; ČUJIĆ, N.; MENKOVIĆ, N. Optimization of ultrasound-assisted extraction of polyphenolic compounds from pomegranate peel using response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, v. 194, p. 40–47, 2018.

ANEXO 1



Contents lists available at ScienceDirect

Innovative Food Science and Emerging Technologies

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijset

Review Article

Moisture diffusion by the fractional-time model in convective drying with ultrasound-ethanol pretreatment of banana slices

Suañ José Granella^{*}, Taise Raquel Bechlin, Divair Christ

Laboratory of Storage and Prototyping of Drying Installations, Western Paraná State University, Universitaria Street, 2069 Cascavel-PR, 85819-110, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:

Pretreated banana slices
Page's model
Anomalous moisture diffusion
Ethanol
Ultrasound
Bioactive compounds

ABSTRACT

Innovative drying pretreatments play an essential role in preserving food and reducing drying energy consumption. The aim of this study was, therefore, to investigate the effect of drying pretreatments with ethanol (EH) and ultrasound (UA) on the drying kinetics and moisture diffusion through an anomalous solution by the fractional time, as well as to evaluate the physical, bioactive compounds and antioxidant properties of banana slices. The results indicated that Page's model analyzed the anomalous calculus approach for emerging drying techniques with the appropriate goodness of fit. The anomalous diffusivity approach described the experimental data well and provided new insights into the structure of food material. The new approach also showed that drying pretreatments promote convective drying, reduce drying time by up to 31% and save energy by 19%. Analytical results showed that banana slices pretreated with EH + UA had higher conservation of phenolic compounds and antioxidant activity, as well as an attractive color and high shrinkage. The findings could provide help in the large-scale processing of good-quality dried banana slices.

1. Introduction

The banana crop is largely grown by smallholders who usually rely on family labor, with the sale of the products being responsible for their main monthly income. Therefore, the crop is vital for millions of families, especially in various countries in Asia, America, and East Africa. India is the largest global producer with over 30 million tons, which is 26% of world production; China, Indonesia, Brazil, Ecuador, and the Philippines follow with 32.8%. (FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2021).

Bananas are high in fiber, antioxidants, and essential nutrients, especially potassium. They are mainly consumed fresh in various ways; however, due to their high perishability, chip production helps to reduce postharvest losses. Dehydration is one of the most common processing methods used to preserve fresh products and maintain their nutritional quality (Hasan et al., 2019). During drying, several processes are simultaneously involved, such as thermo-physical, chemical, and enzymatic changes. The extent of these processes depends on the hygroscopic and biological properties of the raw material. Capillary movement and water vapor diffusion are directly related to the drying conditions used, particularly temperature and water activity. Therefore, the drying

process can be studied by pre-established mathematical models, which are represented by the thin-layer drying kinetics derived from Fick's second law and the Crank model. According to Simpson et al. (2015), Crank's phenomenological model best fits the initial conditions and boundary conditions in different geometries for Fick's diffusion.

However, due to the intrinsically complex characteristics of the plant material as well as of the bananas, the assumptions of Fick's second law cannot be fully applied (Erbay & Icier, 2010). These structural changes are also present in convective drying and can be more or less pronounced depending on the pretreatment applied. In terms of ethanol and ultrasound pretreatments, it has shown great promise in speeding up the drying process. For example, da Cunha et al. (2020) reported a 20–41% reduction in drying time for pretreated melon slices in 50–100% ethanol solution, showing that the ethanol concentration directly affects the dehydration process. Rojas, Silveira, and Augusto (2020) also found that the pumpkin samples treated with ethanol and ultrasound dried faster than control samples, reducing the drying time by 59% and energy consumption by 44% to achieve the same moisture content. Alcohol is a green solvent with disinfecting properties and has a volatile potential that can significantly improve the drying process as well as affect the moisture diffusion mechanisms during drying.

^{*} Corresponding author at: Postgraduate Agricultural Engineering Program, Western Paraná State University/PGEAGRI, Universitaria Street, 2069 Cascavel-PR, 85819-110, Brazil.

E-mail address: suajgranella@hotmail.com (S.J. Granella).

<https://doi.org/10.1016/j.ijset.2022.102933>

Received 18 May 2021; Received in revised form 3 January 2022; Accepted 8 January 2022

Available online 12 January 2022

1466-8564/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Anomalous diffusion by fractional time modeling is an innovative tool shown to help describe the drying kinetics of foods as it considers changes in shrinkage and porosity (Simpson, Jaques, Nuñez, Ramírez, & Almonacid, 2013). The results obtained are very promising for food processing, as demonstrated by the drying of pomegranate peel in a double drum dryer (Galaz et al., 2017), the air-drying of apple slices (Ramírez, Astorga, Nuñez, Jaques, & Simpson, 2017), refractance window drying of apple slices (Rajoriya, Shewale, & Hebbar, 2019), and convective drying of orange peels pretreated with ozone (Bechlin, Granello, Christ, Coelho, & de Paz, 2020). Fractional calculus represents the phenomenon of actual anomalous diffusion (Simpson et al., 2013), indicating that the diffusion during drying may follow a super-diffusive mechanism that Fick's bases cannot adequately describe.

Therefore, this research aims to determine the diffusion mechanisms involved in convective drying of banana slices pretreated with ethanol and ultrasound by applying the anomalous diffusional formulation using the fractional calculus tool, as well as evaluate the polyphenol content and antioxidant activity and color change of the product.

2. Materials and methods

2.1. Raw material

Fresh bananas, Nanica variety, were purchased from a local market in Cascavel, Brazil, in March 2021. To determine the initial moisture content of the product, 40 g of the product was placed in an oven at 103 °C for 72 h. As a result, the initial moisture content of the samples was $75.15 \pm 0.52\%$ wet basis (wb).

The bananas were peeled and cut into 0.7 cm-thick slices with an average diameter of 3.54 cm using a mandolin slicer (Mandochef Tupperware, Rio de Janeiro, Brazil). The banana slices were immersed in 0.5% ascorbic acid solution and 1.0% citric acid solution for 15 min to prevent enzymatic browning, then pretreated and dried in the experimental stage.

2.2. Experimental stage

Ethanol (EH) pretreatment: Banana slice samples were immersed in 75% (v/v) ethanol solution at 5 and 10 min intervals, totaling two treatments. The ratio of sample per solution was 1:3 (w/w) to ensure that the concentration of the solution did not change during the immersion process. The temperature of the ethanol solution was kept constant at 25 °C with a thermostatically controlled circulating water bath.

Ethanol + Ultrasound-assisted (EH + UA) pretreatment: An ultrasonic bath (USC 1400, Unique, Indaiatuba, Brazil) with a frequency of 40 kHz and a volumetric power of 45 W/L was used for this pretreatment. The volumetric power was previously determined by a calorimetric method (Tiwari, 2015). The bath reservoir (2L) was filled with 75% ethanol, and the experimental conditions occurred as previously described in pretreatment EH and followed the same sample/solution ratio (w/w), with two further treatments being obtained. The ultrasonic bath temperature (25 °C) was kept constant by circulating the water bath.

Convective drying: After the EH and EH + UA pretreatments, the samples were subjected to convective drying at 55 °C and air velocity of 1.2 m s^{-1} using a hot-air forced convection dryer (TE-394, TECNAL, Piracicaba, Brazil). Samples of banana slices without pretreatment were also subjected to convective drying, thereby obtaining the control treatment. Finally, a total of 5 treatments (2 EH + 2 EH + UA + 1 control) were tested. All treatments were repeated four times.

The banana slices' mass loss during the drying process was measured periodically by the gravimetric method until constant weight after three measurements. During the drying process, the air temperature and the relative humidity were monitored with an auxiliary hygrometer, the following average values of 24.80 ± 1.27 °C and $43.45 \pm 2.62\%$ being obtained, respectively. Drying processes were also carried out on different days and times to avoid the influence of climatic conditions on

the drying air. This means that each repetition of each treatment was exposed to the same environmental conditions. The environmental conditions only changed among repetitions of the same treatment. The drying time elapsed until the samples reached the equilibrium moisture content when the mass of the samples was stabilized after three consecutive weightings.

After the experimental stage (pretreatment and convective drying), the banana slice samples were stored at -5 °C until the analytical tests were carried out.

2.3. Theoretical background: drying

2.3.1. Modeling and Fick's diffusion

With regard to the falling drying period, the movement of moisture from the inside of the material to the surface takes place in different ways, the molecular diffusivity being the most pronounced. In addition, the diffusivity depends on the material composition, porosity, temperature, water activity and the initial moisture content.

Fick's second law for unsteady-state diffusion, Eq. (1), can be used to determine the moisture ratio for cylindrical particles. For modeling purposes, banana slices were considered an isotropic material whose geometry can be described by a finite cylinder of length L and radius R. Therefore, the diffusion equation solutions for the plane sheet (Eq. (2), corresponding to length dimension) and infinite cylinder (Eq. (3), corresponding to radius dimension) given by Crank (1975), with the initial and boundary conditions described in Eqs. (1.1) (1.2) were applied as shown below. To both solutions, a uniform initial moisture distribution, negligible external resistance, constant diffusivity, and negligible shrinkage were assumed. It was also considered that the banana slices could be represented as a short cylinder since their lateral area represents ~30% of the total area.

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \nabla [D_{eff}(\nabla M)] \quad (1)$$

$$\begin{cases} t = 0, & \forall r: & M = M_0 \\ t > 0, & r = 0 & \left. \frac{\partial M}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \\ t > 0, & r = R: & M = M_e \end{cases} \quad (1.1)$$

$$\begin{cases} t = 0, & \forall z: & M = M_0 \\ t > 0, & r = 0 & \left. \frac{\partial M}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \\ t > 0, & z = L: & M = M_e \end{cases} \quad (1.2)$$

$$\bar{\theta}_L = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \sin^2(\alpha_n L) \exp(-\alpha_n^2 D_{eff} t) \quad (2)$$

$$\text{for } \alpha_n = \frac{(2n+1)\pi}{2L} \quad (2.1)$$

$$\bar{\theta}_R = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(\gamma_n R)^2} \exp(-\gamma_n^2 R^2 D_{eff} t) \quad (3)$$

$$\text{for } J_0(\gamma_n R) = 0 \text{ and } J_0 \text{ is the Bessel's function of order zero} \quad (3.1)$$

Then, the solution for a finite cylinder can be obtained by Newman's product between the solution for the plane sheet (Eq. (2)) and the infinite cylinder (Eq. (3)), as described in Eq. (4).

$$\bar{0}_{\text{finite cylinder}} = \bar{0}_t \cdot \bar{0}_R \quad (4)$$

where $\bar{0}$ is the average dimensionless moisture; M_t is the moisture content at a given time ($\text{kg}_{\text{water}} \text{kg}_{\text{dry weight}}^{-1}$); M_e is equilibrium moisture content ($\text{kg}_{\text{water}} \text{kg}_{\text{dry weight}}^{-1}$); M_0 is the initial moisture content of the banana slices ($\text{kg}_{\text{water}} \text{kg}_{\text{dry weight}}^{-1}$); M_e is the moisture content value of a wholly dried sample that reached equilibrium at a respective temperature for conductive drying kinetics; D_{eff} is the effective moisture diffusion coefficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$); L is half of the slice thickness (m); R is the average radius of the banana slices; and t is the drying time (s).

2.3.2. Anomalous diffusion by fractional-time modeling

The anomalous diffusion model for the plane sheet (Eq. (5)) and the infinite cylinder (Eq. (6)), which uses temporary fractional orders for porous biological materials, can adequately represent super-diffusion ($n > 1$) or slow diffusion ($n < 1$) (Simpson et al., 2015).

$$\bar{0}_t = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \cdot \sin(a_n L) \exp(-\alpha_n^2 D_{\text{eff}} t^n) \quad (5)$$

$$\bar{0}_R = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(\gamma_n R)^2} \exp(-\gamma_n^2 D_{\text{eff}} t^n) \quad (6)$$

The anomalous solution returns to the finite cylinder solution (Eq. (4)), which is also obtained by Newman's product between the anomalous solution for the plane sheet (Eq. (5)) and the infinite cylinder (Eq. (6)). It is noteworthy that if the anomalous model (Eq. 4) admits $n = 1$, it returns to Eqs. (2) (3) of moisture diffusion of Fick's law. Note that the generalized diffusion coefficient Deff has the dimension $\text{m}^2 \text{s}^{-n}$. In the present study, 10 terms of the series were considered (Eqs. (2), (3), (5), (6)).

2.3.3. Mathematical modeling.

Page's model (Eq. (7)) was used to study the drying curves of the slices. It generally fits well for drying data applied for long drying periods, such as drying banana slices with a hybrid dryer (da Camelo, Paes, Braz, Bruggianesi, & Guimarães, 2019).

$$MR = k_1 \exp(-k_2 t^n) \quad (7)$$

where k_1 is a constant dependent on material geometry ($k_1 = 0.81$ for an infinite slab, dimensionless); k_2 is a constant dependent on the D_{eff} and geometry L^2 (s^{-2n}); n assumes value 1 for the Fickian solution or different from 1 for anomalous cases.

The variations in the diffusion processes during drying are mainly related to the microstructure of the food; therefore, only one value of n should represent all the processes, independent of the drying temperature (n constant), while k_2 must increase with the temperature. This makes it possible to adapt the drying data and to search for a unique value of n and k_2 (Simpson et al., 2015). The differences between the model predictions and the experimental measurements were calculated using the residual sum of squares (RSS) and the correlation coefficient (R^2).

2.4. Drying time

The drying time required to reach the 20% (wb) moisture content of the banana slices was determined using the Page equation, with the variable drying time (t) isolated in the equation. The reduction in drying time was then calculated for each treatment using the drying time obtained of the control samples as a reference.

2.5. Energy consumption

An estimation of the total energy consumption (TE) was calculated according to considering 50 g of the fresh product by using Eq. (8), which represents the energy consumption during the ultrasound pretreatment (E_{us}) and convective drying (E_{cd}) as shown by Onwude,

Hashim, Abdan, Janius, & Chen, 2019 and Rojas et al., 2020.

$$TE = E_{\text{us}} + E_{\text{cd}} = \frac{(W \cdot V \cdot t_p) + (A \cdot v \cdot \rho_a \cdot C_{p_a} \cdot \Delta T \cdot t_d)}{m_p} \quad (8)$$

where A is the cross-sectional area of drying (m^2); v is the air velocity (m s^{-1}); ρ_a is the ambient air density; C_{p_a} is the specific heat capacity of ambient air ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) at a temperature of 25°C ; ΔT is the temperature difference between the ambient air and drying air; t_d is the drying time needed to the samples reach a moisture 20% wb; m_p is the mass of fresh product; W is the UA bath volumetric power (W/L) determined by the calorimetric method; V is the volume of water (L) used in the UA bath; and t_p is the time (s) of UA pretreatment.

2.6. Shrinkage

The diameter shrinkage (DS) and the thickness shrinkage (TS) after drying were defined as the percentage of reduction in the diameter and thickness of the dried samples compared to those of the fresh samples. Fifteen banana slices were used to determine the shrinkage of each treatment.

2.7. Analytical stage

2.7.1. Obtaining extracts

Samples (2 g) of milled banana slices were subjected to sieving to obtain an 18-mesh powder. Then, 20 mL aqueous solution composed of methanol, distilled water, and acetone (60/30/10, v/v) were added and stirred for 30 min at room temperature. The mixture was centrifuged using a centrifuge with refrigeration (6000R, CIENTEC, Belo Horizonte, Brazil) at 6000 rpm and 5°C for 10 min. The supernatant was collected and stored at -10°C for analysis.

2.7.2. Antioxidant activity

Antioxidant activities (AAs) were evaluated by DPPH and ferric reducing antioxidant power (FRAP) assays. The DPPH assay was carried out using the method reported by Müller, Fröhlich, and Böhm (2011), using banana slices extracts on a concentration of $2.0\text{--}20.0 \text{ mg ml}^{-1}$. Results were expressed as μg of gallic acid equivalents (GAE) per g sample in dry matter (DM) ($\mu\text{g GAE/g DM}$). The ferric reducing antioxidant power (FRAP) assay was performed as described by Müller et al. (2011) to an extract concentration of 10.0 mg ml^{-1} . The FRAP value was expressed as μmol of ferrous sulfate equivalents (Fe(II) SE) per g of sample in dry matter ($\mu\text{mol Fe(II)SE/g DM}$). All measurements were carried out in triplicate.

2.7.3. Phenolic content

The Folin-Ciocalteu reagent was used to determine total phenolic compounds (TPC), according to Wang, Jónsdóttir, and Ólafsdóttir (2009). The banana slices extracts were dissolved in methanol to obtain a concentration of 10.0 mg ml^{-1} . The standard curve was prepared with gallic acid in concentrations of $10\text{--}100 \mu\text{g/mL}$. The absorbance values were measured in a spectrophotometer (Femto-700 Plus model, São Paulo-SP, Brazil) at 760 nm , and the results were expressed in μg of gallic acid equivalents (GAE) per g of sample in dry matter ($\mu\text{gGAE/g DM}$).

2.8. Color change

The color of the banana slices was measured using a digital colorimeter (Konica Minolta, model CR 410, Osaka, Japan) with a 50 mm aperture. Sample readings were performed with three repetitions, obtaining mean values for L^* (lightness), a^* (redness), and b^* (yellowness). Color difference $\left[\Delta E = \sqrt{(L^* - L^0)^2 + (a^* - a^0)^2 + (b^* - b^0)^2} \right]$ was calculated from obtained L^* , a^* , and b^* values. L^0 , a^0 , and b^0 were

the color index of control samples.

2.9. Statistical analysis

Statistical analysis was performed by analysis of variance (ANOVA) at the 5% level of significance ($p < 0.05$). The LSD test was used to evaluate the significant differences among the means of the treatments at 5% significance. The data obtained were processed with the R-project software (version 4.0.5, R Development Core Team, Vienna, Austria).

3. Results and discussion

3.1. Drying kinetics

The drying curves obtained for each treatment were modeled using Fick's model (Fig. 1A) and Page's model by fractional time (Fig. 1B). The same drying air temperature ($55\text{ }^{\circ}\text{C}$) and velocity (1.2 m s^{-1}) were used in all treatments. Since fresh bananas have a high initial moisture content, long drying times are required to achieve an equilibrium water content (-11% – 14% , wb). So that the banana slice samples submitted to different drying pretreatments to reach, for example, 20.0% (wb) of moisture content, 230–335 min drying time were necessary (Fig. 2). The reduction in the drying time was 13.7% for banana slices pretreated with ethanol for 10 min and 31% for banana slices pretreated with EH + UA. The ability of ultrasound to cause cavitation in the tissues of plant material is well known (Chemat et al., 2017), along with the formation of microvoids that help increase the release of water vapor during drying. In the case of ethanol pretreatment, the fraction formed of ethanol/water, which is located in the most superficial zone of the banana slices, can influence the flow of liquid during drying. Ethanol also reduces the fluid's viscosity, boosting drying, especially in the early stages of the process. The surface tension gradient between water and ethanol favors a localized mass transfer known as the Marangoni effect. This occurs when two liquids have different surface tensions (Rojas et al., 2020). Ethanol also breaks down cell wall components, which allows for improved permeability. When drying, the ethanol is removed more quickly, creating an area with higher surface tension, which intensely moves the moisture until a new tension equilibrium occurs. (Rojas & Augusto, 2018).

The drying pretreatments, EH and EH + UA, affected the convective

drying process in different ways. The model constants fitted to the two cases, k_2 (constant dependent on the D_{eff} and L^2) and n (related to anomalous diffusion), are depicted in Table 1, as well as the statistical parameters that were chosen to assess the fit of the models. The first solution corresponds to Fick's second law model for an infinite slab and extended drying times (Fig. 1A), for $k_1 = 0.81\text{ (B}/\pi^2)$ and $n = 1$. The results show that k_2 increased from $80.05 \pm 1.04 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ (control samples) for $143.23 \pm 5.32 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ (EH + UA - 10 min pretreatment). There were also suitable adjustments of the experimental data to Fick's model with values of $R^2 > 0.97$ and $RSS < 6.17 \times 10^{-2}$.

The second case involves $k_1 \sim 0.81$ and n variable concurrently, which corresponds to the fractional time solution of the anomalous diffusion for long drying times (Fig. 1B). This solution showed k_2 values between $80.07 \pm 1.28 \times 10^{-4}\text{ s}^{-n}$ to $105.44 \pm 1.17 \times 10^{-4}\text{ s}^{-n}$ and lower than that in the first case. In addition, the k_2 values do not follow the same trend observed in the model of Fick's second law.

Concerning the parameter n , this showed an increasing behavior about pretreatment and application time. The lowest value of n (0.96) was found for the control treatment (without ethanol and ultrasound), while the highest value of n (1.18) was obtained for the pretreatment EH + UA for 10 min. These results could characterize the control treatment as Fickian process ($n = 1$) and the other treatments as anomalous superdiffusive ($n > 1$). The differences in diffusion mechanisms are primarily related to the food microstructure (Galaz et al., 2017).

Mathematically, both solutions from Page's model showed suitable adjustments to the experimental drying data. However, due to the exponential parameter n for fractional time, there were better adjustments for the anomalous solution, i.e., the values of R^2 (> 0.985) were higher than in the Fick solution, and values of RSS ($< 5.84 \times 10^{-2}$) were lower than the ones found for Fick's model.

An important point that should be emphasized from the drying data of pretreated banana slices was that the parameter n should not be constant and independent of temperature since n may be related to the microstructure of the food matrix as for both treatments lead to changes in the tissues of material and fluid flow, as previously discussed. This approach can partially explain the quality of fit by the Page's equation to the drying data.

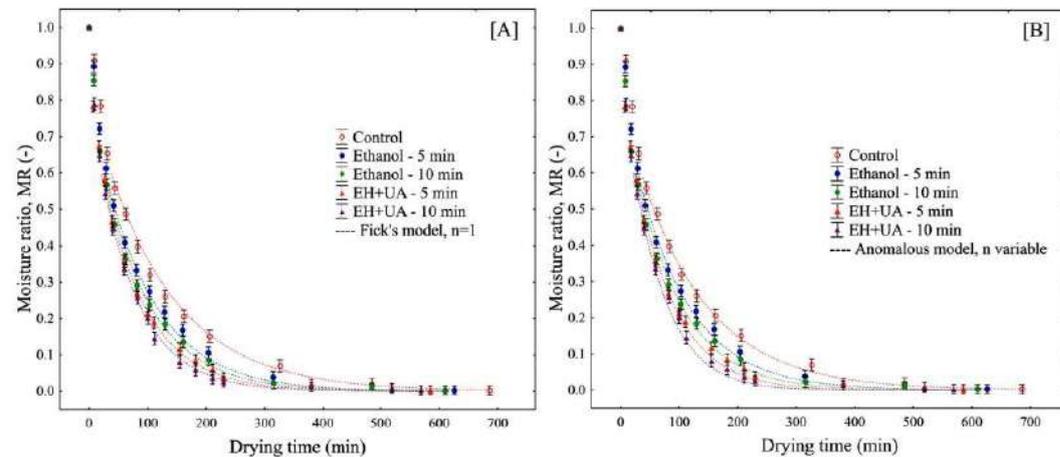


Fig. 1. Drying kinetics of dried banana slices under different drying pretreatments using (A) Fick's second law model and (B) anomalous model with n variable. Dots are experimental data, the vertical bars are the standard deviation, and dotted lines are the predicted data ($MR < 0.6$).

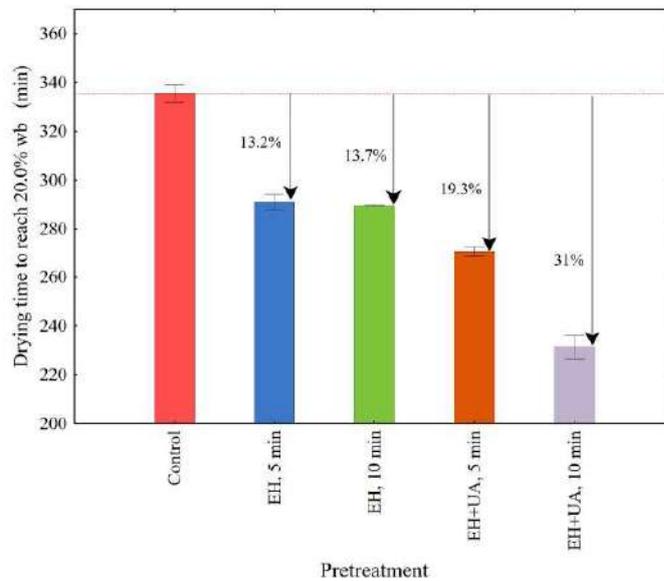


Fig. 2. Reduction of the drying time for each drying pretreatment of the banana slices until reaching a moisture content of 20% wb. Vertical bars are the standard deviation obtained from the four replicates. Different letters indicate significant differences among treatments ($p < 0.05$).

Table 1

Values of the coefficients obtained by modeling the drying curves of the banana slices pretreated with ethanol/ultrasound and their respective statistical parameters.

Treatment	Fick's model, $n = 1$			Anomalous solution, n variable			
	$k_2 \times 10^{-4}$ (s^{-1})	R^2	RSS 10^{-2}	$k_2 \times 10^{-4}$ (s^{-1})	n	R^2	RSS 10^{-2}
Control	80.05 ± 1.04	0.970	5.94	80.07 ± 5.44	0.96 ± 0.05	0.989	4.56
Ethanol (EH) 5 min	108.18 ± 5.87	0.971	5.83	100.79 ± 9.53	1.02 ± 0.08	0.985	5.05
Ethanol (EH) 10 min	118.17 ± 7.52	0.978	6.17	98.34 ± 5.54	1.07 ± 0.03	0.988	5.84
EH + UA 5 min	130.12 ± 4.38	0.983	4.63	105.44 ± 1.17	1.12 ± 0.04	0.988	4.88
EH + UA 10 min	143.23 ± 5.32	0.983	4.46	104.37 ± 3.02	1.15 ± 0.06	0.991	4.48

3.2. Effective diffusion coefficient

The estimates for the effective diffusion coefficient (D_{eff}) under different drying pretreatments are shown in Table 2. The range of the Fickian D_{eff} was 8.89×10^{-6} – $13.49 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, and the range of the Anomalous D_{eff} was 8.99×10^{-6} – $15.25 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. In both cases, the D_{eff} values of the pretreatments were higher when compared to the control one; furthermore, the values showed an increasing trend when the ultrasound was applied with ethanol and when the treatment time was increased from 5 min to 10 min.

The fractional-time anomalous diffusivity model offers new insights

Table 2

The range of the effective moisture diffusivity calculates by Fick's second law model and fractional time approach (anomalous solution) under different drying pretreatments.

Pretreatment	Fickian diffusion ^a $D_{eff} \times 10^{-6} (\text{m}^2 \text{ s}^{-1})$	Anomalous diffusion ^a $D_{eff} \times 10^{-6} (\text{m}^2 \text{ s}^{-1})$
Control	8.89 ± 0.25	8.99 ± 0.89
Ethanol (EH) 5 min	9.16 ± 0.77	10.22 ± 0.75
Ethanol (EH) 10 min	9.59 ± 0.45	11.02 ± 0.09
EH + UA 5 min	10.05 ± 0.88	11.68 ± 1.18
EH + UA 10 min	13.49 ± 1.45	15.25 ± 1.06

^a $R^2 > 0.98$, $RSS < 5.02 \times 10^{-2}$.

into the consideration of the structure of food material and capillary-induced surface diffusion. The approach achieved good agreement ($R^2 > 0.98$) with the experiment data and achieved superior results to Fick's solution diffusivity approach. The drying pretreatments studied can quickly convert more bound water into semi-bound water and free water, increase the free water content in the material, promote greater water transfer to the surface, and thus increase the moisture diffusion coefficient.

Drying pretreatments, in particular ultrasound, led to large cell deformation due to progressive cell breakdown; as a result, a drastic change in D_{eff} was obtained, which did not occur within the control treatment. Additionally, EH + UA pretreatment can cause certain deformations such as case hardening and crust formation, which influences moisture migration. A significant difference in moisture content can exist between the core and the surface of the product, which forms a covering layer at the outer transport boundary (Karunasena, Gu, Brown, & Senadeera, 2015), which also occurs at drying temperatures above 70 °C. This covering layer represents an additional barrier for moisture transport, which means that the water only exits the product as water vapor through internal evaporation. Furthermore, the vapor growth in the cover layer is improved, leading to a higher vapor diffusivity. Case

hardening is often associated with starchy food materials.

Fig. 1 also demonstrates a significant difference in MR between 0 and 400 min; at the end of the drying, however, both drying treatments showed an approximation in MR and thus in the diffusive mechanisms.

3.3. Energy consumption

The results presented so far have shown a reduction in drying time due to changes in the diffusion process and the moisture diffusion coefficients by treatments applied. These results are also interesting because they reveal the impacts of the total energy consumption of the process, considering that convective drying processes for products with high humidity demand long drying times, as was the case with banana slices. The total energy consumption during ultrasound and drying (until the moisture content reached 20%, wb) was estimated for each treatment and is shown in Table 3. ET ranged from 2.78 to 3.40 kWh kg⁻¹, with the highest value for the control treatment and the lowest consumption value for EH + UA for 10 min. Compared to the control, the energy for the studied pretreatments was reduced by up to 12.3 ± 0.5% (Ethanol) and 19.2 ± 2.5% (Ethanol + Ultrasound). Thus, despite being a simplified approach to energy consumption, it can be shown that both pretreatments can be economically compensated for during drying. Nevertheless, a reduction in energy consumption does not necessarily imply a reduction in overall production costs; operating, equipment, energy, and raw material production costs depend on the socioeconomic context of each region around the world.

Different studies report a reduction in energy consumption during drying after pretreatment with ethanol and ultrasound. According to Rojas et al. (2020), a reduction in energy consumption of 41% was achieved for pumpkin cubes up to a moisture content of 25% wb. Santos, Guedes, Rojas, Carvalho, & Augusto (2021) achieved a 62% reduction in energy consumption (up to a moisture content of 20%, wb) for carrot slices pretreated with ethanol and ultrasound for 30 min.

3.4. Shrinkage

Food product shrinkage is often associated with physical processes, particularly dehydration, which affects the texture and flavor of dry food. Shrinkage can be affected by several factors, including material microstructure and properties, mechanical properties, and processing. The change in diameter shrinkage (DS) and thickness shrinkage (TS) of the banana slices after different drying pretreatment are shown in Fig. 3. The banana slices had a minimal reduction in diameter; the DS values varied between 11.4%–13.5% and did not differ from the control samples ($p < 0.05$). However, TS showed more pronounced results than DS on fresh banana slices. Although of the TS values of the samples pretreated with EH were close to the control, they differed significantly from the EH + UA pretreatment ($p < 0.05$), which achieved the lowest

Table 3
Energy consumed for each convective drying pretreatment of the banana slices until reaching a moisture content of 20% wb.

Pretreatment	Energy consumption: Ultrasound (E_{us}) (kWh kg ⁻¹)	Energy consumption: Drying (E_{cd}) (kWh kg ⁻¹)	Total energy consumption (TE) (kWh kg ⁻¹)	Reduction of energy consumption (%)
Control	–	3.40 ± 0.05	3.40 ± 0.05	–
Ethanol (EH) 5 min	–	3.02 ± 0.02	3.02 ± 0.02	12.3 ± 0.5
Ethanol (EH) 10 min	–	3.01 ± 0.05	3.01 ± 0.05	12.5 ± 1.5
EH + UA 5 min	0.19 ± 0.00	2.76 ± 0.03	2.95 ± 0.02	14.1 ± 0.9
EH + UA 10 min	0.38 ± 0.00	2.40 ± 0.08	2.78 ± 0.09	19.2 ± 2.5

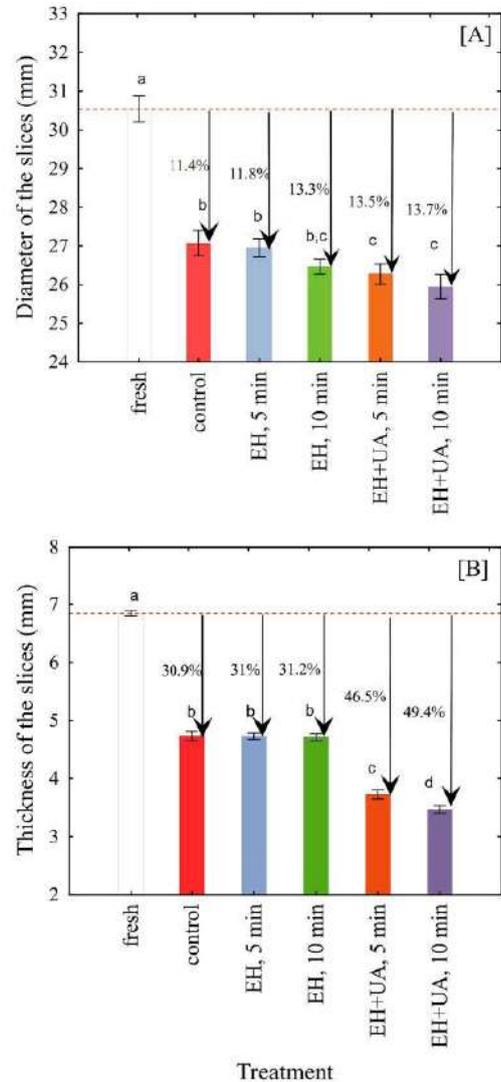


Fig. 3. (A) Diameter shrinkage and (B) thickness shrinkage of the banana slices after subjected to different pretreatment and convective drying.

thickness value. The thickness, in this case, was reduced by up to 49.4%, probably due to further tissue weakening and destruction of cell structures by ultrasound.

Another significant fact observed was that, after drying, the banana cortex shrank to a lower percentage than the core in all treatments, with a pronounced deformation in the concave shape. This phenomenon occurs because the core has less rigid cell structures than those found in the outermost area of the banana.

3.5. Antioxidant activity and phenolic content

Bananas provide nutrients that are beneficial to consumer health. It is the source of vitamins, minerals, organic acids, and flavonoids. Many of these compounds have high antioxidant activity, and their levels usually increase as the fruit ripens (Soorianathasundaram, Narayana, & Paliyath, 2016). The effect of pretreatment and convective drying on the antioxidant activity (AA) of banana slices was investigated by DPPH and FRAP assays, and the results are shown in Table 4. The DPPH (IC₅₀) and FRAP values in different banana samples showed the same trend. The AAs (DPPH and FRAP) values of the control samples were inferior to those of the banana slices pretreated with EH and EH + UA. A more significant decrease in antioxidant activity is commonly reported for dried products by convection than other emerging drying methods, as previously disclosed for persimmon (Kayacan et al., 2020) and garlic (Feng et al., 2021) using different drying methods.

The antioxidant activity was also assessed for dry samples without blanching, as immersion in ascorbic acid can affect this property in the material. However, no significant differences were obtained between control samples with and without blanching (Table 4, $p < 0.05$). We also did not evaluate the antioxidant activity and phenolic content in fresh samples, as the high moisture content can show inconsistent results. Thus, some loss of bioactive compounds can occur during the pretreatment of ethanol. However, our results indicated that the treated samples retained significant levels of compounds with antioxidant activity much higher than that of the control. In this case, the loss of bioactive compounds should have been little influenced due to the short treatment times.

On the other hand, the EH + UA pretreatment provided more significant antioxidant activity preservation than the control. This could be attributed to a shorter drying time and less thermal degradation of the bioactive compounds. For instance, in this respect, the total phenolic content values also decreased more expressively ($p < 0.05$) in the control samples, followed by the samples treated with ethanol, and finally for those treated with EH + UA. The TPC of the control samples (untreated) was 105.00 µgGAE/g DM, which was slightly lower than that of pretreated banana slices (154.61–172.59 µgGAE/g DM). These values are higher than those found of Sarpong et al. (2018) in the convective drying of banana slices at 60 °C and similar to the results of Amanor-Antemoh et al. (2020) using pretreatment with ethanol and ultrasound on pulsed-vacuum drying of apple slices.

3.6. Color change

The color changes of the fruits are directly related to their ripening and phytochemical composition. The color is susceptible to the processing techniques to which the product is exposed, mainly through thermal processes such as convective drying. Color changes in dried

foods by different drying methods are often reported, as in ginger (Ren et al., 2021), mushroom slices (Liu et al., 2021), *Stevia rebaudiana* leaves (Huang, Li, Wang, & Wan, 2021), and apple slices (Kahraman, Malvandi, Vurgus, & Feng, 2021). Color is still regarded as a rating indicator for dried foods, significantly impacting consumer preferences and acceptance.

Compared to the control samples, the drying pretreatments increased the L* and b* values and decreased the a* values (Table 5). It was found that the L* values of the banana slices pretreated with EH + UA differed from the others ($p < 0.05$), which made the samples lighter; the highest L* value occurred in the samples pretreated with ethanol and ultrasound for 5 and 10 min, with values of 61.34 ± 1.60 and 63.27 ± 1.11 , respectively. The b* values of dried samples showed a similar trend as the L* values. This color parameter can be considered necessary in this study as its positive value relates to more yellowish tones in the samples. Thus, both pretreatments (EH and EH + UA) had significantly higher and different ($p < 0.05$) b values than those of the control samples. The b* values increased from 22.99 ± 2.01 to 29.78 ± 1.38 when ultrasound was added to the ethanol pretreatment.

Samples without ethanol and ultrasound, on the hand, received the b* value of 20.58 ± 1.29 . In addition, pretreatment and drying also significantly impacted the b* values of banana slices, with the lowest values being for samples pretreated with EH + UA. Finally, the most significant color difference (ΔE) was also obtained for samples treated with EH + UA, with no difference between the treatment times ($p < 0.05$) was also obtained (Table 5).

This color difference can be seen visually in the photos of dried banana slices (Fig. 4), with light and yellow colors showing in the EH + UA samples images and faded colors in the images of the other treatments. In general, the reason for the color preservation in samples treated with ethanol and ultrasound is due to the lower degradation of bioactive compounds, as has already been reported here. Furthermore, the yellow color of the slices serves as a possible indicator of the content of provitamin A and its precursor β-carotene (Dhandapani, Singh, Arom, Bhattacharya, & Rajendran, 2017). The color can also be related to a higher amount of flavonoids, which are responsible for the outstanding aroma of the fruit. In summary, concerning the retention of bioactive compounds with antioxidant activity in samples pretreated with ethanol and ultrasound, adequate bioaccessibility and bioavailability of these nutrients must be adequate. Given that thermal processing improves the bioefficacy of retinol from bananas (Soorianathasundaram et al., 2016), appropriate processing that maximizes the bioavailability of nutrients in future clinical research is therefore essential to the full potential of natural foods to exploit.

4. Conclusion

According to the current research results, we concluded that different drying pretreatment techniques have significantly influenced

Table 4
Antioxidant activity (IC₅₀ and FRAP) and total phenolic content (TPC) of dried banana slices under different drying pretreatments.

Pretreatment	IC ₅₀ (µgGAE g ⁻¹ DM)	FRAP (µmol Fe(II)/SE g ⁻¹ DM)	TPC (µgGAE g ⁻¹ DM)
Control without blanching	10.15 ± 0.06 ^a	285.74 ± 6.09 ^a	–
Control	9.77 ± 1.06 ^a	286.98 ± 15.12 ^a	105.00 ± 8.22 ^a
Ethanol (EH) 5 min	6.05 ± 0.40 ^b	317.15 ± 8.22 ^b	131.10 ± 0.89 ^b
Ethanol (EH) 10 min	5.91 ± 0.73 ^b	311.99 ± 5.78 ^b	154.61 ± 12.85 ^c
EH + UA 5 min	5.04 ± 0.25 ^c	365.53 ± 3.35 ^c	156.11 ± 4.60 ^c
EH + UA 10 min	4.60 ± 0.51 ^c	388.64 ± 12.75 ^d	172.59 ± 7.27 ^d

Note: Different letters in the same column indicate significant differences among pretreatment ($p < 0.05$).

Table 5
The color parameters of dried banana slices under different drying pretreatments.

Pretreatment	L*	a*	b*	ΔE
Control	58.49 ± 0.96 ^a	14.50 ± 0.51 ^a	20.58 ± 1.29 ^a	–
Ethanol (EH) 5 min	58.63 ± 1.27 ^a	12.20 ± 0.27 ^b	22.99 ± 2.01 ^b	3.91 ± 1.39 ^a
Ethanol (EH) 10 min	59.40 ± 1.33 ^a	11.99 ± 1.21 ^b	24.23 ± 1.18 ^b	4.85 ± 0.51 ^b
EH + UA 5 min	61.34 ± 1.60 ^b	8.59 ± 0.35 ^c	29.78 ± 1.38 ^c	11.77 ± 0.58 ^b
EH + UA 10 min	63.27 ± 1.11 ^c	8.34 ± 0.60 ^c	29.32 ± 0.68 ^c	11.44 ± 1.02 ^c

Note: Different letters in the same column indicate significant differences among pretreatment ($p < 0.05$).

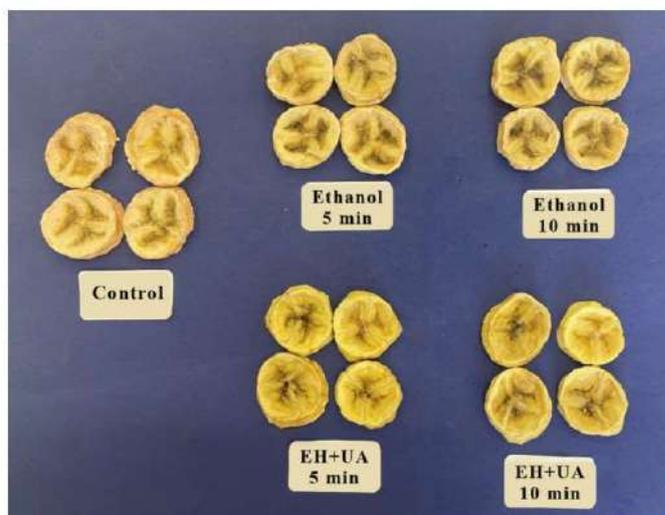


Fig. 4. Photos of dried banana slices pretreated with ethanol and ultrasound.

the drying process, bioactive compounds, and antioxidant and physical characteristics of bananas. The fractional-time anomalous diffusion approach may explain, in part, the goodness of fit of the Page model, and its results were found to be more suitable than the Fick model to represent moisture diffusion for pretreated samples. Anomalous diffusion related to the n values to the food microstructure and characterized the process as super-diffusive ($n > 1$). Thus, pretreatments (ethanol and ultrasound) boosted the convective drying process and reduced energy consumption. The banana slices pretreated with EH + UA had a superior physical quality with attractive color and preservation of bioactive compounds, mainly attributed to the reduction in drying time. However, a more pronounced retraction in the thickness of the banana slices was achieved. Future studies may focus on novel pretreatment techniques, emergent drying methods, and non-thermal processes, including improving the bioefficacy of nutrients from pretreated foods.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors are grateful for the support provided by the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel of Brazil and the Postgraduate Agricultural Engineering Program at Western Paraná State University.

References

Amanor-Atenuch, R., Zhou, C., Mujumdar, A., Osse, R., Talye Mustapha, A., Wahia, H., ... Ma, H. (2020). Effect of simultaneous dual-frequency ultrasound aided ethanolic pretreatment on drying kinetics, bioactive compounds, antioxidant activity, and physicochemical properties of apple slices using pulsed vacuum dryer. *Journal of Food Process Engineering*, 43, Article e13535. <https://doi.org/10.1111/jfpe.13535>

Bechlin, T. R., Granella, S. J., Christ, D., Coelho, S. R. M., & de Paz, C. H. O. (2020). Effects of ozone application and hot-air drying on orange peel: Moisture diffusion, oil yield, and antioxidant activity. *Food and Bioprocess Processing*, 123, 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2020.06.012>

Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion* (2nd, p. 414). Oxford: Clarendon Press.

da Camelo, R. S. S., Pass, J. L., Braz, M. R. S., Fruggianesi, G., & Guimarães, C. L. (2019). Kinetic drying of silver banana (*Musa spp.*) in hybrid dryer. *Revista Ciência Agronômica*, 50, 353–360. <https://doi.org/10.5935/1806-6690.20190042>

Chemat, F., Rombaut, N., Sicre, A. G., Meullemiestre, A., Fabiano-Tixier, A. S., & Abert-Vian, M. (2017). Ultrasound assisted extraction of food and natural products: Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. *Ultrasonics Sonochemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.08.035>

da Cunha, R. M. C., Brandão, S. C. R., de Medeiros, R. A. B., da Silva Júnior, E. V., Fernandes da Silva, J. H., & Azoubel, P. M. (2020). Effect of ethanol pretreatment on melon convective drying. *Food Chemistry*, 333, Article 127502. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127502>

Dhandapani, R., Singh, V. P., Arora, A., Bhattacharya, R. C., & Rajendran, A. (2017). Differential accumulation of β -carotene and tissue specific expression of phytoene synthase (MaPey) gene in banana (*Musa sp.*) cultivars. *Journal of Food Science and Technology*, 54, 4416–4426. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2918-8>

Erbay, Z., & Icier, F. (2010). A review of thin layer drying of foods: Theory, modeling, and experimental results. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50, 441–464. <https://doi.org/10.1080/10403990802437063>

FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2021). FAOSTAT Statistics Database. Food Agric. Data. <http://www.fao.org/faostat> (accessed 3.7.21).

Feng, Y., Xu, B., El Gasim, A., Yazoub, A., Ma, H., Sun, Y., ... Zhou, C. (2021). Role of drying techniques on physical, rehydration, flavor, bioactive compounds and antioxidant characteristics of garlic. *Food Chemistry*, 343, Article 128404. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128404>

Galaz, P., Valdenegro, M., Ramírez, G., Nunez, H., Almonacid, S., & Simpson, R. (2017). Effect of drum drying temperature on drying kinetic and polyphenol contents in pomegranate peel. *Journal of Food Engineering*, 208, 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.04.002>

Hazan, M. U., Malik, A. U., Ali, S., Imtiaz, A., Munir, A., Amjad, W., & Anwar, R. (2019). Modern drying techniques in fruits and vegetables to overcome postharvest losses: A review. *Journal of Food Processing & Preservation*, 43, Article e14280. <https://doi.org/10.1111/jfpp.14280>

Huang, X., Li, W., Wang, Y., & Wan, F. (2021). Drying characteristics and quality of Stevia rebaudiana leaves by far-infrared radiation. *LWT*, 140, Article 110638. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110638>

Kahraman, O., Malvandi, A., Vargas, L., & Feng, H. (2021). Drying characteristics and quality attributes of apple slices dried by a non-thermal ultrasonic contact drying method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 73, Article 105510. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105510>

Karunasena, H. C. P., Gu, Y. T., Brown, R. J., & Senadeera, W. (2015). Numerical investigation of case hardening of plant tissue during drying and its influence on the cellular-level shrinkage. *Drying Technology*, 33, 713–734. <https://doi.org/10.1080/07373997.2014.982759>

Kayacan, S., Karasu, S., Akman, P. K., Goktas, H., Doymaz, I., & Sogut, O. (2020). Effect of different drying methods on total bioactive compounds, phenolic profile, in vitro bioaccessibility of phenolic and HMF formation of persimmon. *LWT*, 118, Article 108830. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108830>

Liu, Z. L., Zielinska, M., Yang, X. H., Yu, X. L., Chen, C., Wang, H., ... Xiao, H. W. (2021). Moisturizing strategy for enhanced convective drying of mushroom slices. *Renewable Energy*, 172, 728–739. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.03.066>

- Müller, L., Fröhlich, K., & Böhm, V. (2011). Comparative antioxidant activities of carotenoids measured by ferric reducing antioxidant power (FRAP), ABTS bleaching assay (rTEAC), DPPH assay and peroxyl radical scavenging assay. *Food Chemistry*, 129, 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.04.045>
- Ouwude, D. I., Hashim, N., Abdan, K., Janius, R., & Chen, G. (2019). The effectiveness of combined infrared and hot air drying strategies for sweet potato. *Journal of Food Engineering*, 241, 75–87. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.08.008>
- Rajouliya, D., Shewale, S. R., & Habbar, H. U. (2019). Refractance window drying of apple slices: Mass transfer phenomena and quality parameters. *Food and Bioprocess Technology*, 12, 1646–1658. <https://doi.org/10.1007/s11947-019-02334-7>
- Ramírez, C., Astorga, V., Nuñez, H., Jaques, A., & Simpson, R. (2017). Anomalous diffusion based on fractional calculus approach applied to drying analysis of apple slices: The effects of relative humidity and temperature. *Journal of Food Process Engineering*, 40, Article e12549. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12549>
- Ren, Z., Yu, X., Yagoub, A. E. G. A., Fakayode, O. A., Ma, H., Sun, Y., & Zhou, C. (2021). Combinative effect of cutting orientation and drying techniques (hot air, vacuum, freeze and catalytic infrared drying) on the physicochemical properties of ginger (*Zingiber officinale roseoe*). *LWT*, 144, Article 111238. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111238>
- Rojas, M. L., & Augusto, P. E. D. (2016). Ethanol pretreatment improves vegetable drying and rehydration: Kinetics, mechanisms and impact on viscoelastic properties. *Journal of Food Engineering*, 233, 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.03.025>
- Rojas, M. L., Silveira, I., & Augusto, P. E. D. (2020). Ultrasound and ethanol pretreatments to improve convective drying: Drying, rehydration and carotenoid content of pumpkin. *Food and Bioprocess Processing*. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.10.008>
- Santos, K. C., Guedes, J. S., Rojas, M. L., Carvalho, G. R., & Augusto, P. E. D. (2021). Enhancing carrot convective drying by combining ethanol and ultrasound as pretreatment: Effect on product structure, quality, energy consumption, drying and rehydration kinetics. *Ultrasonics Sonochemistry*, 70, Article 105304. <https://doi.org/10.1016/j.ultrsonch.2020.105304>
- Sarpong, F., Yu, X., Zhou, C., Amenorfe, L. P., Bai, J., Wu, B., & Ma, H. (2015). The kinetics and thermodynamics study of bioactive compounds and antioxidant degradation of dried banana (*Musa ssp.*) slices using controlled humidity convective air drying. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 12, 1935–1946. <https://doi.org/10.1007/s11694-018-9609-1>
- Simpson, R., Jaques, A., Nuñez, H., Ramírez, C., & Almonacid, A. (2013). Fractional calculus as a mathematical tool to improve the modeling of mass transfer phenomena in food processing. *Food Engineering Reviews*, 5, 45–55. <https://doi.org/10.1007/s12399-012-9059-7>
- Simpson, R., Ramírez, C., Birchsmeier, V., Almonacid, A., Moreno, J., Nuñez, H., & Jaques, A. (2015). Diffusion mechanisms during the osmotic dehydration of Granny Smith apples subjected to a moderate electric field. *Journal of Food Engineering*, 166, 204–211. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.05.027>
- Sookanathanandaram, K., Narayana, C. K., & Paliyath, G. (2016). Bananas and Plantains. In B. Caballero, P. Finglas, & F. Toldri (Eds.), *Encyclopedia of food and health* (p. 4006). Waltham, Massachusetts: Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00064-4>
- Tiwari, B. K. (2015). Ultrasound: A clean, green extraction technology. *Trends in Analytical Chemistry*, 71, 100–109. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.013>
- Wang, T., Jónsdóttir, R., & Ólafsdóttir, G. (2009). Total phenolic compounds, radical scavenging and metal chelation of extracts from Icelandic seaweeds. *Food Chemistry*, 116, 240–248. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.02.041>