



Ciência e Tecnologia de Alimentos

ISSN: 0101-2061

revista@sbcta.org.br

Sociedade Brasileira de Ciência e

Tecnologia de Alimentos

Brasil

Braga do NASCIMENTO JUNIOR, Baraquizio; Peçanha OZORIO, Leonardo; Moraes REZENDE, Claudia; Gomes SOARES, Antônio; de Oliveira FONSECA, Marcos José
Diferenças entre bananas de cultivares Prata e Nanicão ao longo do amadurecimento:
características físico-químicas e compostos voláteis
Ciência e Tecnologia de Alimentos, vol. 28, núm. 3, julio-septiembre, 2008, pp. 649-658
Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos
Campinas, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=395940088022>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

Diferenças entre bananas de cultivares Prata e Nanicão ao longo do amadurecimento: características físico-químicas e compostos voláteis

Differences between Prata and Nanicão banana cultivars during ripening: physicochemical characteristics and volatile compounds

Baraquizio Braga do NASCIMENTO JUNIOR^{1*}, Leonardo Peçanha OZORIO², Claudia Moraes REZENDE², Antônio Gomes SOARES³, Marcos José de Oliveira FONSECA³

Resumo

Bananas verdes [Nanicão (*Musa* sp., subgrupo Cavendish) e Prata (*Musa* sp., subgrupo Prata)] foram estudadas durante o seu amadurecimento. As propriedades físicas (firmeza), físico-químicas (pH, acidez total titulável e sólidos solúveis) e químicas (açúcares, compostos fenólicos e voláteis) foram analisadas e demonstraram diferenças significantes ($p \leq 0,05$) entre as bananas. A banana Prata apresentou valores mais altos de compostos fenólicos, sólidos solúveis, açúcares e firmeza do que a banana Nanicão. O método de coleta e análise dos compostos voláteis foram o *headspace* em dedo frio e a cromatografia gasosa. Os ésteres acetatos, butiratos, isobutiratos e isovaleratos foram predominantes. A banana Prata produziu maiores concentrações de voláteis do que a Nanicão, exceto para os acetatos. O comportamento das curvas de produção dos ésteres seguiu um aumento contínuo, até um pico, para em seguida apresentar uma diminuição no estágio de escurecimento das cascas dos frutos.

Palavras-chave: bananas; amadurecimento; voláteis; cromatografia gasosa; avaliação quantitativa.

Abstract

Fresh green bananas [Nanicão (*Musa* sp., subgroup Cavendish) and Prata (*Musa* sp., subgroup Prata)] were studied during their ripening. Physical (firmness), physicochemical (pH, total titrable acidity and soluble solids) and chemical properties (sugars, phenolics and volatile compounds) were analyzed and showed significant differences ($p \leq 0.05$). Prata presented higher values of phenolic compounds, soluble solids, sugars and firmness than Nanicão. A method to quantify the emission of esters was developed by cryogenic headspace and gas chromatography. Acetates, butyrates, isobutyrate and isovalerates were predominant. Prata produced a higher volatile concentration than Nanicão, except for acetates. In most cases, the amount of volatiles increased continuously until peel browning, followed by a decrease or a plateau.

Keywords: bananas; ripening; volatiles; gas chromatography; quantitative evaluation.

1 Introdução

As bananas Prata (subgrupo Prata) e Nanicão (subgrupo Cavendish) pertencem ao gênero *Musa* sp., da família Musaceae e são as mais produzidas no Brasil. A cultivar Prata é a mais consumida no país e a Nanicão, a mais aceita no mercado mundial (IBGE, 2007). Muito apreciada no Brasil e no mundo, a banana é a quarta cultura agrícola mais importante do planeta, ficando atrás apenas do arroz, do trigo e do milho e apresentando o maior volume de produção mundial. O Brasil é o segundo maior produtor mundial de banana, com uma produção de 7,1 milhões de toneladas em 2006, em uma área de 507,7 mil hectares, cerca de 10% da produção mundial, atrás apenas da Índia (ONU, 2006).

Durante o amadurecimento da banana, muitas transformações físicas, físico-químicas e químicas que ocorrem, são importantes para monitorar o processo de amadurecimentos dos frutos e caracterizar os estágios de maturação: a firmeza

diminui acompanhada por uma mudança na coloração da casca devido à degradação da clorofila e à síntese de carotenóides. O teor de sólidos solúveis aumenta, atingindo valores de até 27%; a acidez normalmente aumenta até atingir um máximo, quando a casca está totalmente amarela, para depois decrescer, predominando o ácido málico. O amido é degradado rapidamente, com o acúmulo de açúcares. A adstringência, representada pela presença de taninos, decresce à medida que o fruto vai amadurecendo, podendo também variar com a época de colheita do fruto (LICHTEMBERG, 1999).

O aroma característico da banana também se intensifica com o amadurecimento, sendo um importante contribuinte para a qualidade dos frutos e influencia a aceitabilidade do consumidor. Bananas produzem durante o amadurecimento substâncias voláteis importantes para o aroma, tais como: ésteres, álcoois, aldeídos, cetonas, aminas e fenóis; sendo principalmente os

Recebido para publicação em 3/5/2007

ACEITO PARA PUBLICAÇÃO EM 18/9/2007 (002500)

¹ Departamento de Química e Exatas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB, CEP 45206-190, Jequié - BA, Brasil, E-mail: barab@uesb.br

² Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, CEP 21945-970, Rio de Janeiro - RJ, Brasil

³ Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, CEP 23020-470, Rio de Janeiro - RJ, Brasil

*A quem a correspondência deve ser enviada

ésteres o grupo de substâncias voláteis mais importantes que contribuem para o odor característico da fruta (MORTON; MACLEOD, 1990).

Estão descritas na literatura diferentes variações no comportamento dos ésteres durante o amadurecimento das bananas. Tressl e Jennings (1972) monitoraram os acetatos e butiratos da cultivar Valerie, originária da América Central, por *headspace* dinâmico num período de 12 dias. Foi observada uma produção cíclica e fora de fase entre os voláteis. Mattei (1973) e Mattei e Paillard (1973) estudaram os voláteis de bananas *Musa Cavendish* em diferentes temperaturas de armazenamento (12 a 30 °C). A concentração dos voláteis cresceu numa taxa fixa até um máximo, seguida de uma forte diminuição no estágio de coloração 7, quando o fruto se encontrava totalmente amarelado com pequenas áreas escuras. Macku e Jennings (1987) relataram também, com a cultivar Valerie, que a concentração dos voláteis aumentou continuamente até o início do escurecimento da casca, porém apenas uma suave queda foi observada. A única exceção a este comportamento foi do acetato de etila, que aumentou até o período de senescência. Foi observada uma correlação linear entre a razão total de ésteres acetato e butirato com o tempo de amadurecimento do fruto.

Frente ao contraste entre a importância da cultura da banana no território brasileiro e a escassez de dados de acompanhamento do amadurecimento das cultivares de maior destaque econômico no país, este trabalho visa avaliar as principais características físico-químicas e dos compostos voláteis das cultivares de bananas Prata e Nanicão cultivadas no Estado do Rio de Janeiro. Foram avaliados firmeza, pH, acidez total titulável, compostos fenólicos, sólidos solúveis, açúcares e a evolução quantitativa dos ésteres voláteis por cromatografia em fase gasosa e cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas por um período de 14 dias.

2 Material e métodos

2.1 Frutos

Bananas da cultivar Nanicão (*Musa sp.*, subgrupo Cavendish), pesando entre 90 a 290 g, comprimento de 15 a 26 cm, e bananas da cultivar Prata (*Musa sp.*, subgrupo Prata), pesando entre 87 a 250 g, comprimento de 12 a 22 cm, verdes e maduras fisiologicamente (completamente desenvolvidas), foram climatizadas comercialmente pelo produtor com 1000 µL.L⁻¹ de etileno (uma mistura de 95% de nitrogênio e 5% de etileno) a um fluxo de 41,7 mL/hora por 24 horas a 15 °C, em câmara de condicionamento, a uma umidade relativa de 85%. As bananas foram obtidas da Associação dos Produtores de Banana da cidade de Cachoeiras de Macacú no Estado do Rio de Janeiro - RJ, Brasil, localizada à latitude 22,5° sul, longitude 42,8° oeste e altitude de 62 m (IBGE, 2007). Após a climatização, as bananas foram transportadas para o laboratório para instalação dos experimentos.

De um lote proveniente de 8 caixas de cada cultivar de banana (20 kg por caixa), selecionaram-se visualmente os frutos verdes de maturidade próxima, descartando-se aqueles que estavam fora do padrão (injuriados e amassados). As bananas

foram constituídas de buquês com 6 frutos cada e estes armazenados a uma temperatura de 24 °C ± 2 e umidade relativa de 78,5% durante as análises.

Quando as bananas foram consideradas totalmente maduras, isto é, quando as cascas estavam totalmente amareladas com pequenas áreas manchadas e amarronzadas (coloração estágio 7), de acordo com o sistema de classificação de bananas da Embrapa, todas as análises foram concluídas (MATSUURA; FOLEGATTI, 2001).

2.2 Análises físico-químicas

Os experimentos físico-químicos foram realizados com 4 repetições para cada análise, iniciados 2 dias após a colheita dos frutos (frutos verdes - estágio de coloração 1), correspondente ao período de transporte até a chegada ao Laboratório de Pós-Colheita da Embrapa (Agroindústria de Alimentos do Rio de Janeiro, Brasil) e finalizados no 14º dia (frutos totalmente amarelos com pequenas áreas manchadas e amarronzadas - estágio de coloração 7).

Firmeza, pH, acidez total titulável, compostos fenólicos, sólidos solúveis e açúcares

A firmeza dos frutos foi determinada por ensaios de penetração na fruta inteira, utilizando o texturômetro da marca Stable Micro Systems (Surrey, UK), modelo TA XT2i, com probe cilíndrico de aço inoxidável com diâmetro de 6 mm. As bananas descascadas foram colocadas sob o probe e foram realizadas quatro penetrações na parte central da banana, do mesmo lado. A profundidade de cada penetração foi de 12 mm, à velocidade de 2,0 mm seg⁻¹. Os resultados foram expressos em Newton (N).

Para a análise de pH, 10 g das polpas das bananas foram picadas e misturadas em um *mixer* com 40 mL de água deionizada. O pH foi medido utilizando-se um pHmetro da marca Schott Handylab (Jena, Alemanha), modelo CG 842.

A acidez total titulável foi determinada por titulação com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1N e indicador fenolf taleína, até atingir pH 8,0. Os resultados foram expressos em % de ácido málico em 100 g de polpa.

Os compostos fenólicos foram extraídos e dosados de acordo com a técnica padronizada por Goldstein e Swain (1963), com algumas modificações. O ácido tântico presente em 30 g de bananas foi extraído com 500 mL de metanol a 80% p/v, em 4 extrações sucessivas. Após as extrações, a solução foi transferida para balões volumétricos de 500 mL. Pipetou-se 5 mL da solução e transferiu-se para balões volumétricos de 20 mL. Adicionou-se 5 mL do reagente de Folin-Denis. Na determinação foi utilizado o método de Folin-Denis, conforme AOAC (1992), e a leitura foi realizada em espectrofotômetro *Varian Cary 50 probe* (EUA) a 760 nm, com sistema computadorizado, sendo os resultados expressos em g de ácido tântico/100 g de polpa.

Os sólidos solúveis foram determinados por refratometria em aparelho digital da marca ATAGO (EUA), modelo PR-100,

com compensação de temperatura automática a 25 °C e os resultados expressos em °Brix.

Os açúcares foram analisados por cromatografia em fase líquida de alta eficiência (Shimadzu SIL-9A, Áustria), com detector de refratometria (Beckman 156 RID, Suécia), de acordo com o método proposto por Mollá et al. (1994). Cinco g da polpa das bananas foram misturados com 40 mL de ácido tricloroacético (4% p/v). Após a centrifugação (13200 rpm por 10 minutos, a 5 °C), 0,2 mL do sobrenadante foi misturado com 0,8 mL de manitol (0,4 g 100 mL⁻¹). A amostra foi filtrada em uma membrana Millipore HAWP 02500 e injetada em uma coluna Spherisorb NH₂ (Merck, EUA) 5 µm esférica de 25 cm, utilizando-se as seguintes condições: fase móvel água/acetonitrila (25:75), taxa de fluxo 1 mL·min⁻¹ e temperatura do forno de 35 °C. O volume injetado foi de 25 µL e os resultados expressos em g por 100 g de polpa.

2.3 Amostragem dos voláteis pela técnica de headspace em “dedo frio”

Os experimentos foram iniciados a partir do 5º dia após a colheita dos frutos, em triplicatas e finalizados no 14º dia. A coleta dos compostos voláteis foi realizada por *headspace* em “dedo frio”.

Para a determinação dos voláteis, 700 g de polpa das bananas Prata e Nanicão amassadas foram transferidas separadamente para frascos erlenmeyers de 2 L, com boca esmerilhada, fechados com um recipiente cilíndrico de vidro contendo gelo seco (“dedo frio”). Estes frascos foram colocados em um banho de água à temperatura de 22 °C ± 2 (a uma altura de 10 cm da base).

A camada de cristais formada na superfície do “dedo frio” foi raspada com espátula a cada 20 minutos, por um período de 4 horas, para dentro de um bécher e lavada com 1 mL de CH₂Cl₂ (Tédia, EUA), pureza grau resíduo de pesticida. O material coletado foi transferido para um recipiente hermeticamente fechado e guardado em freezer a 0 °C. Após 4 horas, o extrato coletado foi tratado com 3 g de NaCl, a fim de quebrar a emulsão formada entre a fase orgânica e a água. Após esse tratamento, o extrato orgânico foi seco com 4 g de Na₂SO₄ anidro. A amostra isenta de água foi transferida para um balão volumétrico, concentrada com um fluxo de nitrogênio de 0,6 mL seg⁻¹ até 1 mL e adicionado o padrão interno *n*-octanoato de etila (Aldrich, EUA) na concentração de 100 µL·L⁻¹ e ajustado com CH₂Cl₂ em balança analítica até o peso de 1,20 g.

2.4 Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama (CG-DIC)

A análise por CG-EM foi realizada em um instrumento Agilent 5973 (Palo Alto, EUA), com impacto de elétrons a 70 eV, coluna DB-1 metilpolisiloxano (30 m × 0,25 mm × 1,0 µm; Hewlett Packard Co., PA, EUA), modo de injeção sem divisão de fluxo por meio minuto, gás carreador hélio, pressão constante de 4,5 psi, temperatura do injetor de 240 °C e temperatura da linha de transferência de 280 °C. Programação de temperatura:

temperatura inicial de 35 °C por 8 minutos, rampa de aquecimento de 3 °C min⁻¹ até 150 °C e isoterma de 5 minutos.

A análise por CG-DIC foi realizada num instrumento HP-5890 (Hewlett Packard Co., PA, EUA), com detector de ionização por chama (DIC), coluna HP-1 de fase estacionária metilpolisiloxano (30 m × 0,25 mm × 1,0 µm), modo de injeção sem divisão de fluxo por meio minuto, gás carreador hidrogênio, pressão de 14 psi, temperatura do injetor de 240 °C, temperatura do detector de 280 °C, programação de temperatura: temperatura inicial de 35 °C por 8 minutos, rampa de aquecimento de 3 °C min⁻¹ até 150 °C e isoterma de 5 minutos.

Foi injetado 1 µL dos extratos de cada banana e suas repetições. Os ésteres presentes nas amostras foram identificados pela comparação direta dos tempos de retenção com os padrões sintetizados e pela fragmentação de seus espectros de massas.

A técnica adotada para a quantificação dos ésteres foi a padronização interna, realizada em triplicata. Foram preparadas 9 soluções padrão de concentrações conhecidas para cada éster de interesse, nas faixas de 0,04 a 405,14 µL·L⁻¹, nas quais foi adicionado o padrão interno *n*-octanoato de etila (Aldrich, EUA) na concentração de 100 µL·L⁻¹.

A concentração dos voláteis na banana foi calculada pela razão entre as áreas integradas dos ésteres, obtidos das injeções de 1 µL das amostras, adicionados ao padrão interno de concentração conhecida (100 µL·L⁻¹); com as áreas integradas dos padrões da curva de calibração de concentrações conhecidas, adicionadas também ao padrão interno na mesma concentração. Desta forma, com o peso final de 1 mL do *headspace* e o peso das amostras dos frutos, era calculada a produção de cada composto (µg·kg⁻¹).

2.5 Síntese dos padrões

Os ésteres acetatos de etila, butila, isoamila e isobutila; butiratos de etila, butila, isoamila e isobutila; isobutiratos de isobutila, butila e isoamila; e isovaleratos de etila, butila, isobutila e isoamila foram sintetizados via reação de Fischer (VOGEL, 1989). A natureza dos ésteres e seu grau de pureza (todos acima de 95% por CG) foram avaliados por espectrometria de ressonância magnética de ¹H e ¹³C, espectrometria no infravermelho e CG-EM. Os ácidos carboxílicos e os álcoois utilizados foram obtidos da Merck (Alemanha) e Aldrich (EUA).

2.6 Avaliação do método

Para avaliar a metodologia analítica escolhida foram calculados os parâmetros analíticos de recuperação, linearidade, repetitividade, precisão, limites de detecção e quantificação, de acordo com Ribani et al. (2004).

A linearidade do método foi avaliada através do coeficiente de correlação (R^2). Já a repetitividade foi representada pelo desvio padrão médio. Os Limites de Detecção (LD) e de quantificação (LQ) no CG-DIC foram determinados matematicamente através da relação entre o desvio padrão da curva de calibração e sua inclinação, usando-se os seguintes fatores de multiplicação (Equação 1):

$$LD = 3,3 * \frac{s}{S} \quad e \quad LQ = 10 * \frac{s}{S} \quad (1)$$

em que s é a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear e S é a inclinação ou coeficiente angular, ambos da curva analítica; estatisticamente mais confiáveis.

2.7 Análise estatística

Os resultados físico-químicos e dos compostos voláteis foram estatisticamente analisados pelo programa BIOESTAT 2.0, através da análise de variância (ANOVA), pelo teste de comparação de médias, utilizando-se os testes de Tukey, de F (Fisher) e de t Student todos com $p \leq 0,05$, de acordo com Ayres et al. 2000).

3 Resultados e discussão

3.1 Análises físico-químicas

Na Tabela 1 estão apresentados os valores das análises de firmeza, pH, acidez total titulável, compostos fenólicos, sólidos solúveis e açúcares para as cultivares Prata e Nanicão.

As análises de firmeza para a banana Prata e Nanicão apresentaram um desvio padrão relativo médio de 1,5 e 1,1%, respectivamente. Já o grau de confiança de t Student, que relaciona em que intervalo de confiança encontra-se a média dos valores, foi de $X \pm 0,001$, tanto para a banana Prata como para a Nanicão; em que X representa a média das 4 repetições realizadas durante cada experimento dia-a-dia.

Observou-se um maior declínio da firmeza para a cultivar Nanicão comparada à cultivar Prata. Enquanto na banana Prata a queda mais acentuada aconteceu no 11º dia após a colheita, na banana Nanicão essa queda ocorreu no 9º dia após a colheita. A análise estatística realizada através do teste de comparação das médias pelo teste de Tukey com $p \leq 0,05$ detectou diferenças

significativas entre as cultivares dia-a-dia, durante o processo de amadurecimento. A diferença mais marcante foi verificada no 8º dia após a colheita, quando foram encontrados os valores de 5,78 e 3,56 N para as cultivares de banana Prata e Nanicão, respectivamente.

De acordo com Cano et al. (1997), diferenças em firmeza podem ser relacionadas a diferentes quantidades de polissacarídeos, amido e substâncias pecticas encontradas nas polpas de bananas.

A perda de firmeza pelos frutos das bananas também pode ser um reflexo do aumento da umidade da polpa em razão de trocas osmóticas com a casca. Os açúcares da polpa aumentam mais rapidamente durante o amadurecimento do que os da casca, contribuindo para uma mudança diferencial na pressão osmótica. Além de perder água para a polpa, a casca da banana perde água para o meio ambiente, pela transpiração; dessa forma, observa-se um incremento da relação polpa/casca durante o amadurecimento. Tal relação é também conhecida como “coeficiente de amadurecimento”, que é considerado um índice de maturidade (MATSUURA; FOLEGATTI, 2001).

A diminuição na firmeza observada para ambas as cultivares durante o amadurecimento é condizente com estudos de Imsabai, Ketsa e Van Doorn (2006), que realizaram estudos fisiológicos e bioquímicos com bananas de um cruzamento entre *Musa x paradisiaca*, do grupo genômico ABB e por Pinheiro (2004), que desenvolveu estudos com a cultivar de banana-maçã.

As análises de pH apresentaram um desvio padrão relativo médio de 0,63 e 0,27%, para a cultivar Prata e Nanicão, respectivamente. Já o grau de confiança de t Student, foi de $X \pm 0,003$ para a banana Prata e $X \pm 0,004$ para a banana Nanicão.

Diferenças significativas nos valores de pH entre as cultivares dia-a-dia foram observadas ao longo do amadurecimento, como pode ser visto na Tabela 1. A diferença mais marcante foi verificada no 9º dia após a colheita, quando foram encontrados

Tabela 1. Valores das análises físico-químicas durante o amadurecimento para as cultivares Prata e Nanicão.

	Banana Prata										
	Dia										
	2	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Firmeza	15,12 ^a	10,09 ^a	7,12 ^a	5,78 ^a	5,78 ^a	4,89 ^a	4,00 ^a	3,56 ^a	3,56 ^a	3,56 ^a	3,56 ^a
pH	4,60 ^a	4,58 ^a	4,49 ^a	4,49 ^a	4,27 ^a	4,16 ^a	4,06 ^a				
Acid. tot. titul.	0,17 ^a	0,17 ^a	0,25 ^a	0,72 ^a	0,72 ^a	0,78 ^a	0,66 ^a				
Comp. fenólicos	0,057 ^a	0,036 ^a	0,032 ^a	0,026 ^a	0,017 ^a	0,011 ^a	0,009 ^a				
SS.	0,95 ^a	8,06 ^a	12,18 ^a	15,73 ^a	18,72 ^a	23,46 ^a	24,38 ^a				
Açúcares	0,20 ^a	11,59 ^a	13,91 ^a	15,77 ^a	17,06 ^a	18,95 ^a	20,11 ^a				
Banana Nanicão											
Firmeza	13,34 ^b	8,27 ^b	6,67 ^b	4,45 ^b	3,56 ^b	3,11 ^b					
pH	5,14 ^b	5,07 ^b	5,05 ^b	4,96 ^b	4,76 ^b	4,76 ^b	4,53 ^b				
Acid. tot. titul.	0,27 ^b	0,31 ^b	0,33 ^b	0,33 ^b	0,36 ^b	0,48 ^b	0,32 ^b				
Comp. fenólicos	0,032 ^b	0,027 ^b	0,024 ^b	0,020 ^b	0,015 ^a	0,012 ^a	0,008 ^a	0,006 ^b	0,004 ^b	0,004 ^b	0,004 ^b
SS.	0,81 ^a	6,86 ^b	10,42 ^b	13,93 ^b	17,13 ^b	22,3 ^b	23,35 ^b	23,35 ^b	23,35 ^b	23,35 ^b	23,35 ^b
Açúcares	0,17 ^a	10,98 ^b	13,03 ^b	15,50 ^b	16,07 ^b	17,11 ^b	17,19 ^b				

Firmeza (N); acid. tot. titul. (acidez total titulável - % de ácido málico por 100 g de polpa); comp. fenólicos (compostos fenólicos - g de ácido tântico por 100 g de polpa); SS (sólidos solúveis - °Brix); açúcares (g por 100 g de polpa). Os valores são as médias de 4 repetições. Diferentes letras para as mesmas propriedades físico-químicas indicam que os valores diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey entre as cultivares.

os valores de 4,16 e 4,76 para as cultivares de banana Prata e Nanicão, respectivamente.

O pH da polpa da banana verde tende a oscilar entre 5,0 e 5,6, enquanto que para a fruta madura esse valor cai para 4,2 a 4,7 (MATSUURA; FOLEGATTI, 2001). Para as cultivares Prata e Nanicão, foi observado que o pH dos frutos verdes foi de 4,60 e 5,14, respectivamente, correspondente ao estágio de coloração 1 (frutos verdes), enquanto que ao longo do amadurecimento dos frutos os valores foram de 4,27 para a banana Prata e 4,76 para a banana Nanicão, correspondentes ao estágio de coloração 6 (frutos totalmente amarelos). Observou-se um maior declínio do pH para a cultivar Prata comparada à Nanicão. A partir do 10º dia após a colheita não foram observadas alterações no pH, permanecendo os valores de 4,06 para a banana Prata e 4,53 para a banana Nanicão.

O decréscimo do pH ao longo do amadurecimento é esperado. Esta diminuição costuma ser associada ao acúmulo de açúcar e de constituintes ácidos durante o amadurecimento dos frutos.

As análises de acidez total titulável para as cultivares de banana Prata e Nanicão apresentaram um desvio padrão relativo médio de 3,6 e 1,03%, respectivamente. O grau de confiança de *t Student* foi de $X \pm 0,008$ para a banana Prata e $X \pm 0,003$ para a banana Nanicão.

A acidez total titulável, por sua vez, foi associada ao aumento da concentração de ácido málico para as cultivares Prata e Nanicão, conforme descrito na Tabela 1. As bananas Prata e Nanicão apresentaram no fruto verde valores de 0,17 e 0,27% de ácido málico por 100 g de polpa, respectivamente. Já no fruto maduro os valores encontrados foram de 0,72 e 0,36% de ácido málico por 100 g de polpa para a banana Prata e Nanicão, respectivamente. De acordo com Bleinroth et al. (1992), a banana no estádio verde caracteriza-se por apresentar uma baixa acidez, aumentando com o decorrer do amadurecimento, até atingir um máximo, quando a casca está totalmente amarela, para posteriormente decrescer.

A diferença mais marcante na acidez entre as cultivares dia-a-dia foi verificada no 7º dia após a colheita, quando foram encontrados os valores de 0,72 e 0,33% de ácido málico por 100 g de polpa para as cultivares de banana Prata e Nanicão, respectivamente.

Valores encontrados na literatura por Cano et al. (1997); Imsabai, Ketsa e Van Doorn (2006) e Pinheiro (2004) para acidez total titulável em banana oscilam entre 0,14 a 0,22% de ácido málico por 100 g de polpa para o fruto verde e 0,26 a 0,57% de ácido málico por 100 g de polpa para o fruto maduro. Os valores obtidos neste trabalho para a cultivar Prata madura, a partir do 8º dia após a colheita são superiores, o que se reflete nos menores valores de pH observados para essa cultivar.

Observou-se uma maior concentração média de acidez para a cultivar Prata comparada à cultivar Nanicão. A partir do 10º dia após a colheita, ambas as cultivares não apresentaram mais alterações, permanecendo os valores de 0,66% de ácido málico por 100 g de polpa do fruto para a cultivar Prata e 0,32% de ácido málico por 100 g de polpa para a cultivar Nanicão.

As análises de compostos fenólicos para as cultivares de banana Prata e Nanicão apresentaram um desvio relativo médio de 2,07 e 1,97%, respectivamente. O grau de confiança de *t Student* foi de $X \pm 0,001$, tanto para a banana Prata, como para a banana Nanicão.

As cultivares de bananas também exibiram diferenças significativas em termos de compostos fenólicos dia-a-dia. A cultivar Prata apresentou teores mais elevados. A diferença mais significativa foi verificada no 5º dia após a colheita, quando foram encontrados os valores de 0,036 e 0,027 g de ácido tânico em 100 g de polpa para as cultivares de banana Prata e Nanicão, respectivamente (Tabela 1). Porém, não existiu diferença significativa neste parâmetro entre o 8º ao 10º dia.

O período de senescência, associado à ausência de alteração na concentração dos compostos fenólicos ocorreu em dias diferentes para as cultivares (diferença de 2 dias). Na banana Prata ocorreu no 10º dia após a colheita e na banana Nanicão ocorreu no 12º dia.

A polpa da banana verde é caracterizada por uma forte adstringência determinada pela presença de compostos fenólicos solúveis, principalmente os taninos. À medida que o fruto amadurece, ocorre a polimerização desses compostos, com consequente diminuição da adstringência (PINHEIRO, 2004).

Os experimentos de sólidos solúveis apresentaram um desvio padrão relativo médio de 2,3 e 1,6% para a cultivar Prata e Nanicão, respectivamente. Já o grau de confiança de *t Student* foi de $X \pm 0,12$ para a banana Prata e $X \pm 0,05$ para a banana Nanicão.

A cultivar Prata apresentou valores de sólidos solúveis superiores aos da Nanicão, mantendo correlação com os valores de açúcares encontrados para ambas as cultivares. O teor de sólidos aumenta em decorrência da hidrólise do amido, precursor dos açúcares. Valores encontrados na literatura (CANO et al., 1997; IMSABAI; KETSAB; VAN DOORN, 2006; PINHEIRO, 2004) para sólidos solúveis em banana oscilam entre 0,78 a 0,92 °Brix para o fruto verde e 19,72 a 22,36 °Brix para o fruto maduro. Os valores aqui encontrados foram semelhantes. Diferenças significativas entre as cultivares dia-a-dia foram observadas ao longo do amadurecimento, com exceção do 2º dia após a colheita. A diferença mais marcante foi notada no 7º dia após a colheita, quando foram encontrados os valores de 15,73 e 13,93 °Brix para a banana Prata e Nanicão, respectivamente. A partir do 10º dia após a colheita, ambas as cultivares não apresentaram mais alterações, mantendo os valores de 24,38% °Brix para a cultivar Prata e 23,35% °Brix para a cultivar Nanicão.

As análises para os experimentos de açúcares apresentaram um desvio padrão relativo médio de 1,7 e 3,0% para a cultivar Prata e Nanicão, respectivamente. Já o grau de confiança de *t Student*, foi de $X \pm 0,03$ para a banana Prata e $X \pm 0,04$ para a banana Nanicão.

Uma das mudanças mais notáveis que ocorrem durante o amadurecimento da polpa da banana é a hidrólise do amido e a subsequente acumulação de açúcar (MACKU; JENNINGS, 1987). Na Tabela 1 é possível verificar os teores crescentes de açúcares ao longo do amadurecimento para as cultivares

estudadas. A diferença mais marcante foi notada no 10º dia após a colheita, quando os valores encontrados de açúcar para a cultivar Prata foram de 20,11 g por 100 g de polpa e 17,19 g por 100 g de polpa para a cultivar Nanicão. A partir do 10º dia após a colheita não houve alteração nos teores.

Durante o amadurecimento dos frutos observa-se um acúmulo de açúcares solúveis, precursores dos ácidos orgânicos, com predominância do ácido málico, o que acarreta uma diminuição do pH ao longo do amadurecimento.

Analizando os dados físico-químicos para as cultivares Prata e Nanicão, concluímos que os níveis mais altos de açúcares da banana Prata acarretaram um maior aumento nos teores de sólidos solúveis e na acidez, levando a valores mais baixos de pH. Enquanto que a cultivar Nanicão, com níveis de açúcares mais reduzidos ao longo do amadurecimento, apresentou menor concentração de sólidos solúveis e acidez e, consequentemente, valores mais altos de pH.

3.2 Avaliação do método de extração e quantificação dos compostos voláteis

Os resultados da porcentagem de recuperação basearam-se nas fortificações das amostras em três diferentes concentrações, abrangendo a faixa detectada nas amostras reais, realizadas em triplicata, e os resultados variaram na faixa de 40,04 a 47,62%, tendo como recuperação média 41,78%, com precisão de 4,33%. Como o *headspace* em “dedo frio” é baseado no equilíbrio da distribuição do analito entre a fase estacionária e a amostra, uma eficiência de 100% nunca pode ser atingida. Van der Kooij e Noij (1994) analisaram poluentes em água por SPME (Micro Extração em Fase Sólida) e encontraram recuperações na faixa de 4 a 25%. Spme e Ibáñez et al. (1998) também analisaram os compostos voláteis de bananas, mangas, morangos, amoras e framboesas e obtiveram recuperações variando de 10,7 a 45,3% e desvios padrão relativos variando de 5,9 a 14,5%. É importante ressaltar que os resultados obtidos neste trabalho foram repetitivos e consistentes e que se encontraram dentro dos intervalos aceitáveis para as análises de traços, que estão entre 40 a 120%, com precisão de até $\pm 15\%$, de acordo com Ribani et al. (2004); Brito, Amarante Junior e Polese (2003), validando o método de análise.

O método guardou excelente relação linear com o sinal analítico, denotado pelos valores do coeficiente de correlação R^2 . A média do R^2 para os 15 ésteres escolhidos como representativos de ambas as cultivares foi de 0,997. Aplicando o teste de *t Student*, encontrou-se para $p \leq 0,05$ que os R^2 experimentais não diferiram estatisticamente de $R^2 = 1,0$, comprovando a linearidade do método.

Os valores de repetitividade representados pelo desvio padrão médio de três repetições sucessivas para cada éster apresentaram valores baixos. O valor médio para os quinze ésteres foi de 0,22, demonstrando a repetitividade do método. A precisão avaliada pelo desvio padrão relativo médio foi abaixo de 6%, valor esse bem distante do valor de 20% considerado aceitável quando se trabalha, por exemplo, com análises de traços ou impurezas (RIBANI et al., 2004; WOOD, 1999), indicando, portanto, a boa precisão do método.

Os valores dos limites de detecção e quantificação encontrados pelo método para os quinze ésteres estudados variaram nas faixas de 0,001 a 0,013 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, e 0,002 a 0,040 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente. Estes resultados indicam que o método é suficientemente sensível para detectar e quantificar a presença dos ésteres em níveis baixos de concentração.

3.3 Produção dos compostos voláteis durante o amadurecimento

Foram encontrados álcoois, ácidos, aldeídos, cetonas, fenóis e especialmente os ésteres como constituintes majoritários no extrato volátil por CG-EM.

Quinze ésteres da classe dos acetatos, butiratos, isobutiratos e isoáleratos, importantes para o aroma da banana (MORTON; MACLEOD, 1990), foram escolhidos para monitorar quantitativamente o processo de amadurecimento.

As variações observadas na concentração dos ésteres, que neste estudo representaram cerca de 70% da área dos voláteis por CG para as cultivares Prata e Nanicão, são mostradas nas Figuras 1 a 4.

A Figura 1 apresenta a flutuação na concentração dos acetatos para as cultivares Prata e Nanicão ao longo do amadurecimento. Pela análise estatística realizada através do teste de *t Student* para $p \leq 0,05$, foi detectada uma diferença quantitativa significativa na produção dos ésteres entre as cultivares dia-a-dia. A exceção ocorreu no 5º e no 9º dia para o acetato de etila, no 5º dia para o acetato de isoamila e no 6º, 10º e 11º dia para o acetato de isobutila. Notou-se ainda, que o acetato de butila e a isobutila são produzidos regularmente na cultivar Prata, enquanto que na banana Nanicão só começaram a ser produzidos no 6º dia. A maior taxa de produção dos ésteres acetato durante o amadurecimento foi encontrada para a banana Nanicão.

Na Figura 2 observa-se o comportamento da produção dos butiratos para as cultivares Prata e Nanicão durante o período de amadurecimento. A análise estatística permitiu detectar diferenças quantitativas significativas na produção dos ésteres entre as cultivares dia-a-dia. A exceção ocorreu no 9º e no 14º dia para o butirato de etila, no 9º, 10º e 14º dia para o butirato de butila e no 8º dia para o butirato de isoamila. Perceberam-se ainda diferentes dias de surgimento dos butiratos de butila, isobutila e etila nas bananas Prata e Nanicão. Na cultivar Prata os butiratos de butila, isobutila e etila são produzidos regularmente; já na banana Nanicão começam a ser produzidos a partir do 6º dia os butiratos de butila e isobutila, e no 7º dia o butirato de etila. A maior concentração dos ésteres butirato durante o amadurecimento foi encontrada para a banana Prata. A exceção coube apenas ao butirato de etila, sendo que a banana Nanicão superou a Prata.

A Figura 3 mostra o comportamento dos isobutiratos para as cultivares Prata e Nanicão durante o período do amadurecimento. Observaram-se diferenças significativas na produção dos ésteres entre as cultivares dia-a-dia. A exceção ocorreu apenas para o isobutirato de isoamila no 8º e no 9º dia. Não foi observada a produção de isobutirato de butila na cultivar Nanicão; na cultivar Prata a produção de isobutirato de butila ocorreu apenas

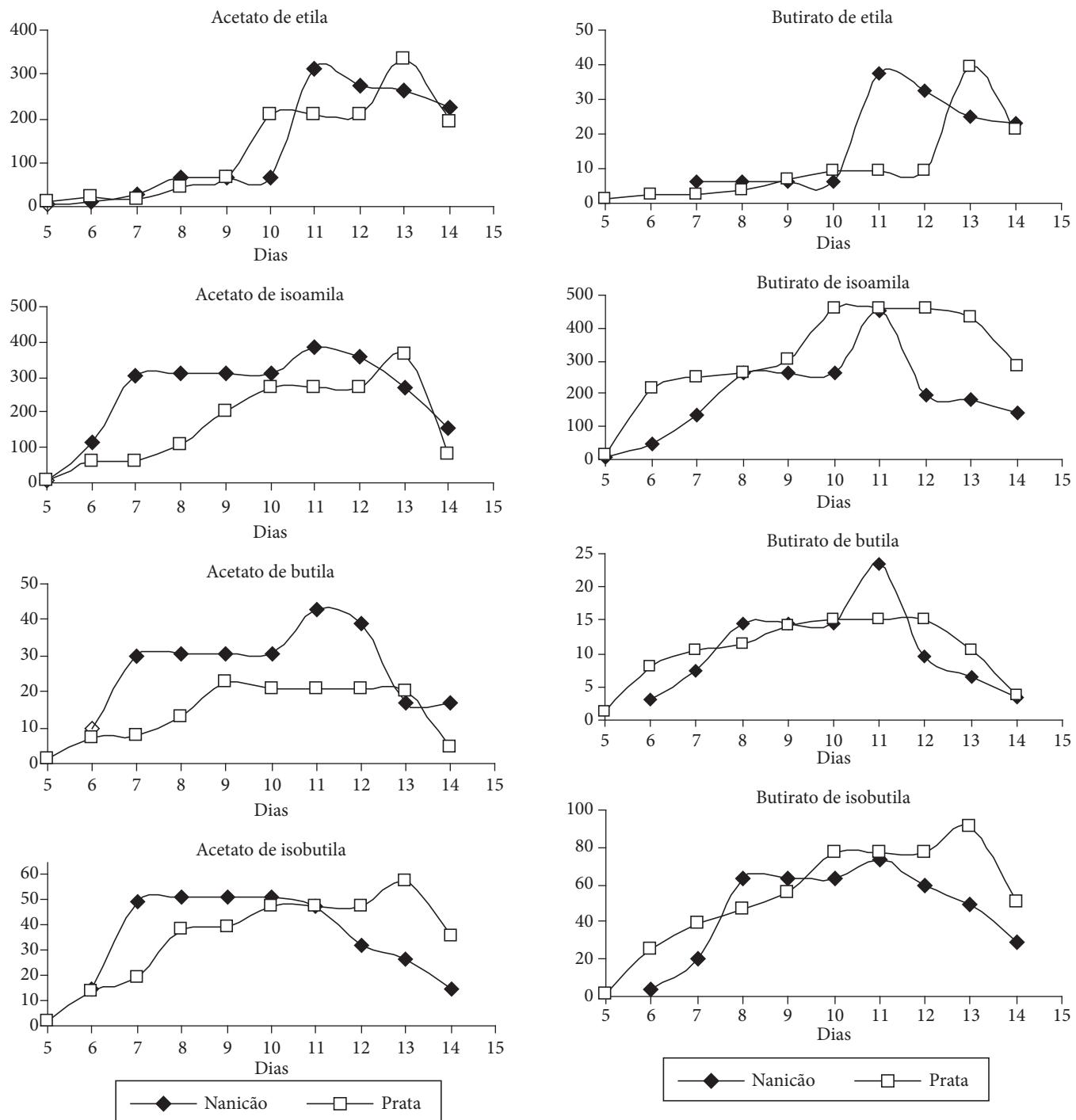


Figura 1. Produção dos ésteres acetato ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de polpa) durante o amadurecimento das cultivares de bananas Prata e Nanicão. Os valores de produção dos voláteis são a média de 3 repetições realizadas dia-a-dia ($X \pm 2,51$) para $p \leq 0,05$.

no 5º e no 6º dia, com teores de aproximadamente $2 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, os quais desaparecem após esse período. Observaram-se ainda diferentes dias de surgimento do isobutirato de isoamila e de isobutila nas cultivares Prata e Nanicão. Enquanto que os isobutiratos de isoamila e isobutila são produzidos regularmente na banana Prata, na cultivar Nanicão começam a ser produzidos

somente no 7º e no 11º dia, respectivamente. A maior concentração dos isobutiratos durante o amadurecimento foi encontrada para a cultivar Prata.

Na Figura 4 estão mostradas as variações na produção dos isovaleratos para as cultivares Prata e Nanicão durante o período do amadurecimento. Observaram-se diferenças significativas na produção dos ésteres entre as cultivares dia-a-dia. A exceção

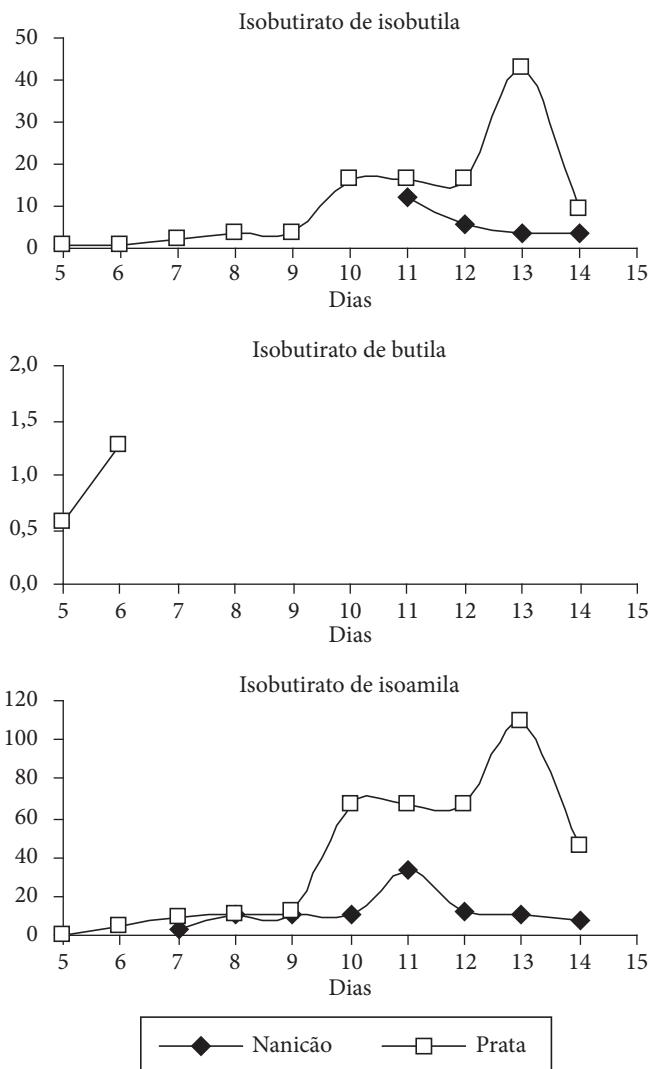


Figura 3. Produção dos ésteres isobutirato ($\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ de polpa) durante o amadurecimento das cultivares de bananas Prata e Nanicão. Os valores de produção dos voláteis são a média de 3 repetições realizadas dia-a-dia ($X \pm 2,32$) para $p \leq 0,05$.

ocorreu no 8º, no 12º e no 14º dia para o isovalorato de etila e no 7º e no 14º dia para o isovalorato de isobutila. Como verificado para as outras classes de ésteres, ocorreram atrasos nos dias de surgimento dos isovaloratos. Enquanto que os isovaloratos de isoamila, isobutila, butila e etila são produzidos regularmente na cultivar Prata, estes ésteres só surgem na cultivar Nanicão a partir do 6º, 7º, 8º e 13º dias, respectivamente. O isovalorato de etila apresentou um comportamento particular na cultivar Nanicão, pois surge na fase de senescência, em que o fruto apresentou características de apodrecimento. A maior concentração dos isovaloratos durante o amadurecimento foi encontrada para a banana Prata. A exceção ficou por conta do isovalorato de butila, sendo que a banana Nanicão superou a Prata.

O comportamento das curvas de produção dos ésteres seguiu um aumento contínuo, até um pico, para em seguida apresentar uma diminuição gradativa até a senescência, semelhante aos resultados divulgados por Mattei (1973); Mattei e Paillard

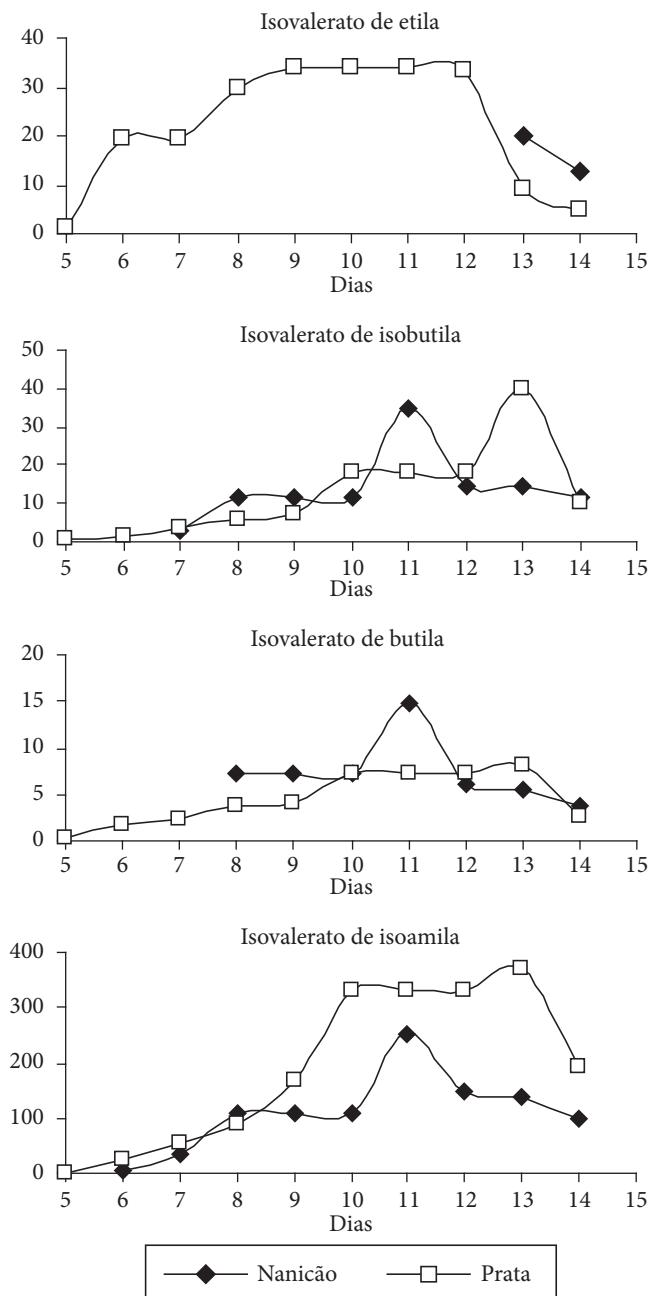


Figura 4. Produção dos ésteres isovalorato ($\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ de polpa) durante o amadurecimento das cultivares de bananas Prata e Nanicão. Os valores de produção dos voláteis são a média de 3 repetições realizadas dia-a-dia ($X \pm 2,45$) para $p \leq 0,05$.

(1973) e Macku e Jennings (1987). A exceção para este comportamento são os ésteres isobutirato de isobutila e o isovalorato de etila na cultivar Nanicão e o isobutirato de butila na cultivar Prata. Ocorreu ainda uma forte queda na concentração para a maioria dos compostos voláteis após o período de crescimento, como também relatado nos trabalhos anteriores.

A queda no crescimento dos compostos voláteis ocorreu em dias diferentes para as cultivares. Enquanto que a banana Nanicão apresentou esta queda a partir do 12º dia após a colheita, com exceção apenas para os ésteres acetato de isobutila

e isovalerato de etila. A banana Prata exibiu para a maioria dos compostos voláteis queda no 14º dia após a colheita, a exceção foram os ésteres acetato de butila, butirato de butila, butirato de isoamila e isovalerato de etila.

Esta queda para a banana Nanicão (12º dia após a colheita) é semelhante ao descrito por Mattei (1973) e Mattei e Paillard (1973). Não foi observada uma taxa cíclica de produção para os ésteres acetato e butirato, conforme relatado no trabalho de Tressl e Jennings (1972).

A cultivar Prata apresentou globalmente uma maior concentração de compostos voláteis durante o amadurecimento, comparada à banana Nanicão, a exceção coube aos ésteres acetatos. Essa maior concentração de ésteres encontrados para a cultivar Prata pode estar associada aos maiores níveis em média de acidez encontrados para esta cultivar comparada à Nanicão, os quais são precursores de voláteis.

As quedas encontradas na produção dos compostos voláteis de bananas Prata e Nanicão, em diferentes estágios de maturação, podem também estar associadas aos eventos físico-químicos e bioquímicos, acontecendo em tempos diferentes para ambas as cultivares. Isto pode ter afetado o caminho metabólico dos precursores que leva à formação dos compostos voláteis, como os aminoácidos e os ácidos graxos, o que pode ter provocado as diferenças aqui observadas.

Segundo Golding et al. (1999), o declínio na formação dos compostos voláteis pode ser atribuído a fatores como a diminuição na concentração de precursores envolvidos na biossíntese destes ésteres que atuam como substrato nos processos do amadurecimento.

A combinação destes e de outros fatores podem responder pelas diferenças aqui encontradas para as cultivares Prata e Nanicão.

4 Conclusões

Dos resultados obtidos foi possível concluir que ocorreram diferenças físico-químicas significativas entre as cultivares Prata e Nanicão ao longo do processo de amadurecimento. A cultivar Nanicão apresentou um maior declínio nos valores de firmeza comparados à cultivar Prata. Ocorreu uma maior queda do pH para a cultivar Prata comparada à cultivar Nanicão. Observou-se uma maior concentração média de acidez para a cultivar Prata em relação à Nanicão. A cultivar Prata apresentou valores mais elevados de compostos fenólicos aos apresentados pela Nanicão. Observou-se um maior acúmulo de açúcares para a cultivar Prata comparada à Nanicão. Diferentes taxas de produção dos ésteres voláteis foram encontradas para as cultivares, sinalizando que o processo de amadurecimento dos frutos não é um sistema estático. Ao contrário, mostrou ser um sistema altamente dinâmico, com variações diárias. O método de extração dos voláteis por *headspace* em dedo frio se mostrou eficiente e preciso; servindo para monitorar o amadurecimento das cultivares de bananas aqui estudadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB, pela liberação do professor Baraquizio Braga do Nascimento Junior para o doutorado. Ao Programa de Qualificação Institucional da Capes - PQI, à Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro - FAPERJ e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Referências bibliográficas

- AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY. **Official methods of the association of official analytical chemistry.** 12 ed. Washington, 1992.
- AYRES, M. et al. **BioEstat 2.0 – aplicações estatísticas nas áreas das ciências biológicas e médicas.** 2 ed. Belém: Sociedade Civil Mamirauá; São Paulo: MCT; CNPq, 2000.
- BLEINROTH, E. W. et al. **Tecnologia pós-colheita de frutas tropicais.** 1 ed. São Paulo: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1992.
- BRITO, N. M. et al. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003.
- CANO, M. P. et al. Differences among spanish and latin-american banana cultivars: morphological, chemical and sensory characteristics. **Food Chemistry**, v. 59, n. 3, p. 411-419, 1997.
- GOLDING, J. B. et al. Relationships between respiration, ethylene, and aroma production in ripening banana. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 4, p. 1646-1651, 1999.
- GOLDSTEIN, J. L.; SWAIN, T. Changes in tannins in ripening fruits. **Phytochemistry**, v. 2, p. 371-383, 1963.
- IBÁÑEZ, E. et al. Analysis of volatile fruit components by headspace solid-phase microextraction. **Food Chemistry**, v. 63, n. 2, p. 281-286, 1998.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br>>. Acesso em: 10 fev. 2007.
- IMSABAI, W.; KETSA, S.; VAN DOORN, W. G. Physiological and biochemical changes during banana ripening and finger drop. **Postharvest Biology Technology**, v. 39, p. 211-216, 2006.
- LICHTEMBERG, L. A. Banana: produção, colheita e pós - colheita. **Informe Agropecuário**, v. 20, n. 196, p. 73-90, 1999.
- LOPES, D. C.; FRAGA, S. R.; REZENDE, C. M. Principais substâncias responsáveis pelo aroma de mangas comerciais brasileiras identificadas por cromatografia gasosa de alta resolução/olfatometria/espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 31-36, 1999.
- MACKU, C.; JENNINGS, W. G. Production of volatiles by ripening bananas. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 35, p. 845-848, 1987.
- MATSUURA, F. C. A. U.; FOLEGATTI, M. I. S. **Banana Pós – Colheita.** 1 ed. Bahia: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2001.
- MATTEI, A. Variations in the emission of volatiles from the banana, *Musa cavendishii*, in course of ripening and as a function of temperature. **Physiologie Vegetale**, v. 22, p. 721-738, 1973.
- MATTEI, A.; PAILLARD, N. Analyse de l'émission volatiles de la banana. **Fruits**, v. 28, p. 231-238, 1973.
- MIRANDA, E. J. F. et al. Odour-active compounds of banana passa identified by aroma extract dilution analysis. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 16, n. 4, p. 281-285, 2001.
- MOLLÁ, E. et al. Estudio de la determinación de azúcares em frutos e derivados. **Alimentaria**, v. 4, n. 254, p. 87-94, 1994.

- MORTON, I. D.; MACLEOD, A. J. **Food Flavours**. 1 ed. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1990.
- ONU - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. Disponível em: <<http://www.fao.org>>. Acesso em: 05 nov. 2006.
- PINHEIRO, A. C. M. **Qualidade pós-colheita de banana 'maçã' submetida ao 1-mcp**. Lavras, 2004. 60p. Dissertação - (Mestrado em Ciência de Alimentos), Departamento de Ciência dos alimentos, Universidade Federal de Lavras – UFLA.
- RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- TRESSL, R.; JENNINGS, W. G. Production of volatiles compounds in the ripening banana. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 189-192, 1972.
- VAN DER KOOI, M. M. E.; NOIJ, T. H. M. Evaluation of solid-phase microextraction for the analysis of various priority pollutants in water. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CAPILLARY CHROMATOGRAPHY, 16, 1994. **Proceedings...** Riva del Garda, Italy, sept. 27-30, p. 1087-1098, 1994.
- VOGEL, A. I. **Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry**. 5 ed. New York: John Wiley & Sons, 1989.
- WOOD, R. How to validate analytical methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, n. 9-10, p. 624-632, 1999.