

ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AROMA DA BANANA PACOVÃ EM FUNÇÃO DE SUA MATURAÇÃO (AM)

Juliana Souza PEREIRA¹
Paula Suellen da Paz SILVA¹
Sergio Massayoshi NUNOMURA²

¹Bolsista PAIC/FAPEAM; ²Orientador CPPN/INPA

INTRODUÇÃO

A banana (*Musa spp.*) originária do continente asiático é uma das frutas mais consumidas no mundo, que apresenta grande valor econômico e alimentício, sendo explorada pelas sociedades da maioria dos países tropicais e subtropicais. Dentre as variações da espécie *Musa paradisiaca* L. destaca-se a variedade Pacovã, que atualmente é a cultivar mais plantada nas regiões Norte e Nordeste do Brasil, sendo originária da mutação da variedade Prata, porém com frutos 40% maiores (Medeiros 2012).

Durante a maturação do fruto, ocorre o amolecimento da polpa, a conversão de amido em açúcares simples, o aumento do teor de ácidos orgânicos e diminuição dos compostos fenólicos, resultando na redução da adstringência e aumento da acidez, além da liberação de substâncias voláteis responsáveis pelo aroma e sabor, que são características fundamentais para a aceitação da fruta (Francisco 2011). A mudança de cor da casca constitui uma das alterações mais notáveis durante o amadurecimento das bananas e serve como um referencial para se estabelecer, com certa precisão, o estágio de maturação dos frutos (Nogueira 2005). O aroma característico das bananas também se intensifica com o amadurecimento e é constituído por componentes voláteis de baixo peso molecular e de baixa polaridade, pertencentes a diversas classes químicas como ésteres, álcoois, ácidos orgânicos e fenólicos, sendo os ésteres os principais responsáveis pelo odor característico. Segundo Nascimento Jr. (2008), esses ésteres voláteis de cadeia normal e ramificada são formados pela reação entre álcoois e uma enzima denominada acetil-coenzima A, oriundos do metabolismo dos ácidos graxos e aminoácidos. O acetato de isoamila, o acetato de isobutila e a 2-pentanona são os componentes mais comumente descritos e detectados em maior quantidade em amostras de banana. Destacam-se ainda os butirato de isoamila, isobutirato de isoamila e isovalerato de isoamila. Consequentemente a análise de substâncias voláteis é de extrema importância para a compreensão do processo de amadurecimento e formação do sabor e odor da fruta, possibilitando o desenvolvimento de novas aplicações na indústria para seus derivados.

O presente trabalho visou avaliar a variação da composição química volátil do aroma de quatro estágios de maturação da banana da Amazônia (*Musa paradisiaca* variedade pacovã), que ocorre na região de Manaus.

MATERIAL E MÉTODOS

As bananas da variedade Pacovã estudadas foram adquiridas ainda verdes (primeiro estágio de maturação) em cacho inteiro na Feira da Manaus Moderna situada na zona sul de Manaus. As análises foram realizadas em duplicata para quatro estágios de maturação da banana Pacovã que foram classificados de acordo com a aparência do fruto em: verde, amarelo levemente esverdeado, amarelo com manchas escuras e totalmente escurecido.

Para a extração das substâncias voláteis da banana, utilizou-se o método de microextração em fase sólida (do inglês, *Solid Phase Micro Extraction - SPME*), uma técnica analítica moderna que consiste na captura da atmosfera gasosa em equilíbrio que circunda a amostra num sistema fechado (do inglês, *headspace*). A fibra escolhida para esta técnica foi a fibra CAR/PDMS, cuja aplicação é recomendada para gases e voláteis de média polaridade. Antes das análises, a fibra foi submetida ao processo de condicionamento no injetor de um cromatógrafo gasoso por 60 min a 250° C. Para cada estágio de maturação, foram fatiadas duas bananas inteiras com casca e em seguida, foram transferidas 5,0 g da amostra de bananas para um vial de *headspace*, um frasco de vidro de 40 mL com tampa rosqueável e septo de polietileno/teflon, para o qual em seguida foram adicionados também 1,5 g de cloreto de sódio. O vial contendo a amostra permaneceu em equilíbrio por 15 minutos em banho-maria a 50° C. Após esse tempo, a agulha do aparato de SPME foi introduzida pelo septo da tampa e a fibra foi então exposta ao *headspace* por 20 minutos à temperatura constante de 50° C. Após esse período, a fibra foi recolhida e imediatamente transferida para o cromatógrafo gasoso para injeção por dessorção térmica por 2 minutos.

As análises da composição volátil do aroma da banana Pacovã foram realizadas por cromatografia gasosa acoplada a detectores de ionização de chama (CG-DIC) e de espectrometria de massas (CG-EM).

As análises por CG-DIC foram realizadas num instrumento Agilent HP-6890 plus equipado com um sistema de duas colunas capilares e idênticas, uma apolar (HP-5) e outra polar (Innowax-20), com dimensões de (30 m x 250 µm, 0,25 µm), e dois detectores de ionização de chama (DIC). A programação de temperatura do forno da coluna foi a seguinte:

temperatura inicial de 33° C, seguida de rampa de aquecimento linear de 3°C/min até 264°C. As temperaturas do injetor e detector foram de 220° C e 280° C, respectivamente. O injetor foi operado no modo splitless, utilizando como gás de arraste hidrogênio com fluxo constante de 3,8 mL.min⁻¹.

Os componentes separados e identificados em cada coluna tiveram os seus tempos de retenção convertidos em seus respectivos Índices de Retenção Kóvats (IR) com o auxílio de uma série homóloga de alcanos (C-7 a C-30) injetada nas mesmas condições das amostras. A identificação dos componentes presentes foi realizada através da comparação dos índices de retenção obtidos experimentalmente com os publicados na literatura (Adams 2009; Welke 2012; Viegas 2007; Jennings e Shibamoto 1980).

A análise por CG-EM foi realizada num cromatógrafo da Thermo Scientific, modelo Trace GC Ultra, equipado com uma coluna capilar polar ZB-FFAP (dimensões de 60 m x 250 µm, 0,25 µm). A programação de temperatura do forno da coluna foi a mesma adotada na análise por CG-DIC: temperatura inicial de 33°C, seguida de rampa de aquecimento linear de 3°C/min até 264°C. As temperaturas do injetor e detector foram de 220°C e 270°C, respectivamente. O injetor foi operado no modo splitless, utilizando como gás de arraste hidrogênio com fluxo constante de 2,5 mL.min⁻¹. O equipamento estava acoplado a um espectrômetro de massas da Thermo Scientific com analisador do tipo quadrupolo simples, modelo DSQ-II, operando com ionização por impacto eletrônico a 70 eV, no modo positivo por varredura de 40 a 400 (m/z), a temperatura da fonte de íons foi de 200°C. Os componentes separados e identificados tiveram os seus tempos de retenção convertidos em seus respectivos Índices de Retenção (IR) com o auxílio de uma série homóloga de alcanos (C-7 a C-30), que foi injetada nas mesmas condições das demais amostras. A identificação dos componentes presentes foi realizada através da comparação dos espectros de massas obtidos com os espectros das bibliotecas da National Institute of Standards and Technology (NIST), Adams e do próprio grupo de pesquisa, bem como pela comparação com os índices de retenção obtidos experimentalmente com os publicados na literatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os quatro diferentes estágios da banana Pacovã tiveram seus aromas extraídos pela técnica de HS-SPME e analisados por CG-EM em coluna polar. Os perfis cromatográficos obtidos são apresentados abaixo na figura 1.

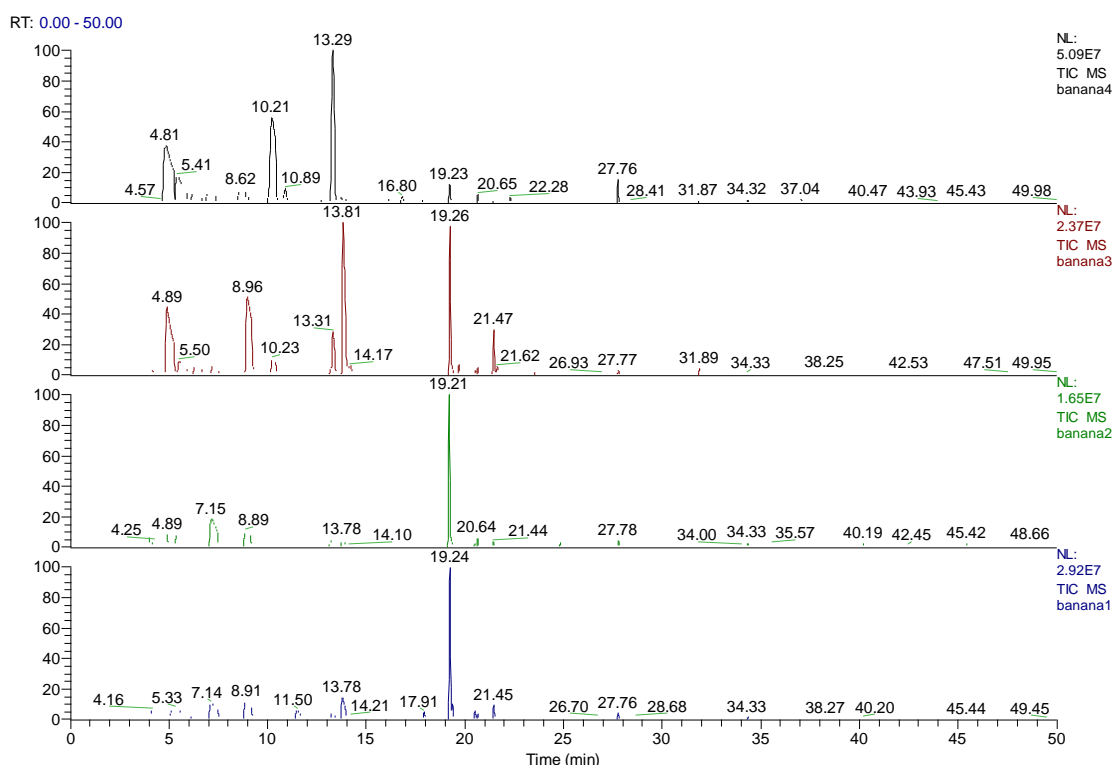


Figura 1. Perfil cromatográfico do aroma da banana Pacovã dos quatro diferentes estágios analisados que foram extraídos por SPME com fibra CAR-PDMS e analisada por CG-EM em coluna ZB-FFAP. Amostra banana1 (azul) refere-se ao estágio verde, banana2 (verde) ao estágio amarelo levemente esverdeado, banana3 (vermelho) ao amarelo com algumas manchas escuras e banana4 (preto) ao estágio totalmente escuro.

Observa-se claramente pelos perfis cromatográficos, a transição da composição do aroma entre os seus quatro diferentes estágios. Nos estágios iniciais, referentes aos frutos não maduros (estágios 1 e 2) observa-se a presença de poucos componentes voláteis e de um componente majoritário com tempo de retenção de 19,2 min. Nos estágios 3 e 4, referentes aos frutos já maduros e onde o aroma da banana já é mais perceptível e conhecido, observa-se uma composição mais variada, sem a presença de um componente majoritário.

Cada estágio de maturação do fruto foi analisado separadamente, analisando os espectros de massas dos picos principais identificados em cada cromatograma por meio da comparação com os espectros de massas contidos nas bibliotecas disponíveis. Foram calculados os índices de retenção, a partir do padrão de série homóloga de n-alcenos (C-7 a C-30), que foram comparados com os índices de experimentais publicados na literatura.

O hexanol e o *trans*-2-hexen-1-ol estão presentes em todas as fases de amadurecimento da banana como pode ser visto na tabela a seguir. Nos dois primários estágios, os principais compostos detectados foram álcoois, como hexanol (0,77%), 1-penten-3-ol (0,67%), 2-pentenol (38%), 2-etil-hexanol (0,11%) e 2-hexenol (0,23%), e aldeídos, como hexanal (53,73%), 2-hexenal (0,31%) e 2-nonenal (0,14%). A composição química identificada da banana Pacovã no terceiro estágio ainda apresenta álcoois e aldeídos em sua maioria, mas há a presença do éster acetato de isoamila (0,17%) e de ácidos como ácido isovalérico (0,02%) e ácido hexanóico (0,02%). Na última fase de maturação, os ésteres voláteis são a classe de substâncias que prevalece, destacando-se a presença de acetato de etila (0,10%), acetato de butila (0,07%), formato de isoamila (3,77%), 2-metil-butirato de isoamila (0,18%), acetato de isoamila (0,03%), acetato de isobutila (0,13%) que são compostos frequentemente citados na literatura.

Tabela 1. Principais componentes identificados no aroma da banana Pacovã nas análises de CG-EM e seus tempos de retenção (TR) médios para as respectivas fases de maturação dos frutos em que foram detectados

| Componente | Fase de maturação | TR médio (min) | Componente | Fase de maturação | TR médio (min) |
|--|-------------------|----------------|------------------------------|-------------------|----------------|
| Hexanal | 1, 2 e 3 | 8,92 | Ácido acético | 3 e 4 | 23,56 |
| 1-Penten-3-ol | 1 e 2 | 11,48 | Benzaldeído | 3 | 26,37 |
| <i>trans</i> -2-Hexenal | 1, 2 e 3 | 13,79 | Ácido isovalérico | 3 e 4 | 31,88 |
| <i>cis</i> -2-Penten-1-ol | 1 | 17,91 | Ácido hexanóico | 3 | 38,25 |
| Hexanol | 1, 2, 3 e 4 | 19,24 | Éter dimetílico | 4 | 5,41 |
| <i>trans</i> -2-Hexen-1-ol | 1, 2, 3 e 4 | 21,45 | Acetato de isobutila | 4 | 7,03 |
| <i>trans</i> -2-Nonenal | 1 | 26,70 | Formato de isopentila | 4 | 8,62 |
| Nonadien-2(<i>trans</i>)-6- (<i>cis</i>)-al | 1 | 28,68 | 2-metil-butirato de isoamila | 4 | 16,04 |
| <i>cis</i> -3-Hexen-1-ol | 2, 3 e 4 | 19,94 | Isovalerato de isoamila | 4 | 16,80 |
| 2-Etil-hexanol | 2 | 24,83 | <i>trans</i> -3-Hexen-1-ol | 4 | 19,66 |
| Acetato de isoamila | 3 e 4 | 10,22 | <i>cis</i> -4-Hexen-1-ol | 4 | 22,28 |
| Álcool Isoamílico | 3 | 13,31 | Isobutirato de amila | 4 | 34,96 |
| Ciclopentanol | 4 | 15,30 | 3-Hidróxi-hexanoato de etila | 4 | 32,24 |
| Acetato de etila | 3 e 4 | 4,85 | | | |

Os resultados obtidos nos cromatogramas da análise de CG-DIC também estão de acordo com o que foi observado na análise de CG-EM, uma vez que nas três primeiras fases de amadurecimento os componentes majoritários identificados foram álcoois e o hexanal e, na quarta fase, a maior concentração é atribuída a ésteres.

Portanto, os resultados obtidos nas análises cromatográficas estão de acordo com o que é descrito na literatura porque as classes de compostos mais importantes descritos são, respectivamente, ésteres, álcoois, ácidos orgânicos e carbonilados como aldeídos e cetonas. Segundo Nascimento Jr. (2008), durante o processo de maturação do fruto, ocorre a formação de ésteres voláteis formados por álcoois e enzimas derivados de ácidos graxos e aminoácidos do processo de conversão do amido em açúcares. Além disso, após os ésteres, a classe de substâncias, os álcoois são a segunda classe de compostos voláteis mais importantes encontrados nos extratos de bananas.

CONCLUSÃO

O método de microextração em fase sólida mostrou-se simples e eficiente para avaliar a composição volátil da banana Pacovã nos quatros estágios de maturação. A fibra utilizada, de carboxen-PDMS, mostrou-se bastante apropriada e capaz de extrair os componentes voláteis. A análise realizada por cromatografia gasosa acoplada tanto com detectores de ionização de chamas como de espectrometria de massas possibilitou a identificação dos componentes extraídos com bastante confiabilidade. Observou-se que o processo de amadurecimento da banana Pacovã está associado à variação da composição volátil, que nos estágios não maduros produzem basicamente álcoois e aldeídos, passando então para o estágio maduro a produzir principalmente ésteres. O estudo da variação da composição volátil da banana Pacovã realizado foi um trabalho inédito.

REFERÊNCIAS

- Adams, R.P. 2009. *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/ Mass Spectroscopy*. Allured Books, Illinois, 4^a. edição, pp.804.
- Francisco, M. S. 2011. *Diagnóstico da produção e qualidade dos frutos de banana (Musa spp), cultivada no município de Bananeiras - PB*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Bananeiras, Paraíba. 87 p.
- Jennings, W.; Shibamoto, T. 1980. *Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography*. Academic Press: New York, 1980.
- Medeiros, F.A.S.B. 2012. *Relações entre características de crescimento e a produção de banana Pacovan irrigada*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, Rio Grande do Norte. 51 p.
- Nascimento Jr., B.B. 2008. *Estudo químico de bananas musa spp ao longo do amadurecimento*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 195pp.
- Nogueira, D.H. 2005. *Fisiologia e conservação pós-colheita de bananas 'Nanica' e 'Pacovan' tratadas com carbureto de cálcio*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal, Areia, Paraíba. 114p.
- Viegas, M.C.; Bassoli, D.G. 2007. Utilização do índice de retenção linear para caracterização de compostos voláteis em café solúvel utilizando GC-MS e coluna HP-INNOWAX. *Química Nova*, 30(8): 2031-2034.
- Welke, J.E. 2012. *Uso da microextração em fase sólida e da cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente na caracterização de voláteis de vinhos gaúchos*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul. 167 pp.