

### UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA FACULDADE DE FARMÁCIA MESTRADO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

#### JÉSSICA PASSOS CARNEIRO

AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS COMO CONTRIBUIÇÃO PARA O FORTALECIMENTO DA INDICAÇÃO DE PROCEDÊNCIA DO CACAU SUL DA BAHIA

#### JÉSSICA PASSOS CARNEIRO

# AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS COMO CONTRIBUIÇÃO PARA O FORTALECIMENTO DA INDICAÇÃO DE PROCEDÊNCIA DO CACAU SUL DA BAHIA

Dissertação apresentada à Faculdade de Farmácia da Universidade Federal da Bahia como requisito do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof° Dr Sérgio Eduardo Soares

Salvador



#### TERMO DE APROVAÇÃO

#### JÉSSICA PASSOS CARNEIRO

#### AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS COMO CONTRIBUIÇÃO PARA O FORTALECIMENTO DA INDICAÇÃO DE PROCEDÊNCIA DO CACAU SUL DA BAHIA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos (nível Mestrado Acadêmico) da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Ciência de Alimentos.

Aprovada em 12 de julho de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Dr. Sergio Eduardo Soares Universidade Federal da Bahia Orientador

Dr<sup>a</sup>. Adriana Cristina Reis Ferreira Centro de Inovação do Cacau

Dr. Leonardo Fonseca Maciel Universidade Federal da Bahia

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA), com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Carneiro, Jéssica Passos Avaliação de Parâmetros Físico-químicos como Contribuição para o Fortalecimento da Indicação de Procedência do Cacau Sul da Bahia / Jéssica Passos Carneiro. -- Salvador, 2019. 80 f. : il

Orientador: Sérgio Eduardo Soares. Dissertação (Mestrado - Pós-Graduação em Ciência de Alimentos) -- Universidade Federal da Bahia, Universidade Federal da Bahia, 2019.

Composição química. 2. Cacau superior. 3. Ácidos graxos. I. Soares, Sérgio Eduardo. II. Título.

"Na vida, não vale tanto o que temos nem tanto importa aquilo que somos, vale o que realizamos com aquilo que possuímos e, acima de tudo, importa o que fazemos de nós!"

Chico Kavier

#### **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela vida, saúde e a oportunidade de ter chegado até aqui;

À minha família por todo apoio, em especial, a minha irmã Jaqueline;

Ao meu namorado, por tamanha dedicação, paciência e carinho, você é peça fundamental na minha vida:

Ao Prof° Dr. Sérgio Eduardo Soares pela orientação, ensinamentos e pela colaboração nas análises dos resultados;

À Dra Carolina pelos ensinamentos, paciência e carinho;

À Profa Dra Eliete Bispo por todo apoio e carinho;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pelo apoio financeiro;

Ao Centro de Inovação do Cacau (CIC) pela parceria e concessão das amostras analisadas:

Ao laboratório LAPAAC e seus colaboradores por acolher o projeto de pesquisa e fornecer subsídios para execução do mesmo;

Ao LAPESCA e seus colaboradores, pelo auxílio nas análises;

Ao Laboratório de Bromatologia e seus colaboradores, em especial, Luciane, Maria de Fátima, Gil, Railda e todos os outros pelo apoio e colaboração no desenvolvimento das atividades, vocês foram, sem dúvidas, verdadeiros anjos;

Aos meus amigos que são extremamente importantes em minha vida;

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente,

Muito obrigada!

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	09
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	11
RESUMO	13
ABSTRACT	14
INTRODUÇÃO GERAL	15
OBJETIVOS	17
Objetivo geral	17
Objetivos específicos	17
CAPÍTULO I	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
1 CACAU	19
1.1 Aspectos históricos	19
1.2 Características gerais	22
1.3 Composição química	24
1.3.1 Lipídeos e ácidos graxos	26
2 PRE-PROCESSAMENTO DO CACAU	28
3 TORRAÇÃO	33
4 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS AMÊNDOAS	34
5 VARIEDADES DO CACAU	37
6 CLASSIFICAÇÃO DO CACAU	39
7 PRODUÇÃO DE CACAU NO BRASIL E NO MUNDO	40
8 PRODUÇÃO DE CACAU FINO	43
REFERÊNCIAS	45
CAPÍTULO II	
AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE AMÊNDOAS DE	
CACAU ( <i>Theobroma cacao</i> L.): UMA CONTRIBUIÇÃO PARA	
CLASSIFICAÇÃO DO CACAU A INDICAÇÃO DE PROCEDÊNCIA SUL DA	
BAHIA	53

RESUMO	54
ABSTRACT	55
1 INTRODUÇÃO	56
2 MATERIAL E MÉTODOS	58
2.1 Amostras	58
2.2 Preparo das amostras	58
2.3 Caracterização física e química das amostras	58
2.3.1 Teste de corte e umidade das amêndoas secas e fermentadas	59
2.3.2 Umidade das amêndoas torradas	59
2.3.3 Cinzas	59
2.3.4 Teor de proteínas	59
2.3.5 Teor de lipídeos	59
2.3.6 Determinação do perfil de ácidos graxos	59
2.3.6.1 Separação cromatográfica dos EmAG	60
2.4 Análise dos resultados	60
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
3.1 Processo de torração das amêndoas	61
3.2 Caracterização físico-química das amêndoas de cacau	62
3.3 Identificação e quantificação dos ácidos graxos	70
4 CONCLUSÃO	77
5 AGRADECIMENTOS	77
REFERENCIAS	78

# **LISTA DE FIGURAS**

CAPÍTULO I	
Figura 1.1 Astecas oferecendo chocolate ao deus Vitzilipuztli	19
Figura 1.2 Cronologia do Theobroma Cacao L	21
Figura 1.3 Almofada floral e flor do cacau	22
Figura 1.4 (A) Cacau; (B) Cacaueiro	23
Figura 1.5 (A) Corte longitudinal de um fruto de cacau - 1: Placenta; 2: Polpa	
mucilaginosa; 3: Casca; (B) Corte longitudinal de semente de cacau - 4: Testa;	
5: Cotilédone; 6: Embrião ou gérmen	24
Figura 1.6 Etapas de pré-processamento	29
Figura 1.7 Sistema de secagem natural das amêndoas de cacau	32
Figura 1.8 Avaliação da qualidade do cacau por meio da observação da	
coloração interna das amêndoas secas	35
Figura 1.9 Variedades de cacau: Criollo (A), Forastero (B) e Trinitáro (C)	38
Figura 1.10 Produção de amêndoas de cacau no Brasil	42
Figura 1.11 Municípios da Bahia com maior produção de amêndoas de	
cacau	43
Figura 1.12 Anexo C: Países produtores exportando exclusivamente ou	
parcialmente de cacau fino ou com aroma	44
CAPÍTULO II	
Figura 2.1 Defeitos identificados nas amêndoas das vinte amostras	63
Figura 2.2 Score e carga fatorial Análise de componentes principais das vinte	
amostras de cacau em função da composição centesimal	67
Figura 2.3 Dendograma (HCA) representativo da dissimilaridade entre	01
diferentes amostras de cacau em função da composição centesimal	69
Figura 2.4 Score e carga fatorial da Análise de Componentes Principais da	00
composição de ácidos graxos em amostras de cacau Tipo 1	73
Figura 2.5 Dendograma (HCA) representativo da dissimilaridade entre	, 5
diferentes amostras de cacau Tino 1 quanto o perfil de ácidos gravos	74

# **LISTA DE TABELAS**

		_			
CA	\D	ITI	ш	$\mathbf{O}$	ı
$\sim$	•				

<b>Tabela 1.1</b> Composição centesimal média das amêndoas de cacau fermentadas	
e secas	25
Tabela 1.2 Composição média de ácidos graxos majoritários em amostras de	
cacau	27
Tabela 1.3 Classificação de amêndoas de cacau conforme tolerância de	
defeitos (%)	35
Tabela 1.4 Produção mundial de cacau (toneladas) entre 2016 e 2019	41
CAPÍTULO II	
Tabela 2.1 Diferença entre médias do grupo de amostras de cacau secas e	
torradas	61
Tabela 2.2 Valores médios e desvio padrão da composição química das	
amostras de cacau em base seca	64
Tabela 2.3 Valores médios e características das amostras em destaque na	
PCA	68
Tabela 2.4 Perfil dos ácidos graxos majoritários em amostras de cacau Tipo 1	
oriundas do sul da Bahia com os respectivos municípios produtores	70
Tabela 2.5 Perfil de ácidos graxos em amostras de cacau Tipo 1 em mg de	
ácidos graxos/g de amostra	75

#### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

% porcentagem

°C graus Celsius

AGI Ácidos Graxos Insaturados

AGP Ácidos Graxos Monoinsaturados

AGP Ácidos Graxos Poliinsaturados

AGS Ácidos Graxos Saturados

CG Cromatografia Gasosa

CIC Centro de Inovação do Cacau

cm centímetros

d.C depois de Cristo

EmAG Metil ésteres de ácidos graxos

FAPESB Fundação de Amparo à do Estado da Bahia

FAPESB Fundação de Amparo à do Estado da Bahia

g grama

HCA Análise de Componentes Hierárquicos

IAL Instituto Adolfo Lutz

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICCO International Cocoa Organization

IN Instrução Normativa

INPI Instituto Nacional da Propriedade Industrial

IP Indicação de Procedência

Kg quilogramas km quilômetro

m metro

MAPA Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

mg miligrama
mL mililitro

OIT Organização Internacional do Trabalho

PCA Análise de Componentes Principais

pH potencial hidrogeniônico

RE Retículo Endoplasmático

RER Retículo Endoplasmático Rugoso

TAGs Triacilgriceróis

Ton Toneladas

 $\mu L \qquad \qquad microlitro$ 

#### **RESUMO**

O interesse no cultivo do cacau (Theobroma cacao L.) está relacionado ao aproveitamento de suas sementes para a produção de derivados, sobretudo para a produção de chocolate, apresentando, portanto, destaque na economia de muitos países, incluindo o Brasil. As características dos derivados do cacau não estão relacionadas apenas aos atributos genéticos do cacaueiro, mas, também, às modificações que ocorrem durante seu beneficiamento. A Bahia é o maior produtor de amêndoas de cacau do Brasil e vem tentando se posicionar no mercado especializado, através, principalmente, da produção de chocolate fino e/ou especial. Todavia, no Brasil, ainda não existe normativa que caracterize e classifique as amêndoas desse tipo de cacau em função dos padrões físicos, químicos e sensoriais. Nesse contexto, o objetivo do trabalho foi estabelecer a caracterização físico-química de 20 amostras de cacau oriundas do Sul da Bahia visando contribuir para a classificação química do cacau da Indicação de Procedência (IP) Sul da Bahia. As amostras fermentadas e secas foram torradas em estufa. Logo em seguida, produziram-se os nibs, com os quais realizaram-se às análises químicas umidade, proteínas, lipídeos, cinzas e ácidos graxos. Os resultados obtidos no estudo foram submetidos a testes de variância e estatística multivariada. Pela prova de corte as amostras foram classificadas como Tipo 1, de acordo com a Instrução Normativa 38/2008 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Logo, notou-se que o processo de torração reduziu o teor de umidade das amêndoas para um percentual médio de 3,42%, havendo diferença significativa entre os grupos de amostras secas e torradas. A Análise de Componentes Principais (PCA) para a composição química permitiu discriminar as diferentes amostras de cacau e, com a da Análise de Componentes Hierárquicos (HCA) verificou-se a formação de três grupos. Além disso, notou-se que os teores de proteínas e lipídeos foram os dois componentes principais usados em conjunto, explicando 67,81% da variância total observada. Quanto ao perfil de ácidos graxos, observou-se a presença de três ácidos graxos majoritários - palmítico, esteárico e oleico, sendo o último encontrado em quantidade superior quando comparado ao teor encontrado em amostras estudadas por outros autores, o que pode conferir maior maciez à manteiga do cacau. Os teores de proteínas encontrados podem ser devido ao perfil fermentativo, bem como ao teor de nitrogênio total no solo e à variedade genética. Ademais, a similaridade em função do teor de lipídeos pode ser oriunda de fatores. como variedade, condições de cultivo e beneficiamento do cacau. Diante do exposto, conclui-se que técnicas multivariadas são aplicáveis para a identificação e discriminação de amostras de cacau, assim como, para proposição de investigação de outros parâmetros, visando, portanto, melhor classificação do cacau da IP Sul da Bahia.

**PALAVRAS-CHAVE:** Theobroma cacao L.; ácidos graxos; composição química.

#### **ABSTRACT**

The interest in the cultivation of cocoa (Theobroma cacao L.) is related to the use of its seeds for the production of derivatives, mainly for the production of chocolate, thus presenting prominence in the economies of many countries, including Brazil. The characteristics of the cocoa derivatives are related not only to the genetic attributes of cacao but also to the changes that occur during their processing. Bahia is the largest producer of cocoa beans in Brazil and has been trying to position itself in the specialized market, mainly through the production of fine and / or special chocolate. However, in Brazil, there is still no legislation that characterizes and classifies almonds of this type of cocoa according to physical, chemical and sensorial standards. In this context, the objective of this work was to establish the physicochemical characterization of 20 cocoa samples from the South of Bahia. aiming to contribute to the chemical classification of Cocoa Indication (PI) of Southern Bahia. Fermented and dried samples were roasted in an oven. Soon after, the nibs were produced, with which the chemical analyzes were carried out moisture, proteins, lipids, ashes and fatty acids. The results obtained in the study were submitted to tests of variance and multivariate statistics. By the cut test, the samples were classified as Type 1, according to Normative Instruction 38/2008 of the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply (MAPA). Therefore, the roasting process reduced the moisture content of the almonds to an average percentage of 3.42%, with a significant difference between the groups of dry and toasted samples. Analysis of Principal Components (PCA) for the chemical composition allowed to discriminate the different cocoa samples and, with that of Hierarchical Component Analysis (HCA), the formation of three groups was verified. In addition, it was noted that the protein and lipid contents were the two main components used together, explaining 67.81% of the total variance observed. The presence of three major fatty acids - palmitic, stearic and oleic - was observed in the fatty acid profile, the latter being found in a higher quantity when compared to the content found in samples studied by other authors, which may confer greater softness to the cocoa butter. The protein contents found may be due to the fermentation profile, as well as the total nitrogen content in the soil and the genetic variety. In addition, the similarity as a function of lipid content may be due to factors such as variety, conditions of cultivation and processing of cocoa. In view of the above, it is concluded that multivariate techniques are applicable for the identification and discrimination of cocoa samples, as well as for proposing an investigation of other parameters, aiming at, therefore, a better classification of cocoa from the Southern PI of Bahia.

**KEYWORDS:** *Theobroma cacao L* .; fatty acids; chemical composition.

# INTRODUÇÃO

O cacau apresenta destaque econômico no contexto nacional e internacional devido à participação relevante no comércio mundial de produtos agrícolas. O *Theobroma cacao L.* é oriundo das cabeceiras dos rios Orinoco e Amazonas, expandindo-se em duas direções principais, originando três grupos: Criollo, Forastero e Trinitário, o qual é formado a partir da hibridização dos dois primeiros.

Nesse contexto, o fruto do cacaueiro é fonte de, principalmente, lipídeos, proteínas, compostos fenólicos e minerais. As suas sementes são compostas de um embrião e dois cotilédones, parte de maior valor comercial, cobertos por um envoltório denominado testa e estão envolvidas por uma polpa doce e mucilaginosa. Seu sabor e aroma estão condicionados não apenas aos atributos genéticos, mas, também, às modificações que ocorrem durante o seu beneficiamento.

As etapas de pré-processamento do cacau (colheita, abertura dos frutos, fermentação, secagem) são fundamentais para garantia da qualidade das amêndoas. Sobretudo, a fermentação é uma das etapas da pós-colheita que mais afeta a qualidade dos derivados do cacau, uma vez que, nenhum processo subsequente será capaz de reparar a prática incorreta dessa etapa.

O cultivo do cacau na Bahia teve início em 1746, onde realizou-se o primeiro plantio na fazenda Cubículo, às margens do rio Pardo, atual município de Canavieiras. Ao longo do tempo, no Sul da Bahia, ocorreram mutações espontâneas, originando variedades como Almeida e Catongo, que produzem sementes brancas. Nesse sentido, levando em consideração suas características únicas, essas variedades foram naturalizadas como cacau baiano.

No contexto atual, a produção de cacau no Brasil é realizada em oito Estados, dentre os quais os Estados da Bahia e Pará, são responsáveis, praticamente, pela totalidade da produção nacional. Nessa perspectiva, o polo cacauicultor baiano abrange cerca de 110 municípios, sendo dez responsáveis pela maior produção do fruto, com destaque para o município de Ilhéus, apresentando maior produção de amêndoas.

O padrão oficial para importação de amêndoas de cacau no país se refere aos requisitos físicos de qualidade das amêndoas, em função dos limites máximos de tolerância de defeitos, os quais são definidos pela Instrução Normativa nº 38 de 23 de junho de 2008 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

Destaca-se, nesse âmbito, que o cacau de qualidade superior ainda não possui uma normativa que o caracterize e reconheça esse tipo de produto de acordo com os parâmetros químicos.

Quanto às normativas internacionais oficiais do cacau, destaca-se a ISO 2451:2014, que especifica os requisitos de classificação, amostragem, métodos de teste, embalagem e marcação de grãos de cacau, com recomendações adicionais relacionadas ao armazenamento e desinfestação. Além disso, abrange, desde tamanho e cor, conteúdo de umidade, preparação e classificação dos grãos (ISO, 2017).

Dentro dessa perspectiva, o objetivo desse trabalho foi estabelecer a caracterização físico-química de 20 amostras de cacau classificadas oriundas da IP Sul da Bahia, visando correlacionar os dados que a fim de contribuir para a classificação química do cacau, além de possibilitar a agregação de valor e conquistas de novos mercados nacionais e internacionais.

#### **OBJETIVOS**

#### **Objetivo geral**

Foram analisadas 20 amostras de cacau *blend* cultivadas por produtores de 10 municípios pertencentes à região delimitada pela IG e fornecidas pelo Centro de Inovação do Cacau (CIC), situado no município de Ilhéus-Bahia. Dentre as amostras, 9 foram coletadas na safra principal (outubro a abril de 2017) e 11 no período temporã (maio a setembro de 2017).

# **Objetivos Específicos**

- Realizar torração das amêndoas de cacau;
- Avaliar os parâmetros físicos das amêndoas fermentadas e secas;
- Determinar o teor de umidade, cinzas, proteínas, lipídeos e ácidos graxos das amêndoas torradas;
- Determinar o perfil de ácidos graxos utilizando cromatografia gasosa (CG);
- Aplicar a análise multivariada no estudo dos parâmetros químicos e físicoquímicos.

# **CAPÍTULO I**

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

# **CAPÍTULO I**

#### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### 1. CACAU

## 1.1. Aspectos históricos

Provavelmente originário da bacia amazônica, o cacau já era cultivado pelos índios Astecas e Maias, antes da chegada dos primeiros colonizadores espanhóis à América Central (ALVES, 2002). De acordo com os historiadores, o cacaueiro, chamado de *cacahuatl*, era considerado um alimento sagrado.

No México, os Astecas acreditavam que o cacau era de origem divina (Figura 1.1). Além disso, o próprio profeta da época ensinara ao povo como cultivá-lo, sendo que o seu cultivo era acompanhado de solenes cerimônias religiosas. Nesse contexto, esse significado religioso certamente influenciou o botânico sueco Carolus Linnaeus, que denominou a planta de *Theobroma cacao L.*, chamando, assim, de "manjar dos deuses" (VIVANT, 2004; CEPLAC, 1978).



**Figura 1.1.** Astecas oferecendo chocolate ao deus Vitzilipuztli. Fonte: SOUSA, 2015.

Na antiguidade, os nativos mesoamericanos consideravam as sementes de cacau tão valiosas que as utilizavam como moeda de troca, sendo que as unidades

monetárias eram o countle, o xiquipil e a carga. O countle, por sua vez, equivalia a 400 sementes, o xiquipil equivalia a 20 countles, ou seja, 8 000 sementes e a carga representava três xiquipiles (24 000 sementes) (YANES, 1994; COE; COE, 2013).

No governo de Ahuizotl, datado de 1486 a 1502 d.C, o oitavo *tlatoani mexica* ordenou uma marcha de arrecadação de tributos por todas as terras da região de Chiapas, no entanto, o cacau era considerado moeda de troca para bens de pouco valor (MADEIRA, 2011). Relata-se, também, que o imperador Montezuma, que governou entre os anos de 1502 a 1520, costumava receber anualmente 200 000 xiquipils (160 milhões de sementes) como tributo da cidade de Tabasco, que corresponderiam hoje a aproximadamente 30 sacas de 60 Kg (CEPLAC, 2014).

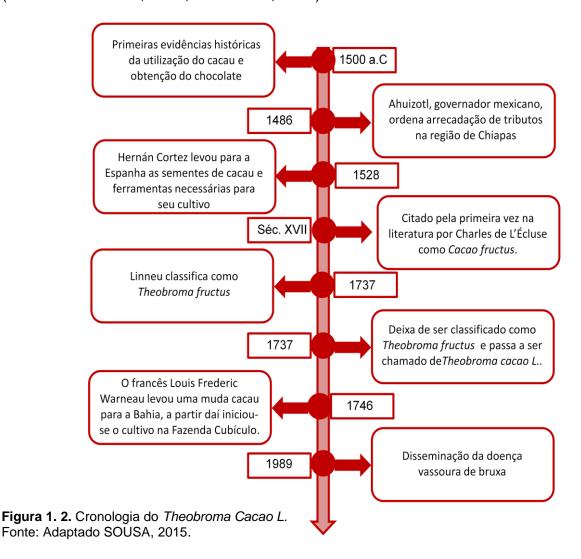
Historicamente, foi Cristovão Colombo quem descobriu o cacau para a Europa, quando em sua quarta viagem ao Novo Mundo, por volta de 1502, teria levado as sementes para o rei Fernando II, que passaram quase despercebidas no meio de todas as riquezas que trouxe (FARAH, 2008).

Após aproximadamente duas décadas, no ano de 1519, século XVI, o espanhol Hernán Cortez ao chegar à América Central, experimentou pela primeira vez o *tchocolatl*, apesar de não ter apreciado o sabor, mostrou-se entusiasta do valor monetário e medicinal que era atribuído ao fruto do cacaueiro. Além disso, pode observar o valor nutritivo quando consumido por suas tropas nas longas marchas (CEPLAC, 1982). Em 1528, Cortez dizimou a população nativa, colonizou suas terras e levou para a Espanha as sementes de cacau e as ferramentas necessárias para o seu cultivo e preparo do chocolate (FARAH, 2008).

Somente no início do século XVII, o cacau foi citado pela primeira vez na literatura botânica, por Charles de L'Écluse que o descreveu com o nome de *Cacao fructus*. Todavia, em 1737, Linneu classifica como *Theobroma fructus*, que significa alimento dos deuses, em referência à origem divina atribuída ao cacaueiro pelos povos mesoamericanos. Por fim, em 1753 foi modificado para *Theobroma cacao L.*, denominação que permanece até os dias atuais (LOPES et al., 2011; EFRAIM, 2009; SILVA NETO, 2001).

No Brasil, em meados do século XVIII, por volta do ano de 1746, surgiu a cultura do cacau, baseada, inicialmente, na atividade madeireira extrativista. Nessa época, a agroindústria açucareira da Bahia e nordestina em geral enfrentava forte crise (GOMES, PIRES, 2015). Considera-se que uma muda foi trazida do Pará para a Bahia, pelo francês Louis Frederic Warneau e plantada na fazenda Cubículo,

localizada no atual município de Canavieiras (HEINE, 2004). A partir daí, a cultura se expandiu nessa região, onde as condições climáticas e a riqueza dos recursos naturais contribuíram fortemente para torná-la a principal produtora de cacau do país (GRAMACHO et al., 1992; SANCHES, 2006).



Além de ter sido de grande importância para a economia brasileira e, em especial, para o Estado da Bahia, principalmente na década de setenta, o cultivo do cacau foi determinante para gerar riquezas de diversos países produtores. Neste período, cerca de 90% da produção brasileira era exportada (BASTOS, 1987). No entanto, a partir de 1989, houve grande queda na produção, principalmente, em virtude da doença vassoura-de-bruxa, que obrigou o Brasil a importar amêndoas de cacau para consumo da indústria de alimentos (ALVES, 2002).

#### 1.2. Características gerais

O cacaueiro (Figura 1.4) é uma planta da família *Malvaceae*, gênero *Theobroma*, espécie *Theobroma cacao L.*, provavelmente originária da Bacia Amazônica e cultivada nas regiões tropicais do mundo (ALVES, 2002). O interesse no cultivo desta espécie está relacionado ao aproveitamento de suas sementes para produção de seus derivados (SILVA NETO et al., 2001).

O *Theobroma cacao L*. desenvolve-se em climas quentes e úmidos, numa faixa geográfica compreendida entre os paralelos 20° N e 20° S, necessitando de chuvas regulares, temperatura média de 25 °C e precipitação anual entre 1 500 e 2 000 mm (BATALHA, 2009).

A planta pode atingir de 5 a 10 m de altura e 4 m de diâmetro da copa, quando proveniente de semente. No entanto, essas dimensões podem ser ultrapassadas em consequência dos fatores ambientais. Ressalta-se que quando cultivada em pleno sol, sua altura pode ser reduzida, entretanto, pode alcançar até 20 m em condição de floresta, devido à competição por luz com outras espécies (BATALHA, 2009; SILVA NETO et al., 2001).

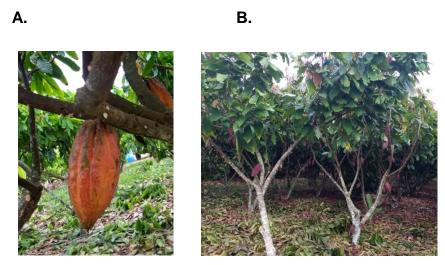
As flores de cacau (Figura 1.3) são minúsculas, com apenas um centímetro de comprimento e largura, e tão compactas que só insetos muito pequenos podem entrar nela para procurar o néctar e assim participar da polinização. Ademais, cinco a seis meses após a fecundação, as minúsculas flores darão origem ao fruto do cacaueiro (BAREL, 2012).



**Figura 1.3.** Almofada floral e flor do cacau. Fonte: BAREL, 2012.

Os frutos (Figura 1.4) são cápsulas ovóides, medindo de 10 a 30 cm de comprimento, que contêm aproximadamente 20 a 40 sementes envoltas numa polpa mucilaginosa e adocicada, fixadas a uma placenta com as mesmas características (BATALHA, 2009; DANIEL et al., 2009)

Normalmente, quando jovens, os frutos apresentam coloração verde, e amarela, quando maduros, enquanto outros possuem cor roxa (vermelho-vinho) na fase de desenvolvimento e alaranjada no período de maturação. Além disso, vale destacar que o período compreendido entre a polinização e o amadurecimento do fruto varia de 140 a 205 dias, com uma média de 167 dias (SILVA NETO et al., 2001).

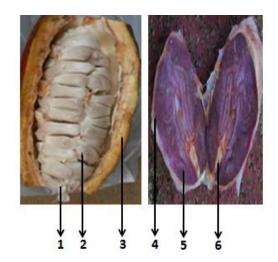


**Figura 1.4.** (A) Cacau; (B) Cacaueiro Fonte: Arquivo próprio, 2018.

As sementes de cacau (Figura 1.5) possuem formato que varia de elipsóide a ovóide, medindo de 2 a 3 cm de comprimento. São constituídas por um embrião e dois cotilédones, parte mais importante de valor comercial, recobertos por um envoltório denominado testa ou tegumento, cujas cores podem variar do branco ao violeta (BATALHA, 2009; LOPES, 2000; SILVA NETO et al., 2001).

A polpa é constituída por um parênquima de células esponjosas mucilaginosas contendo água, pectina, ácido cítrico e carboidratos, com destaque para sacarose, glicose e frutose, além de possuir proteínas e vários sais inorgânicos (DANIEL et al., 2009).

De acordo com Urbanski (1992), citado por Martini (2004), a testa, também presente na semente, secreta a mucilagem e atua como via de transporte entre os cotilédones e a polpa. É no cotilédone que se encontram células contendo reservas protéicas, lipídeos, amido e células polifenólicas.



**Figura 1.5.** (A) Corte longitudinal de um fruto de cacau – 1: Placenta; 2: Polpa mucilaginosa; 3: Casca; (B) Corte longitudinal de semente de cacau – 4: Testa; 5: Cotilédone; 6: Embrião ou gérmen. Fonte: Autoria própria, 2018.

Vale salientar que o chocolate, um dos alimentos mais conhecidos e apreciados no mundo, é produzido a partir das sementes do cacau. Ademais, o seu *flavour* é condicionado não apenas a atributos genéticos do cacaueiro, como também a modificações que ocorrem durante seu beneficiamento (BECKETT, 1994).

Além disso, o cacau apresenta grande valor ecológico e importância econômica, uma vez que as condições do seu cultivo se assemelham às do seu "habitat" natural, em florestas. Nesse contexto, ressalta-se que o cacaueiro protege o solo dos efeitos da erosão e da lixiviação (carreamento de elementos nutritivos pelas águas), tendo em vista que suas próprias plantações substituem a floresta original sem destruir o ambiente ecológico existente, preservando a heterogeneidade e com ela o microclima e a vida das espécies vegetais e animais das áreas cultivadas (EFRAIM, 2004).

# 1.3. Composição química

A composição aproximada de amêndoas de cacau fermentadas e secas está apresentada na Tabela 1.1, a qual pode variar ligeiramente com a variedade plantada, origem geográfica, grau de maturidade das amêndoas, manejo, particularidades ambientais e culturais de cada região produtora (AMORES et al., 2009; KOBLITZ, 2011).

Tabela 1.1. Composição química média das amêndoas de cacau fermentadas e secas.

Componente	%
Umidade	3,5
Lipídeos	31,3
Proteínas	8,4
Teobromina	2,4
Cafeína	0,8
Polifenois (taninos)	5,2
Carboidratos, ácidos, fibras	13,7
Cinzas	3,2

Fonte: KOBLITZ, 2011.

As sementes de cacau possuem ainda na sua composição os polifenóis, particularmente, catequinas e procianidinas, compostos insolúveis aos se complexarem com carboidrato (AFOAKWA; PATERSON; FOWLER, 2007; ANKLAM; WOLLGAST, 2000), que apresentam contribuição positiva como antioxidantes na nutrição humana, principalmente, pela redução no risco de desenvolvimento de doenças cardíacas (MARTINI, TAVARES, 2005).

Os principais fenólicos encontrados nas sementes de cacau estão dentro das classes dos taninos e dos flavonoides. Os flavonoides presentes incluem flavanóis, flavonóis, antocianinas, flavonas e flavanonas. Entre estes, os flavanóis são os mais abundantes, sendo a (+)-catequina e a (–)-epicatequina os principais representantes. A (–)-epicatequina tem sido reportada como o principal flavanol monomérico do cacau, representando aproximadamente 35% do conteúdo total dos fenólicos (WOLLGAST; ANKLAM, 2000).

Ressalta-se que os compostos fenólicos são armazenados em células de pigmentos dos cotilédones, também chamadas células de armazenamento de polifenóis, e a quantidade de antocianinas nessas células de pigmentos dão aos grãos coloração que variam de branco a vinho (MACEDO, 2014).

Quando os grãos de cacau passam pelos processos de fermentação e secagem, que são passos críticos no processamento do cacau, as membranas das células de pigmento se rompem e o seu conteúdo é exposto a outros componentes no grão. Com isso, os polifenóis passam por uma série de reações, como a difusão da epicatequina pela membrana da célula de armazenamento, ficando exposta a

reações de oxidação e polimerização, formando taninos complexos (RUSCONI, CONTI, 2010).

As proteínas das sementes podem ser classificadas de acordo com sua solubilidade. Aquelas solúveis em água são as albuminas, em soluções salinas denominam-se globulinas, solúveis em alcoóis são chamadas de prolaminas, enquanto aquelas solúveis em soluções ácidas ou alcalinas são as glutelinas (BEWLEY; BLACK, 1994).

Ademais, podem ser analisadas sob três categorias funcionais: proteínas de reserva, proteínas estruturais e biologicamente ativas. Todavia, as proteínas de reseva constituem a maior fração proteica e sua proteólise marca o estágio de germinação da semente (MARCONE, 1999).

Nesse contexto, a síntese das proteínas ocorre no retículo endoplasmático rugoso (RER) e são transportadas sequencialmente ou para os corpos protéicos, como organelas isoladas no citoplasma, ou são sequestradas por autofagia para dentro de grandes vacúolos de reserva de proteínas (BEWLEY; BLACK, 1994).

Na semente de cacau maduro as proteínas estão presentes na seguinte proporção: 52% de albumina, 43% de globulinas e 5% de glutelinas. Uma fração importante para a formação do sabor e aroma do cacau é atribuída aos peptídeos originados da digestão proteolítica das vicilinas durante a etapa de fermentação do cacau (VOIGT et al., 1993). Vale ressaltar que, no geral, sementes contendo vicilinas também possuem leguminas. No entanto, o cacau é uma exceção, suas globulinas contêm apenas vicilinas (MARTINI, 2004).

#### 1.3.1. Lipídeos e ácidos graxos

Os triacilgliceróis (TAGs) são os lipídeos mais comuns em alimentos, formados predominantemente por produtos de condensação entre glicerol e ácidos graxos, conhecidos como óleos ou gorduras. Nesse sentido, a diferença entre ambos está na forma física, enquanto as gorduras se apresentam na forma sólida, os óleos apresentam-se na forma líquida, a temperatura ambiente (RIBEIRO, SERAVALLI, 2007).

Os ácidos graxos de ocorrência natural nas gorduras possuem, em geral, uma longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio (hidrocarboneto) e um grupo terminal, característico de ácidos orgânicos, denominado de grupo carboxila.

Ademais, são normalmente compostos alifáticos, os quais podem ser saturados ou insaturados e, em alguns casos, de cadeia ramificada (RIBEIRO, SERAVALLI, 2007; MARTINI; TAVARES, 2006).

A maioria dos organismos transporta ou armazena lipídeos na forma de glóbulos lipídicos que, geralmente, apresentam-se envoltos por uma camada de fosfolipídeos, originados da membrana do Retículo Endoplasmático (RE), quando eucarionte, onde há enzimas responsáveis pela biossíntese de lipídeos (MURPHY, VANCE, 1999).

Durante o desenvolvimento das sementes de cacau, a síntese de triacilgliceróis é marcada por três estágios (MARTINI; TAVARES, 2006). O primeiro se caracteriza por rápida divisão celular e pouco acúmulo de reservas. Enquanto no segundo ocorre rápida síntese de TAGs, entre o 120 e 160 dias após a polinização, e é durante esse período que ocorre o estabelecimento de padrão de ácidos graxos. Já o último estágio, ao redor do 170 dias após a polinização, dá início à fase de relativo dessecamento da semente (GRIFFITHS; HARWOOD, 1991).

Nesse contexto, a composição de ácidos graxos da manteiga de cacau a partir de grãos de cacau cultivados em diferentes regiões varia ligeiramente de acordo com as diferenças genéticas, clima (temperatura, precipitação e luz solar) e práticas agrícolas (LUCCA, 2001; TUCCI et al., 2002; PIRES, 2003; SONWAI, MACKLEY, 2006).

A gordura de cacau é predominantemente composta por três ácidos graxos (Tabela 1.2), esteárico (C18:0), palmítico (C16:0) e oleico (C18:1n9c) (MINIFIE, 1989; DIMICK, 1991; LUCCA, 2001; GILABERT-ESCRIVÁ, 2002; EFRAIM, 2009; KOBLITZ, 2011). Nesse âmbito, de acordo com Efraim (2009), esses ácidos graxos correspondem a aproximadamente 98% da fração total da manteiga de cacau, sendo os 2% restantes compostos por di e monoglicerídeos, esteróis e tocoferóis.

**Tabela 1.2.** Composição média de ácidos graxos majoritários em amostras de cacau.

Esteárico	Palmítico	Oléico		
(C18:0)	(C16:0)	(C18:1n9c)		
34,09 <sup>1</sup>	25,56 <sup>1</sup>	35,17 <sup>1</sup>		
33,902	30,602	31,402		
$35,06^3$	$34,30^3$	$26,36^3$		

Fonte: <sup>1</sup>EFRAIM, 2009; <sup>2</sup>GILABERT-ESCRIVÁ, 2002; <sup>3</sup>BATALHA, 2009.

Vale ressaltar que, segundo Cohen e Jackix (2004), o ácido oleico, encontrado na forma CIS, é o principal ácido graxo do chocolate, uma vez que a alta concentração do mesmo confere maciez à gordura, que pode ser notada sensorialmente. Para a maioria dos ácidos graxos encontrados em alimentos, a configuração em CIS é a forma que ocorre naturalmente, porém, pode passar para a forma trans em função do processamento.

Os ácidos graxos insaturados são encontrados livres ou ligados ao glicerol e apresentam uma ou mais duplas ligações entre os carbonos nas suas moléculas. O seu alto teor é característico de plantas superiores e animais que vivem em baixas temperaturas (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007; MCHENRY; FRITZ, 1987). Desse modo, os frutos do cacau colhidos durante o período safra, tendem a apresentar maior índice de instaurações e, consequentemente, menor dureza (MCHENRY; FRITZ, 1987).

De acordo com Dimick (1991), a dureza da manteiga está relacionada ao comprimento da cadeia de ácidos graxos, grau de insaturação e posição dos ácidos graxos na molécula de glicerol. No entanto, gorduras com maior índice de insaturações estão mais suscetíveis à deterioração por oxidação (LUCCA, 2001).

A oxidação lipídica envolve uma série complexa de reações químicas, que ocorre entre oxigênio atmosférico e ácidos graxos insaturados. Podendo resultar em alterações indesejáveis de cor, sabor, aroma e consistência do alimento (RIBEIRO, SERAVALLI, 2007).

#### 2. PRÉ-PROCESSAMENTO DO CACAU

As etapas de pré-processamento (Figura 1.6) do cacau (colheita do fruto, operações de quebra e abertura dos frutos, fermentação das sementes e secagem) são fundamentais na garantia da qualidade das amêndoas, a qual está diretamente relacionada a fatores como: variedade, manejo agronômico, fatores do solo, condições climáticas e a tecnologia pós-colheita. Sendo assim, é indispensável que haja avaliação dos parâmetros físicos, químicos e organolépticos, a fim de determinar a qualidade da matéria-prima (BRUNETTO et al., 2007).



**Figura 1.6**. Etapas de pré-processamento. Fonte: Autoria própria, 2019.

A tecnologia da colheita e pós-colheita do cacau apresenta notória relevância na qualidade dos grãos, bem como caracterização do produto final. Dessa forma, o sabor e aroma do cacau dependerão não somente dos fatores genéticos, condições climáticas e manejo agronômico, como também, do beneficiamento pós-colheita (BRUNETO et al., 2007).

Nesse contexto, a colheita é a fase inicial no beneficiamento do cacau e deve ser realizada, preferencialmente, quando os frutos estiverem maduros, uma vez que é nessa fase que possuem alto teor de açúcares e outros substratos em quantidade adequada para uma fermentação eficiente (LOPES, 2000). Na prática, a maturidade do fruto, é reconhecida, geralmente, pela mudança da cor da casca, no entanto, a tonalidade da mesma irá depender da variedade (CRUZ, 2002).

O fruto é colhido utilizando-se podões ou tesouras, posteriormente, são amontoados no chão da plantação para serem abertos com o auxílio de facões, devendo-se ter cuidado de não cortar o pedúnculo do fruto e evitar danificar a almofada floral, para não comprometer a produtividade da planta. Além disso, devese evitar que os frutos sofram injúrias, pois, caso isso ocorra, o processo fermentativo é iniciado antes das sementes serem postas nos cochos, comprometendo, assim, a qualidade das amêndoas (SERRA, 2004).

A época de colheita depende das condições climáticas de cada região. No Brasil, o cacau é colhido praticamente durante o ano inteiro, distinguindo-se dois períodos de safra: o principal de outubro a janeiro e o secundário de maio a agosto, o qual é conhecido como cacau temporão (CRUZ, 2002).

Ressalta-se que o período entre a quebra e fermentação não deve exceder 24 horas para que não ocorram reações químicas indesejáveis que poderão influenciar na qualidade das amêndoas (FERRÃO, 2007; BECKETT, 1994). Ademais, sementes provenientes de quebras em dias diferentes não devem ser fermentadas juntas, pois isso conduz a uma fermentação desigual (BECKETT, 1994; EFRAIM, 2004).

Após a etapa de remoção das sementes e polpas, inicia-se o processo de fermentação do cacau que é fundamental no processamento pós-colheita, e é, geralmente, realizado de maneira tradicional, podendo ser conduzido em pilhas, caixas, cestos, bandejas ou em plataformas (DANIEL et al., 2009).

O tempo necessário para a fermentação das sementes é variável de acordo com material genético. As sementes do Forastero, grupo mundialmente predominante, devem ser fermentadas, em geral, por períodos superiores a cinco dias para que ocorram as reações necessárias ao desenvolvimento dos principais precursores do sabor do chocolate (BECKETT, 2009).

A fermentação do cacau ocorre como um processo microbiológico espontâneo. Logo após a abertura dos frutos, as sementes são contaminadas com uma variedade de microrganismos provenientes da superfície dos frutos, das mãos dos agricultores, dos facões, transporte e entre outros (SCHWAN, WHEALS, 2004; FERRÃO, 2007; NIELSEN et al., 2007). Esse processo apresenta duas fases bastante definidas e distintas em relação às reações que ocorrem no interior do cotilédone. Sendo que a primeira fase inicia-se de forma rápida e tem o crescimento das leveduras, favorecido pelo teor de açúcar da polpa, pH e condição anaeróbica. Com isso, as leveduras produzem etanol usando todo o açúcar, ao chegar a um determinado ponto da fermentação o próprio álcool inibe o crescimento desse microrganismo. Esta fase é considerada exotérmica, levando a um aumento na temperatura da massa que varia de 35 a 40°C (JESPERSEN et al., 2005; FERRÃO, 2007).

As leveduras consomem o oxigênio presente na massa que está fermentando e, no máximo, após 24 horas criam condições favoráveis para o desenvolvimento de bactérias (THOMPSON, MILLER, LOPEZ, 2001). Normalmente, a partir de 48 horas até o final do processo é realizado o revolvimento da massa que está fermentando a fim de controlar a acidez e temperatura (OETTERER, 2006). Logo em seguida, as bactérias acéticas se tornam predominantes, produzindo ácido acético a partir da

oxidação do etanol, gerando calor e dióxido de carbono. Em consequência, ocorre a morte do embrião da semente e perda da permeabilidade seletiva das membranas. Com isso, enzimas endógenas e substratos (proteínas, antocianinas, flavanóis), interagem e reagem de modo específico (SCHWAN, WHEALS, 2004; FERRÃO, 2007).

Na segunda fase da fermentação ocorre uma condensação oxidativa. Destaca-se, nessa etapa, a oxidação dos polifenóis, que formam ou não complexos com as proteínas e peptídeos, ocasionando a diminuição da adstringência e do amargor, bem como a transformação da cor púrpura a marrom. A oxidação continua na secagem até que a umidade seja reduzida e a polifenolxidase inativada (EFRAIM, 2004; LEITE, 2012). Finalizada a fermentação, as amêndoas são colocadas para secagem. Nessa fase, encontram-se razoavelmente livres da polpa, no entanto, ainda possuem alto teor de umidade (BECKETT, 1994). Na maioria das vezes, os grãos são espalhados ao sol, em camadas de 3 ou 4 cm de espessura, em superfícies cimentas, prateleiras ou lonas (BAREL, 2012).

A secagem tem como principal objetivo interromper a fermentação e reduzir a umidade das amêndoas de cacau. No entanto, é também nessa fase que grande parte do ácido acético formado durante a fermentação é eliminado (BAREL, 2012). Ressalta-se que o processo de secagem deve ser iniciado imediatamente após a fermentação, além disso, é necessário que seja conduzido adequadamente para evitar o desenvolvimento de fungos toxigênicos (HANSEN; DEL OLMO; BURRI, 1998).

A velocidade de secagem deve ser tal que permita a migração da umidade e de compostos voláteis, como o ácido acético formado na fermentação, do interior dos cotilédones para a superfície da amêndoa, de forma que sejam eliminados uniformemente (EFRAIM, 2004). Ressalta-se que a temperatura é importante na qualidade final das amêndoas, sendo ideal na faixa de 35 a 40°C, considerada ótima para atuação das enzimas. O uso de temperaturas mais baixas ou mais altas leva à perda na qualidade, pois as enzimas agem mais lentamente ou são destruídas (SOUSA, 2015).

Ademais, a secagem das amêndoas do cacau possibilita a continuidade das mudanças bioquímicas, iniciadas na fermentação, que vão contribuir para o sabor e aroma característico do cacau. É, portanto, durante a secagem que as enzimas atuam no interior da amêndoa e promovem as reações químicas que vão estabilizar

o sabor do cacau, mantendo também a acidez reduzida (LOPES, 2000; EFRAIM et al., 2006; BECKETT, 2009). Ainda nessa fase, ocorre a redução do teor de polifenóis devido à reação de escurecimento enzimático causado pela polifenoloxidase, seguida de escurecimento não enzimático decorrente da polimerização das quinonas e da acumulação de compostos insolúveis (HANSEN; DEL OLMO; BURRI, 1998).

Utilizam-se duas técnicas: a secagem natural (Figura 1.7) e a secagem artificial. A natural, também conhecida como secagem ao sol, é uma operação simples e, ainda, bastante utilizada, é realizada em barcaças (espécie de bandejas de madeira fixas e teto móvel) ou bações (bandejas móveis e tetos fixos) (CRUZ, 2002).

A secagem artificial é comumente utilizada em períodos chuvosos ou quando o espaço disponível nas barcaças não é suficiente para comportar o volume de produção. Desse modo, é conduzida em secadores especiais, através da queima de madeira ou outro combustível, ou ainda através de coletores solares (CRUZ, 2002).

No entanto, apesar de ser geralmente mais rápida, quando conduzida de forma inadequada, a secagem artificial pode gerar problemas. Por exemplo, a inativação rápida das enzimas por falta de umidade, antes que diversas reações tenham sido concluídas. Até certo ponto, isso pode ser resolvido se for assegurado que as reações químicas ocorreram durante os primeiros dias da secagem. Outro empecilho é o odor de fumaça que ao penetrar no interior das sementes resulta em um sabor desagradável no chocolate. Ressalta-se que a consequência dessa contaminação não pode ser eliminada no processamento do chocolate (BECKETT, 2009).





**Figura 1.7.** Sistema de secagem natural das amêndoas de cacau. Fonte: Arquivo próprio, 2018.

Além da importância das etapas de fermentação e secagem à qualidade dos produtos obtidos, as condições de estocagem das amêndoas devem ser observadas. Nesse contexto, deve-se evitar o armazenamento de grandes volumes em ambientes com elevada umidade e pouca circulação de ar, uma vez que as amêndoas de cacau são higroscópicas e o ganho de umidade pode levar ao desenvolvimento de fungos e outros microrganismos indesejáveis (BECKETT, 1994).

Sendo assim, as instalações destinadas ao armazenamento de cacau devem ser dispostas de luminosidade e aeração adequadas. Em locais onde a umidade relativa do ar é muito alta, como é o caso da região cacaueira da Bahia no inverno, ainda que o cacau esteja bem seco (6% umidade), este rapidamente absorve umidade do ar até alcançar o ponto de equilíbrio com o ambiente (SERRA, 2004).

Esta etapa assume importância devido ao longo tempo em que o cacau pode permanecer armazenado. Começa na fazenda produtora em sacos de aniagem de 60 kg por cerca de 30 dias, fica nas cooperativas vários meses e nos armazéns dos portos por cerca de 15 dias. A amêndoa armazenada deve ter 7% de umidade e estar em equilíbrio com a umidade relativa do ar (OETERRER, 2006).

# 3. TORRAÇÃO

A torração é uma operação tecnológica muito importante no processamento de grãos de cacau, sendo um tratamento térmico fundamental no desenvolvimento do sabor dos grãos formado a partir dos precursores durante a fermentação e secagem. Nessa etapa ocorrem reações químicas que fazem com que os precursores do sabor de chocolate (aminoácidos livres e açúcares redutores), sejam convertidos em produtos responsáveis pelo sabor típico do chocolate (BECKETT, 2009).

Nesse contexto, ressalta-se que a metodologia de torração depende da origem dos grãos, seu teor de água, o tamanho das amêndoas e, especialmente, o chocolate que se pretende produzir. No entanto, em geral, o cacau é torrado a uma temperatura de entre 110 e 140 °C durante um período de 15 a 40 minutos, o que determinará as principais características do chocolate (BAREL, 2012).

Durante a torração, ocorrem mudanças químicas e físicas nas amêndoas de cacau. Podendo-se destacar o desenvolvimento do aroma e coloração típica de

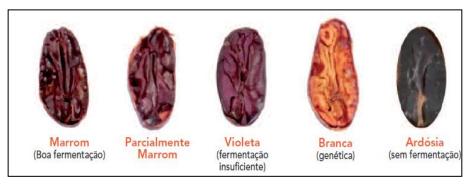
chocolate, sobretudo pela reação de Maillard; redução dos teores de ácidos voláteis, principalmente o ácido acético; inativação das enzimas capazes de degradar a manteiga de cacau; redução do teor de umidade das amêndoas, de 8% para 2%, aproximadamente (COHEN; MATTITTETO; JACKIX, 2004; LEE et al., 2001).

O grau de alterações está relacionado com o tempo, temperatura empregada e a taxa de perda de umidade durante o processo. O cacau pode ser torrado por três principais processos, sendo estes: no grão inteiro, no "nibs" ou no liquor. Quando a torra é realizada no grão inteiro, ocorre maior facilidade em remoção das conchas que são quebradas pelo impacto de alta velocidade contra placas de metal, além disso, há maior uniformidade da torração pelo fato do tamanho das amêndoas serem praticamente o mesmo. Para realizar torração com os "nibs", a remoção das cascas deve ser feita antes da torração, conseguindo-se melhor transferência de calor. E quando feito com *liquor*, "nibs" são triturados até a formação do *liquor* antes de torrar, desse modo, há maior homogeneidade e controle durante o processo, remoção parcial de qualquer excesso de ácido acético, bem como redução do tempo de torração (AFOAKWA, 2010; BECKETT, 2009).

# 4. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS AMÊNDOAS

A prova de corte é a principal forma de avaliar a qualidade das amêndoas fermentadas e secas, esse teste é utilizado mundialmente como forma de classificar e caracterizar lotes quanto à sua qualidade (ICCO, 2019; BRASIL, 2008). Além disso, tem como objetivo avaliar se o beneficiamento foi realizado corretamente e em qual etapa o produtor ainda pode melhorar (FERREIRA et al., 2013).

A prova de corte é realizada após o corte longitudinal da amêndoa de cacau, e, geralmente, mensura o grau de fermentação das amêndoas pela coloração (marrom, parcialmente marrom, violeta, branca e ardósia) (Figura 1.8) e compartimentação dos cotilédones (bem, parcialmente ou pouco compartimentada). Assim como, avalia a presença de fungos, danificação por insetos, amêndoas germinadas (provenientes de frutos sobre-maduros) e achatadas, além do aroma externo e outros parâmetros de classificação (FERREIRA, 2013; EFRAIM et al., 2010).



**Figura 1.8.** Avaliação da qualidade do cacau por meio da observação da coloração interna das amêndoas secas.

Fonte: FERREIRA et al., 2013.

De acordo com Brasil (2008), as amêndoas de cacau podem ser classificadas em Tipos de acordo com os percentuais de tolerância de defeitos previstos (Tabela 1.3). Para isso, as amêndoas cortadas longitudinalmente são dispostas em uma tábua de corte, onde são analisadas a coloração interna, a compartimentação e a presença de defeitos no lote (FERREIRA, 2013).

Tabela 1.3. Classificação de amêndoas de cacau conforme tolerância de defeitos (%).

	Defeitos					
Enquadramento do produto	Mofadas	Aroma de Fumaça	Danificadas por inseto	Ardósia	Germinadas	Achatadas
Tipo 1	0 à 4%	0 à 1%	0 à 4%	0 à 5%	0 à 5%	0 à 5%
Tipo 2	4 à 6%	1 à 4%	4 à 6%	5 à 10%	5 à 6%	5 à 6%
Tipo 3	6 à 12%	4 a 6%	6 à 8%	10 à 15%	6 à 7%	6 à7%
Fora de Tipo	12 à 25%	>6%	>8%	>15%	>7%	>7%

Fonte: BRASIL, 2008.

Na classificação de amêndoas de cacau são avaliados seis tipos de defeitos de acordo com a Tabela 1.3. Dentre eles, está a presença de mofo, que apresenta o desenvolvimento interno de micelas de fungos visíveis a olho nu; aroma de fumaça, característico de defumados; avarias em razão do ataque de insetos, visíveis a olho nu; amêndoas não fermentadas, de coloração cinzento-escura (cor de ardósia) ou roxa, com embrião branco ou marfim e que podem apresentar compactas; amêndoas que possuem testa rompida pelo desenvolvimento do embrião (germinadas); e ausência de cotilédones ou que são tão finas que não permitem o corte (achatadas) (BRASIL, 2008).

A Instrução Normativa 38 de 2008 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) preconiza que a umidade deverá ser obrigatoriamente

determinada, todavia, não é considerada para efeito de enquadramento do produto em Tipo. Desse modo, recomenda-se para fins de comercialização das amêndoas de cacau o percentual máximo de 8% para os Tipos 1 e 2 e 9% para o Tipo 3 e Fora de Tipo.

De acordo com Efraim (2004) e Efraim et al. (2010), a avaliação das amêndoas através da prova de corte também dá um indicativo da presença de compostos fenólicos. Tendo em vista que os cotilédones de sementes de cacau Forastero possuem coloração violácea intensa, o que está relacionado com presença de compostos fenólicos, e durante a fermentação ocorre a difusão dos conteúdos celulares que permite diversas reações bioquímicas, enzimáticas e de oxidação dos compostos fenólicos, as quais propiciam um escurecimento dos cotilédones para coloração marrom (BRITO 2000; EFRAIM; ALVES; JARDIM, 2011).

No Brasil, o padrão oficial para importação de amêndoas de cacau se refere aos requisitos de qualidade da amêndoa, em função dos limites máximos de tolerância de defeitos, os quais são definidos pela Instrução Normativa nº 38 de 23 de junho de 2008 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). No entanto, vale ressaltar que o cacau de qualidade superior ainda não possui uma normativa que o caracterize e reconheça esse tipo de produto de acordo com os parâmetros físicos, químicos e sensoriais.

Nesse contexto, a Associação dos Produtores de Cacau do Sul da Bahia, conseguiu certificar a Indicação de Procedência (IP), uma das modalidades da Indicação Geográfica (IG), das amêndoas de cacau, sendo considerada uma conquista inestimável para região, tendo em vista que estabelece uma nova forma de controle e rastreabilidade das amêndoas de cacau cultivadas no país, tendo como centro a origem e qualidade do produto final (INPI, 2018).

A ideia de relacionar um produto/serviço à sua origem é antiga, embora o uso da expressão "indicação geográfica" seja recente. Existem dois tipos de IG: a primeira é a Denominação de Origem (DO) e a segunda, a IP, todas estas previstas pela Lei de Propriedade Industrial (Lei n° 9279, de 14 de maio de 1996). Cabe ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), pela referida lei, a responsabilidade pelo estabelecimento das condições de registro, o que é tratado na Resolução n° 75/2000 do INPI (FERREIRA; SANT'ANA, 2017; INPI, 2019).

Nesse contexto, por IP, entende-se o nome geográfico de país, cidade, região ou localidade de seu território, que se tornou conhecido como centro de extração,

produção ou fabricação de determinado produto ou de prestação de determinado serviço. E, por DO, o nome geográfico de país, cidade, região ou localidade de seu território, que designe produto ou serviço cujas qualidades ou características se devam exclusiva ou essencialmente ao meio geográfico, incluídos fatores naturais e humanos (INPI, 2019).

Ademais, ressalta-se que a normativa sobre a IP Sul da Bahia é a primeira norma de qualidade do Brasil que versa sobre o cacau, e tem como finalidade estabelecer as normas e condições para produção, obtenção e uso do Selo de Origem e Qualidade da Indicação Geográfica de Procedência Sul da Bahia para as amêndoas de cacau produzidas em unidades produtivas, demarcadas na Delimitação Geográfica da IP Sul da Bahia que compreende 83 municípios baianos (FERREIRA; SANT'ANA, 2017).

Nesse contexto, de acordo com o INPI (2017), a adesão do Selo de Origem e Qualidade é de caráter espontâneo e de direito do agricultor. No entanto, é necessário o cumprimento, na íntegra, das especificações do Regulamento. Para isso, a avaliação da qualidade física, sensorial, de aroma e prova de corte das amêndoas deve ser realizada em, no mínimo, 10% do volume que possa contemplar 1 kg. Essas amêndoas não podem apresentar umidade superior a 8%, devendo apresentar aroma natural livre de odores estranhos, estar isenta de matérias estranhas, possuir índice de fermentação de, no mínimo, 65%, percentual máximo de 15% de amêndoas sub-fermentadas. Ademais, deve apresentar, no máximo, 3% amêndoas mofadas, danificadas por insetos, germinadas, achatadas e, no máximo, de ardósia. Ressalta-se que para adquirir o referido Selo, o agricultor deverá estar associado e em situação regular a uma das Associações ou Cooperativas filiadas a Associação Cacau Sul da Bahia.

#### 5. VARIEDADES DO CACAU

Os botânicos acreditam na existência de três grupos principais, os quais podem ser observados na Figura 1.9: Criollo - da América Central e do Sul; Forastero - da Amazônia (América do Sul); enquanto que os Trinitários são formados, a partir da hibridação espontânea entre Criollo e Forastero (FERREIRA et al., 2013). No entanto, vale ressaltar que estudos realizados por Motamayor et al.

(2008) com marcadores moleculares evidenciaram uma nova classificação do germoplasma de cacau amazônico, propondo dez novos grupos.

Nesse contexto, foi sugerida uma classificação que descreve melhor a diversidade genética, ao invés da tradicional relatada. Estes autores propõem a classificação do germoplasma de cacau nos seguintes grupos: Marañon, Curaray, Criollo, Iquitos, Nanay, Contamana, Amelonado, Purús, Nacional e Guiana. Destacase, portanto, que a nomeação foi realizada de acordo com a localização ou cultivar tradicional mais representado (MOTAMAYOR et al., 2008).

A variedade Criollo possui cotilédones brancos ou coloração rósea clara e frutos com casca vermelha ou verde, quando imaturos, geralmente apresenta casca fina e rugosa. Ademais, produz um chocolate considerado de qualidade superior, conhecido comercialmente como "cacau fino", devido à coloração marrom brilhante, aroma e sabor peculiar (PIRES, 2003).

O cacau Forastero é a que detém 95% de toda produtividade mundial de cacau por ser mais resistente às pragas e doenças. As sementes são achatadas em relação ao Criollo e ainda diferem pela coloração violeta intensa e frutos verdes, quando novos, ademais, produzem um chocolate com sabor mais ácido e adstringente (BECKETT, 1997).

O Trinitário é identificado pela associação de caracteres de ambos os Tipos Produzem sementes que variam de amarelo a roxo. O chocolate originado desta variedade é considerado de qualidade intermediária, portanto, evidências bioquímicas sugerem que o Trinitário seja mais próximo do cacau Criollo, sendo considerados por muitos um híbrido de excelente qualidade (PIRES, 2003; BECKETT, 1997; BATALHA, 2009).

В. C. Α.







Figura 1.9. Variedades de cacau: Criollo (A), Forastero (B) e Trinitário (C).

Fonte: FERREIRA et al., 2013.

No contexto industrial, o Criollo e o Forastero não contribuem igualitariamente para a qualidade final do chocolate. As amêndoas provenientes de cacau Criollo e Trinitário, de forma geral, produzem os chocolates "finos" ou de aroma e sabor mais suaves (BATALHA, 2009; BECKETT, 1997). No que lhe concerne, com as amêndoas de cacau Forastero, produz-se chocolates mais encorpados e terrosos, variedades como Maranhão, Nacional do Equador e o Catongo brasileiro possuem sabores diferenciados e apreciados no mercado internacional - aproximadamente 80% do consumo mundial de chocolate provêm de amêndoas de cacau Forastero (FERREIRA, 2013).

# 6. CLASSIFICAÇÃO DO CACAU

O Mercado mundial classifica o cacau comercializado em duas categorias básicas: *Bulk* (cacau comum e/ou ordinário) utilizado pelas indústrias produtoras de chocolate, e o do Tipo Fino ou *Flavor* (cacau aromático e/ou superior), utilizado artesanalmente para a produção dos chocolates denominados de "gourmet" (ROCHA, 2008).

Nesse contexto, ainda não há um critério único de reconhecimento mundial para avaliar e enquadrar as características de qualidade organolépticas do cacau Tipo Fino. No entanto, o International Cocoa Organization (ICCO) iniciou um projeto com o objetivo de estabelecer um padrão técnico para classificar o cacau fino. Este trabalho seria executado no Equador, Venezuela, Trinidad e Tobago, e em Papua na Nova Guiné, com o objetivo de classificar os padrões químicos, físicos e organolépticos (ROCHA, 2008; PEREIRA, 2005).

Diferenças na qualidade sensorial do cacau são historicamente atribuídas aos efeitos genéticos, levando às denominações comerciais: cacau do Tipo Fino, caracterizado por apresentar sabor mais leve e frutado, e cacau do Tipo "Bulk", encontrado em maior escala mundialmente e correspondente, de forma geral, ao material de origem Forastero (BECKETT, 1994; FIGUEIRA et al., 1997).

Geneticamente podemos considerar as variedades do cacau Tipo Criollo ou Trinitário como espécimes botânicas que produzem cacau do Tipo Fino ou *Flavor* e o da espécie botânica do Tipo Forastero como o que produz o cacau do Tipo *Bulk* (FIGUEIRA et al., 1997). No entanto, existem algumas exceções, tais como o Tipo

de cacau conhecido como Nacional no Equador que é da espécime botânica Forasteiro, mas produz um cacau considerado como Fino ou *Flavor*. Por outro lado, tem-se em Camarões na África a espécime botânica do tipo Trinitário, produzindo uma torta de cacau com uma cor avermelhada única tida como especial, sendo considerado como cacau do Tipo *Bulk* (SANTOS; SANTOS; SANTOS, 2012).

Algumas indústrias ainda consideram todo o cacau brasileiro como *Bulk*, produzido a partir da variedade Forastero, sem aromas especiais e, portanto, inaptas para produção de cacau superior. Entretanto, a caracterização do cacau brasileiro somente como Forastero é um equívoco, visto que atualmente as plantações de cacau na Bahia sofreram uma grande modificação, sendo composta, também, híbridos com características de trinitários (SANTOS; SANTOS; SANTOS, 2012). Mais recentemente, o programa brasileiro de melhoramento também envolveu muitos germoplasmas, visando particularmente explorar o mercado de chocolate fino (LOPES et al., 2011).

No Brasil, padrão oficial para importação de amêndoas de cacau se refere aos requisitos de qualidade, em função dos limites máximos de tolerância de defeitos, os quais são definidos pela Instrução Normativa nº 38 de 23 de junho de 2008 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Destaca-se, nessa perspectiva, que o cacau de qualidade superior ainda não possui uma normativa que o caracterize e reconheça esse Tipo de produto de acordo com os parâmetros químicos, tendo em vista que a referida normativa é utilizada, apenas, para caracterizá-lo em função dos parâmetros físicos.

Quanto às normativas internacionais oficiais do cacau, destaca-se a ISO 2451:2014, que especifica os requisitos de classificação, amostragem, métodos de teste, embalagem e marcação de grãos de cacau, com recomendações adicionais relacionadas ao armazenamento e desinfestação. Além disso, abrange, desde tamanho e cor, conteúdo de umidade, preparação e classificação dos grãos (ISO, 2017).

# 7. PRODUÇÃO DE CACAU NO BRASIL E NO MUNDO

A produção do cacau no mundo é monitorada pelos agricultores ao longo da cadeia produtiva, bem como por governos e organizações nacionais e internacionais. Nesse sentido, suas balanças comerciais, preços e contratos futuros

dependem das estimativas de abastecimento, por vezes reduzidas em função das diversas alterações que podem ocorrer no processo produtivo (WCF, 2014; IBGE, 2017).

De acordo com ICCO, estima-se que os maiores produtores mundiais de cacau no período de 2018/19 foi a Costa do Marfim, Gana, Camarões, Nigéria, Equador, Nigéria e Brasil, respectivamente, demonstrando destaque para continente africano, responsável por cerca de 75% da produção mundial, estimada em 4.799 milhões de toneladas, como descrito na Tabela 1.4.

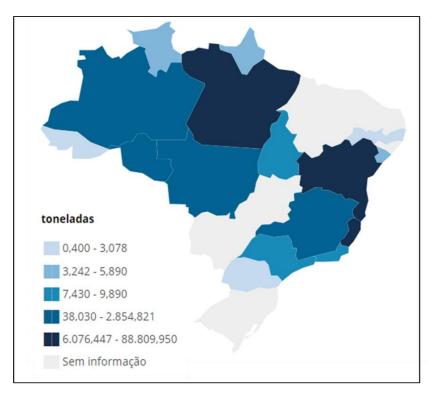
Tabela 1.4. Produção mundial de cacau (toneladas) entre 2016 e 2019.

	2046/47	Estimativa	Previsão
	2016/17	2017/18	2018/19
África	3622	3504	3679
Camarões	246	250	250
Costa do Marfim	2020	1964	2150
Gana	969	905	900
Nigéria	245	255	245
Outros	142	130	134
América	760	819	815
Brasil	174	204	195
Equador	290	285	298
Outros	296	330	322
Ásia e Oceania	357	326	306
Indonésia	270	240	220
Papaua Nova Guiné	38	40	38
Outros	49	46	48
Total mundial	4739	4649	4799

Fonte: ICCO, 2019.

No Brasil, o cultivo do cacau começou oficialmente no Brasil em 1679, através da autorização feita pela Carta Régia, possibilitando o plantio pelos colonizadores em suas terras. Nesse âmbito, inúmeras tentativas feitas no Pará para concretizar essa diretriz fracassaram, principalmente, por causa da pobreza dos solos daquela região. Apesar disso, por volta de 1780, o Pará produzia mais de 100 arrobas de cacau. O cultivo, entretanto, não se estabeleceu naquele tempo e permaneceu como uma simples atividade extrativa até anos recentes (CEPLAC, 2014).

No cenário atual, a produção de cacau ainda é realizada em diversos Estados. O Estado da Bahia e Pará são responsáveis, praticamente, pela totalidade da produção nacional, sendo a primeiro considerado o maior produtor de amêndoas de cacau do país (OIT, 2018). A Figura 1.10 evidencia a produção de amêndoas de caca em 2017, com isso, nota-se que a Bahia, Pará e Espírito Santo, foram os Estados com maior produção nacional, com participação de aproximadamente 89 mil Ton, 60 mil Ton e 6 mil Ton, respectivamente (IBGE, 2017).



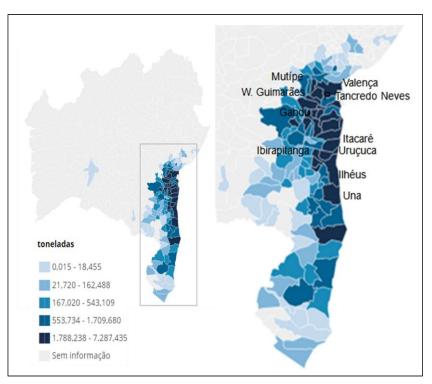
**Figura 1.10.** Produção de amêndoas de cacau no Brasil. Fonte: Adaptado IBGE, 2017.

Na Bahia, o cultivo do cacau na Bahia foi inciado em 1746, quando Antônio Dias Ribeiro recebeu algumas sementes de cacau do Tipo Forastero do colonizador francês Luiz Frederico Warneau, provenientes do Pará, e, em seguida, as introduziu na Bahia. O primeiro plantio no estado foi realizado na fazenda Cubículo, às margens do rio Pardo, atual município de Canavieiras (CEPLAC, 2014; EFRAIM, 2009).

A região Nordeste é considerada a maior produtora do Brasil, sendo o Estado da Bahia o primeiro neste cenário. O sul da Bahia, em 2004, respondeu por 80% da produção nacional, com destaque principal para a região de Itabuna e Ilhéus (LOPES et al., 2011). Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (2015) em 2014 a produção baiana foi de, aproximadamente, 179 mil toneladas, resultado que além de reanimar o setor após muitos anos de baixa

produção, põe a cacauicultura no eixo de estabilização da economia das regiões produtoras do Brasil.

Atualmente, o polo cacauicultor baiano abrange cerca de 110 municípios, sendo dez responsáveis pela maior produção do fruto no Estado (Figura 1.11), com destaque para Ilhéus com produção de, aproximadamente, 7 287 ton, seguida de Uruçuca e Ibirapitanga, com produção de 3 278 ton e 3 272 ton, respectivamente (IBGE, 2017).



**Figura 1.11**. Municípios da Bahia com maior produção de amêndoas de cacau. Fonte: Adaptado IBGE, 2017.

# 8. PRODUÇÃO DO CACAU FINO

A partir dos anos 80, sob o impulso de alguns *chefs* preocupados com dietética, nascem produtos com menor teor de açúcar. Com isso, surgem os primeiros tabletes com baixo teor de açúcar e ricos em cacau. Logo, o aroma de cacau se revela insuficiente na produção dos chocolates, e uma demanda por cacau mais finos começa a surgir (BAREL, 2012).

Contudo, o cacau Fino ou *Flavor* não representa mais do que 5% da produção mundial. A América Latina (Equador, Colômbia, Venezuela) e região do Caribe (Jamaica, Trinidad e Tobago, Costa Rica, Granada) produzem 80% do total mundial.

Outros produtores encontram-se na Ásia: Nova Guiné-Papua e Indonésia (PEREIRA, 2005).

Segundo com o Acordo Internacional do Cacau de 2010, que visa fortalecer o setor mundial de cacau, apoiar seu desenvolvimento sustentável e aumentar os benefícios para todas as partes interessadas, no seu Anexo C (Figura 1.12) reconhece 15 países produtores, os quais exportam exclusivamente ou parcialmente cacau fino ou com aroma.

Colômbia	Madagascar
Costa Rica	Paua Nova Guiné
Dominica	Peru
República Dominicana	Santa Lúcia
Equador	São Tomé e Príncipe
Granada	Trinidad e Tobago
Indonésia	República Boliviana da Venezuela
Jamaica	

Figura 1.12. Anexo C: Países produtores exportando exclusivamente ou parcialmente de cacau fino ou com aroma.

Fonte: BRASIL, 2012.

Apesar de não fazer parte da lista dos países produtores de cacau fino, o Brasil destaca-se como novo país produtor de cacau com excelente qualidade. O qual pretende explorar seu potencial de produção (BAREL, 2012).

# **REFERÊNCIAS**

- AFOAKWA, E. O. **Chocolate Science and Technology**. 3. ed. England: Wiley-Blackwell, 2010, 234 p.
- AFOAKWA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M. Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, p. 290-298, 2007.
- ALVES, S. A. M. Epidemiologia da vassoura de bruxa (*Crinipellis perniciosa* (STAHEL) SINGER) em cacaueiros enxertados em Uruçuca, Ba. 2002. 70 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba—SP, 2002.
- AMORES, F.; JIMÉNEZ, J. **Aspectos de lacalidad de caco.** Quevedo, Equador: INIAP (Estación Experimental Tropical Pichilingue), 2007. p.1–3, 2007.
- AMORES, F.; PALACIOS, A.; JIMÉNEZ, J.; ZHANG, D. Entorno ambiental, genética, atributos de calidad y singularización del cacao em elnor oriente de la provincia de esmeraldas. Quevedo, Los Ríos, Equador: INIAP. p. 120 (Boletín Técnico, 135). 2009.
- ANKLAM, E.; WOLLGAST, J. Review on polyphenols in Theobroma cacao: changes in composition during the manufacture of chocolate and methodology for identification and quantification. **Food Research International**, v. 33, p. 423-447, 2000.
- BAREL, M. Du Cacao au Chocolat, l'épopée d'une gourmandise. **Future Science**, p. 1-36, 2012.
- BASTOS, E. Cacau: a riqueza agrícola da América. São Paulo: Ícone, p.130, 1987.
- BATALHA, P. G. **Caracterização do cacau catongo de São Tomé e Príncipe. Lisboa.** 2009. 101 f. Mestrado (Mestre em Engenharia de Alimentos Tecnologia de Produtos vegetais) Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior de Agronomia. Lisboa Portugal, 2009.
- BECKETT, S. T Industrial chocolate manufacture and use. 4 ed. USA: Blackwell Publishing. 732 p. 2009.
- \_\_\_\_\_. **Industrial Chocolate Manufacture and Use.** 2 ed. London: Black Academic & Professional. 407 p. 1994.
- \_\_\_\_\_\_. Industrial Chocolate Manufacture and Use. 2 ed. St. Paul Suffolk: St. Edmundsbury Press Ltda., 1997.
- BEWLEY, J. D.; BLACK, M. Seeds: physiology of development and germination. New York (NY): Plenum Press, 2 ed. 445 p., 1994.

- BRASIL. Acordo Internacional do Cacau 2010. **Diário Oficial da União**, Brasília, 07 jun. 2012.
- \_\_\_\_\_. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n° 38, de 23 de junho de 2008. **Diário Oficial da União**, Brasília, 24 jun. 2008.
- BRITO, E. S. Estudo de mudanças estruturais e químicas produzidas durante a fermentação, secagem e torração de amêndoas de cacau (Theobroma cacao L.) e propostas de tratamento para o melhoramento de sabor. 2000. 158 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, 2000.
- BRUNETTO, M. R.; GUTIÉRREZ, L.; DELGADO, Y.; GALLIGNANI, M.; ZAMBRANO, A., GÓMEZ, A.; RAMOS, G.; ROMERO,C. Determination of theobromine, theophylline and caffeine in cocoa samples by a high-performance liquid chromatographic method with on-line sample cleanup in a switching-column system. **Food Chemistry**, v. 100, p. 459–467, 2007.
- CEPLAC Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira. **Cacau:** história e evolução. 2014. Disponível em: <a href="http://www.ceplac.gov.br/radar/radar\_cacau.htm">http://www.ceplac.gov.br/radar/radar\_cacau.htm</a>. Acesso em: 20 Jan. 2019.
- CEPLAC- Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira. Cacau. Ano 25. **Desenvolvimento Institucional**, n. 16, p.138, 1982.
- COE, S. D.; COE, M. D. **The true history of chocolate.** 3. ed. New York: Thames & Hudson. p. 280. 2013.
- COHEN, K. de O.; MATTITETTO, R.; JACKIX, M. de N. H. Processo de Torração das Amêndoas e Nibs de Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*). Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento. **EMBRAPA**, 2004.
- COHEN, K. O.; JACKIX, M. N. H. Obtenção e caracterização física, química e físico-química de *liquor* de cupuaçu e de cacau. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 7, p. 57-67, 2004.
- CRUZ, C. L. C. V. Melhoramento do sabor de amêndoas de cacau através de tratamento térmico em forno convencional e de microondas. 2002. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2002.
- DANIEL, H.; VRANCKEN, G.; TAKRAMA, J. F.; CAMU, N.; VOS, P. de.; VUYST, L. de. Yeast diversity of Ghanaian cocoa bean heap fermentations. **FEMS Yeast Researt**, v. 9, n. 5, p. 774 783, 2009.
- DIMICK, P. S. Principles of Cocoa Butter Crystallization, **Manufacturing Confectioner**, p. 109–114, 1991.

- EFRAIM, P.;TUCCI, M. L.; PEZOA-GARCIA, N. H.; HADDAD, R.; EBERLIN, M. N. Phenolic Compound Content in Cocoa Seeds from Different Genotypes. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 9, n. 4, p. 229-236, 2006.
- EFRAIM, P. Contribuição à melhoria de qualidade de produtos de cacau no Brasil, através da caracterização de derivados de cultivares resistentes à vassoura-de-bruxa e de sementes danificadas pelo fungo. 2009. 208 f. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- EFRAIM, P. Estudo para minimizar as perdas de flavonóides durante a fermentação de cacau para produção de chocolate. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas UNICAMP. 2004. 126 p.
- EFRAIM, P.; ALVES, A.B.; JARDIM, D.C.P. Review: Polyphenols in cocoa and derivatives: factors of variation and health effects. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 14, n. 3, p. 181-201. 2011.
- EFRAIM, P.; PEZOA-GARCÍA, N. H.; JARDIM, D. C. P.; NISHIKAWA, A.; HADDAD, R.; EBERLIN, M. N. Influência da fermentação e secagem de amêndoas de cacau no teor de compostos fenólicos e na aceitação sensorial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n, 1, p. 142-150, 2010.
- FARAH, R. Chocolate: Energia e Saúde. São Paulo: Alaúde Editorial. 151p. 2008.
- FERRÃO, J. E. M. A 'morte da semente' sua importância na tecnologia pós-colheita do cacau. **Revista de Ciências Agrárias**. 2007.
- FERREIRA, A. C. R.; AHNERT, D.; MELO NETO, B. A. de M.; MELLO, D. L. N. Guia de Beneficiamento de cacau de qualidade. Instituto Cabruca, 2013.
- FERREIRA, A. C. R.; SANT'ANA, C. de S. Indicação de Procedência Sul da Bahia: Manual de Indicação Geográfica Sul da Bahia. Editora: PCTSB. Ilhéus, 2017.
- FIGUEIRA, A.; LAMBERT, S. V.; CARPERNTER, D.; PIRES, J. L.; CASCARDO, J. C. M.; ROMANCZYK, L. The similarity of cocoa flavour of fermented seeds form fringerprinted genotypes of *Theobroma Cacao L.* from Brazil and Malaysia develop equivalente cacoa flavour. **Tropical Agriculture**, v. 74, n. 2, p. 132-139, 1997.
- GILABERT-ESCRIVÁ, V. M.; GONÇALES L. A. G.; SILVA, C. R. S.; FIGUEIRA, A. Fatty acid and triacylglycerol composition and thermal behaviour of fats from seeds of Brazilian Amazonian species. **Journal of the Science of Food and Agriculture,** v. 82, p. 1425-1431, 2002.
- GOMES, A. S; PIRES, M. M. **Cacauicultura: estrutura produtiva, mercados e perspectivas.** Ihéus: Editus. 2015. Disponível em:<a href="http://www.uesc.br/editora/livrosdigitais2018/cacauicultura.pdf">http://www.uesc.br/editora/livrosdigitais2018/cacauicultura.pdf</a> >. Acesso em: 02 Fev. 2019.

GRAMACHO, I. da C. P.; MAGNO, A. E. S.; MANDARINO, E. P.; MATOS, A. **Cultivo e beneficiamento do cacau na Bahia**. Ilhéus, Bahia: CEPLAC. p. 124. 1992.

GRIFFITHS, G.; HARWOOD, J. L. The regulation of triacylglycerol biosynthesis in cocoa (*Theobroma cacao L.*). **Planta**, v. 184, p. 279 -284, 1991.

HANSEN, C. E.; del OLMO, M.; BURRI, C. Enzyme activities in cocoa beans during fermentation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 77, n. 2, p. 273-281, 1998.

HEINE, M. L. Jorge Amado e os coronéis do cacau. Ilhéus: Editora, 2004.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). Resultado dos Dados Preliminares do Censo Agro. Rio de Janeiro: 2017.

ICCO – International Cocoa Organization. **Quarterly Bulletin of Cocoa Statistics,** v. 45, n. 1, 2019.

INPI. Instituto Nacional da Propriedade Industrial. **Indicação Geográfica no Brasil**, 2019. Disponível em: <a href="http://www.inpi.gov.br/menu-servicos/indicacao-geografica/indicacao-geografica-no-brasil">http://www.inpi.gov.br/menu-servicos/indicacao-geografica-no-brasil</a>>. Acesso em: 18 de Jun. 2019.

INPI. Instituto Nacional da Propriedade Industrial. **Pedidos de indicação geográfica concedidos e em andamento**, 2018.

INPI. Instituto Nacional da Propriedade Industrial. **Regulamento de Produção de Cacau e Uso da Indicação de Procedência Sul da Bahia**, 2017.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ - IAL. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, v. 1, 3. ed. São Paulo: IMESP, 2008.

ISO. Cocoa fever – the food of the gods gets a quality check. Geneva: International Organization do Standardization. 2017. Disponível em: <a href="https://www.iso.org/news/ref2255.html">https://www.iso.org/news/ref2255.html</a>. Acesso em: 24 Abr. 2019.

JESPERSEN, L., NIELSEN, D.S., HONHOLT, S., JAKOBSEN, M., Occurrence and diversity of Yeast involved in fermentation of West African cocoa beans. **FEMS Yeast Research**, v.5, p. 441–453, 2005.

KOBLITZ, M. G. B. **Matérias-primas alimentícias: composição e controle de qualidade.** Rio de Janeiro (RJ): Guanabara Koogan, 301 p, 2011.

LEITE, P. B. Caracterização de Chocolates Provenientes de Variedades de Cacau *Theobroma Cacao L.* Resistentes a Vassoura de Bruxa. 2012. 170 f. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

LOPES, A. S. Estudo Químico e Nutricional de Amêndoas de Cacau (*Theobroma Cacao L.*) e Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum Schum*) em função

- **do processamento.** 2000. 130 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2000.
- LOPES, U. V.; MONTEIRO, W. R.; PIRES, J. L.; CLEMENT, D.; YAMADA, M. M.; GRAMACHO, K. P. Cacao breeding in Bahia, Brazil: strategies and results. **Crop Breeding and Applied Biotechnology**, v 11, p. 73-81, 2011.
- LUCCA, V. Fracionamento Térmico e Obtenção de Gorduras de Cupuaçu Alternativas à Manteiga de Cacau para Uso na Fabricação de Chocolate. 2001. 201 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química, Campinas–SP, 2001.
- MADEIRA, A. A. **A educação Méxica: o papel das escolas oficiais no controle e organização da sociedade**. 2011. 159 f. Dissertação (Pós-graduação em Arquivologia) Museu de Arquivologia e Etnologia, Universidade de são Paulo, São Paulo, 2011.
- MARCONE, M. F. Biochemical and biophysical properties of plant storage proteins: a current understanding with emphasis on 11S seed globulins. **Food Research International**, v. 32, n. 2, p. 79-92, 1999.
- MARTINI, M. H. Caracterização das sementes de seis espécies de *Theobroma* em relação ao *Theobroma cacao L*. 2004. 98 f. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição) Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2004.
- MARTINI, M. H.; TAVARES, D. de Q. Seed reserves from seven species of the genus *Theobroma*: a review. **Rev Instituto Adolfo Lutz**, v. 64, n. 1, p. 1-10, 2005.
- MCHENRY, L.; FRITZ, P. J. Cocoa Butter Biosynthesis Efect of Temperature on Theobroma Cacao L. Acyltransferases. **Journal of the American Oil Chemists'Society**, v. 64, n. 6, p. 1012-1015, 1987.
- MINIFIE, B. W. Chocolate cocoa, and confectionery: Science and Tchecnology, 3a ed., Chapman & Hall, New York, London, 1989.
- MOTAMAYOR, J. C.; LACHENAUD, P.; MOTA, J. W. S.; LOOR, R., KUHN, D. N.; BROWN, J. S.; SCHNELL, R. J. Geographic and genetic population differentiation of the Amazonian chocolate tree (*Theobroma Cacao L.*). **PLoS ONE**, v. 3, n. 10, p. 1-9, 2008.
- MURPHY, D. J.; VANCE, J. Mechanisms of lipid-body formation. **Trends Bioch Sci**, v. 24, n. 3, p.109-15, 1999.
- NIELSEN, D. S.; TENIOLA, O. D.; BAN-KOFFI, L.; OWUSU, M.; ANDERSSON, T.; HOLZAPFEL, W. H. The microbiology of Ghanaian cocoa fermentations analysed using culture-dependent and culture independent methods. **International Journal of Food Microbiology,** v. 114, 2007.

- OETTERER, M. **Tecnologias de obtenção do cacau, produtos do cacau e do chocolate**. In: OETTERER, M.; REGITANO, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Editora Manole Ltda. São Paulo, 2006.
- OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos. Barueri. **Manole**, p. 612, 2006.
- OIT (Organização Internacional do Trabalho). Cadeia Produtiva do Cacau. Avanços e Desafios Rumo à Promoção do Trabalho Decente: análise situacional, 2018.
- PEREIRA, P. R. G. Relação da qualidade do cacau no mercado atual e no mundo. 27ª Semana do fazendeiro: agregando valor à sua produção. Uruçuca: CEPLAC/CENEX/EMARC, 2005, p. 228-243.
- PIRES, J. L. Avaliação quantitativa e molecular de germoplasma para o melhoramento de cacaueiro com ênfase na produtividade, qualidade dos frutos e resistência a doenças. 226 f. 2003. Tese (Doutorado em Genética e Melhoramento) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003.
- QUEIROZ, M. B.; GARCIA, N. H. P. Avaliação da Torração de Amêndoas de Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*). **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 2, p. 167-173, 1999.
- REIS, A.; CONCEIÇÃO, A.; LYRIO, C.; NETO, B. A.; ROSA, A. L.; AHNERT, D.; MELLO, D. L. Indicação Geográfica Cacau Cabruca Sul da Bahia: Agregação de Valor e Conservação da Mata Atlântica. 2012. Disponível em: <a href="http://nbcgib.uesc.br/nit/ig/app/papers/1152590609125722.pdf">http://nbcgib.uesc.br/nit/ig/app/papers/1152590609125722.pdf</a>>. Acesso em: 18 de Jun. 2019.
- RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos: Tecnologia**. v. 1, 3. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2007. 184 p. Índice inclui. ISBN 85-212-0366-7.
- ROCHA, I. S. Influência do Tempo e Temperatura de Torração de Amêndoas de Cacau nas Características Sensoriais de Chocolate. 2015. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.
- SANCHES, C. L. G. Murcha-de-ceratocystis (*ceratocystis cacao funesta*) no Sul da Bahia: metodologia para seleção de genótipos de cacaueiro resistentes e estudos preliminares descritivos do patógeno. 2006. 208 f. Tese (Mestrado em Produção Vegetal) Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, Bahia, 2006.
- SANTOS, G. B. M.; SANTOS, G. B. M.; SANTOS, A. M. Cacau fino no Brasil: conceitos e evolução. **Revista de Difusão Agropecuária**, CEPLAC- Bahia, v. 4, n. 1, p 1-18, 2012.

- SCHWAN R. F., WHEALS A.E., The microbiology of cocoa fermentation and its role in chocolate quality, **Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 44, n.4, p. 205-221, 2004.
- SERRA, W. S. Manual do Cacauicultor: com perguntas e respostas. p. 177-207, 2004.
- SILVA NETO, P. J. **Sistema de Produção de cacau para a Amazônia brasileira**. Belém, PA. CEPLAC. 125 p, 2001.
- SILVA, A. B. de C. **DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DAS ENZIMAS INVERTASE E POLIFENOLOXIDASE DURANTE A FERMENTAÇÃO DE DOIS CULTIVARES DE CACAU (Theobroma cacao L.).** 2016. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016.
- SONWAI, S.; MACKLEY, M. R. The Effect of Shear on the Crystallization of Cocoa Butter. **JOACS**, v. 83, n. 7, 2006.
- SOUSA, L. S. ATIVIDADE ENZIMÁTICA DAS PROTEASES E SUAS ISOENZIMAS NO PROCESSO DE FERMENTAÇÃO DE DOIS CULTIVARES DE CACAU (Theobroma cacao L.) PRODUZIDOS NO SUL DA BAHIA, BRASIL. 2015. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.
- THOMPSON, S. S.; MILLER, K. B.; LOPEZ, A. S. Cocoa and coffee. In: DOYLE, M. J., BEUCHAT, L.R., MONTVILLE, T. J. **Food Microbiology— Fundamentals and frontiers**, p. 721–733. 2001.
- TUCCI, M. L. S.; FIGUEIRA, A.; BOVI, M. L. A.; TURATTI, J. M.; GUITIERREZ, L. E.; SAES, L. A. Avaliação de Genótipos para produção de manteiga de cacau no Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 5, n. 2, p. 01-09, 2002.
- URBANSKI, J. J. Chocolate flavor/origins and descriptions. The effects of process and bean source. **The Manufacturing Confectioner**, v. 72, p. 69-82, 1992.
- VIVANT, V. **Chocolate: SUS mitos y verdades.** Nutrinfo.com, Buenos Aires. 2004. p. 1-15. Disponível em:< <a href="http://infocafes.com/portal/biblioteca/chocolate-sus-mitos-y-verdades/">http://infocafes.com/portal/biblioteca/chocolate-sus-mitos-y-verdades/</a>>. Acesso em: 17 Dez. 2018.
- VOIGT, J.; BIEHL, B.; KAMARUDDIN, S.; WAZIR, S. The major seed proteins of *Theobroma cacao* L. **Food Chemistry**, v. 47, p.145-151, 1993.
- VOIGT, J.B.; BIEHL, H.; HEINRICHS, S.; KAMARUDDIN, G.G.; MARSONER, A. HUGI. In-vitro formation of cocoa-specific aroma precursors: aroma-related peptides generated from cocoa-seed protein by co-operation of an aspartic endoprotease and a carboxypeptidase. **Food Chemistry**, v. 49, n. 2, p. 173-180, 1994.
- WCF World Cocoa Foundation. **Cocoa Market Update.** Disponível em: <a href="http://worldcocoafoundation.org/wp-content/uploads/Cocoa-Market-Update-as-of-4-1-2014.pdf">http://worldcocoafoundation.org/wp-content/uploads/Cocoa-Market-Update-as-of-4-1-2014.pdf</a>>. Acesso em: 10 de Jun. 2019.

YANES, M. G. **El cacao: origen, cultivo e industrialización en Tabasco**. Tabasco, México: Centro de Investigación de Ciencias Agropecuarias, 1994.

YOUNG, A. M. The Chocolate Tree. **A natural history of cacao.** Smithsonian Institution Press. 200 p. 1994.

# **CAPÍTULO II**

CONTRIBUIÇÃO PARA CLASSIFICAÇÃO DO CACAU DA INDICAÇÃO DE PROCEDÊNCIA SUL DA BAHIA: AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSCO-QUÍMICOS

# CONTRIBUIÇÃO PARA CLASSIFICAÇÃO DO CACAU DA INDICAÇÃO DE PROCEDÊNCIA SUL DA BAHIA: AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Jéssica Passos Carneiro<sup>1</sup>, Karina Rocha da Silva<sup>2</sup>, Sandro Nascimento Oliveira Filho<sup>2</sup>, Carolina Oliveira de Souza<sup>1</sup>, Sérgio Eduardo Soares<sup>1</sup>

#### **RESUMO**

O cacau apresenta destaque econômico devido à relevante participação no comércio de produtos agrícolas. As características das amêndoas de cacau não estão relacionadas apenas aos atributos genéticos, mas, também, às modificações ocorridas no beneficiamento. No Brasil, não há normativa que verse sobre a qualidade química das amêndoas de cacau. Nesse contexto, o objetivo do trabalho foi estabelecer a caracterização físico-química de 20 amostras de cacau, visando contribuir para a classificação do cacau da Indicação de Procedência (IP) Sul da Bahia. Realizou-se a prova de corte das amêndoas fermentadas e secas. Posteriormente, foram torradas em estufa e produziram-se os nibs para realização das análises químicas - umidade, proteínas, lipídeos, cinzas e ácidos graxos. Com os resultados obtidos realizaram-se testes de variância e estatística multivariada. As amostras foram classificadas como Tipo 1, de acordo com a Instrução Normativa 38/2008 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Notouse que o processo de torração reduziu o teor de umidade das amêndoas para 3,42%, havendo diferença significativa entre os grupos de amostras secas e torradas. A Análise de Componentes Principais (PCA) para a composição química permitiu discriminar as diferentes amostras de cacau e, por meio da Análise de Componentes Hierárquicos (HCA), verificou-se a formação de três grupos. Ainda, observou-se que os teores de proteínas e lipídeos foram os componentes principais usados em conjunto, explicando 67,81% da variância total. Os ácidos graxos majoritários foram o palmítico, esteárico e oleico, sendo o último encontrado em quantidade elevada (46,49%) na amostra oriunda do município de Ibirapitanga, podendo conferir maior maciez à manteiga do cacau. Os teores de proteínas (10,67 a 16,26%) podem ser devidos ao perfil fermentativo, bem como ao nitrogênio total do solo e à variedade genética. As amostras que se agruparam na PCA em função teor de lipídeos (52,35 a 58,50%) foram cultivadas no temporã, as quais apresentaram teor de lipídeos superior as cultivadas na safra (49,78 a 50,74%). Diante do exposto, infere-se que técnicas multivariadas são aplicáveis para a identificação e discriminação de amostras de cacau possibilitando melhor classificação do cacau da IP Sul da Bahia.

PALAVRAS-CHAVE: Theobroma cacao L.; cacau fino; ácidos graxos; composição química.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Departamento de Análise Bromatológicas, Faculdade de Farmácia – UFBA, Salvador – BA.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Bolsista CNPq - UFBA, Graduação em Bacharelado em Farmácia, Universidade Federal da Bahia – UFBA, Faculdade de Farmácia, Salvador, Bahia, Brazil.

#### **ABSTRACT**

Cocoa presents economic prominence due to the relevant participation in the trade of agricultural products. The characteristics of cocoa almonds are not only related to genetic attributes, but also to changes in processing. In Brazil, there is no regulation regarding the chemical quality of cocoa beans. In this context, the objective of this work was to establish the physicochemical characterization of 20 cocoa samples, aiming to contribute to the cocoa classification of the Southern Bahia State Indication of Origin (PI). The cutting test of the fermented and dried almonds was performed. Subsequently, they were roasted in a greenhouse and produced nibs for chemical analysis - moisture, proteins, lipids, ashes and fatty acids. With the results obtained, tests of variance and multivariate statistics were performed. The samples were classified as Type 1, according to the Normative Instruction 38/2008 of the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply (MAPA). It was noted that the roasting process reduced the moisture content of almonds to 3.42%, with significant difference between the dry and toasted sample groups. The Principal Component Analysis (PCA) for the chemical composition allowed the different cocoa samples to be discriminated and, through the Hierarchical Component Analysis (HCA), three groups were formed. Furthermore, it was observed that protein and lipid contents were the main components used together, accounting for 67.81% of the total variance. The major fatty acids were palmitic, stearic and oleic, the latter being found in high quantity (46.49%) in the sample from the municipality of Ibirapitanga, which may give greater softness to cocoa butter. Protein contents (10.67 to 16.26%) may be due to the fermentative profile as well as total soil nitrogen and genetic variety. The samples that were grouped in PCA according to lipid content (52.35 to 58.50%) were cultivated in the early season, which presented higher lipid content than those cultivated in the crop (49.78 to 50.74%). Given the above, it is inferred that multivariate techniques are applicable for the identification and discrimination of cocoa samples allowing better classification of cocoa from IP Sul Bahia.

**KEYWORDS:** *Theobroma cacao L* .; fine cocoa; fatty acids; chemical composition.

# 1. INTRODUÇÃO

O cacaueiro (*Theobroma cacao L.*) é uma espécie arbórea tropical pertencente à família *Malvaceae*, provavelmente originário da chuvosa Bacia do rio Amazonas, na América do Sul (ALVES, 2002). De acordo com Motamayor (2008), após estudos realizados com marcadores moleculares há evidência de uma nova classificação do germoplasma de cacau amazônico, propondo dez novos grupos Marañon, Curaray, Criollo, Iquitos, Nanay, Contamana, Amelonado, Purús, Nacional e Guiana, ao invés da classificação tradicional em Criollo, Forastero e Trinitário. Nesse contexto, a nomeação foi realizada de acordo com a localização ou cultivar tradicional mais representado.

No Brasil, a produção de cacau é realizada em oito Estados: Pará, Bahia, Espírito Santo, Rondônia, Roraima, Mato Grosso, Tocantins e Minas Gerais. Atualmente, o polo cacauicultor baiano abrange cerca de 110 municípios, sendo dez responsáveis pela maior produção do fruto no Estado, com destaque para Ilhéus com produção de, aproximadamente, 7 287 ton, seguida de Uruçuca e Ibirapitanga, com produção de 3 278 ton e 3 272 ton, respectivamente (IBGE, 2017).

O cultivo do cacau na Bahia teve início em 1746. No entanto, ao longo do tempo, ocorreram mutações espontâneas, originando variedades, como Almeida e Catongo, que produzem sementes brancas. Nesse sentido, na década de 70, levando em consideração suas características únicas, essas variedades foram naturalizadas como cacau baiano e com isso, ganharam notoriedade no mercado internacional, conferindo-lhe premiações na Bolsa de Valores de Nova York e, atualmente (SANTOS et al., 2015; REIS et al., 2012; CEPLAC, 2014).

Nesse contexto, buscou-se a exploração de novos nichos de mercado, a exemplo do interesse e dedicação de produtores ao cacau fino. Entretanto, a produção de cacau superior ainda é pontual e vem sendo especializada para atingir mercados mais exigentes visando maiores ganhos, comparativamente à venda das amêndoas comuns (GOMES; PIRES, 2015).

No Brasil, o padrão oficial para importação de amêndoas de cacau se refere aos requisitos de qualidade, os quais são definidos pela Instrução Normativa nº 38 de 23 de junho de 2008 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Destaca-se, nessa perspectiva, que o cacau de qualidade superior ainda

não possui uma normativa que o caracterize e reconheça esse tipo de produto de acordo com os parâmetros físicos, químicos e sensoriais.

Nesse âmbito, a Associação dos Produtores de Cacau do Sul da Bahia conseguiu certificar a Indicação de Procedência (IP) das amêndoas de cacau, sendo considerada uma conquista inestimável para região posto que estabelece uma nova forma de controle e rastreabilidade das amêndoas de cacau cultivadas no país, tendo como centro a origem e qualidade do produto final (INPI, 2018).

Ademais, ressalta-se que o Sul da Bahia foi a segunda região do Brasil a certificar a indicação de procedência do cacau, sendo que a primeira foi concedida ao município de Linhares-ES. Essa normativa tem como finalidade estabelecer as normas e condições para produção, obtenção e uso do Selo de Origem e Qualidade da Indicação Geográfica de Procedência Sul da Bahia para as amêndoas de cacau produzidas em unidades produtivas, demarcadas na Delimitação Geográfica da IP Sul da Bahia que compreende 83 municípios baianos (INPI, 2019; FERREIRA; SANTANA, 2017).

Nesse contexto, a adesão do Selo de Origem e Qualidade é de caráter espontâneo e de direito do agricultor. No entanto, é necessário o cumprimento, na íntegra, das especificações do Regulamento, bem como estar associado e em situação regular a uma das Associações ou Cooperativas filiadas a Associação Cacau Sul da Bahia (INPI, 2017).

Quanto às normativas internacionais oficiais do cacau, destaca-se a ISO 2451:2014, que especifica os requisitos de classificação, amostragem, métodos de teste, embalagem e marcação de grãos de cacau, com recomendações adicionais relacionadas ao armazenamento e desinfestação. Além disso, abrange, desde tamanho e cor, conteúdo de umidade, preparação e classificação dos grãos (ISO, 2017).

Nessa perspectiva, os avanços das técnicas instrumentais de análise química proporcionam um maior volume de resultados, havendo necessidade de utilização de ferramentas de tratamentos de dados mais complexas. Nesse sentido, surge a Quimiometria, parte da química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos aplicados a problemas de origem química. A Análise de Componentes Principais (PCA), por exemplo, possibilita a redução de dimensionalidade dos dados originais permitindo a fácil visualização das informações mais importantes em um número menor de fatores (BARSHAN et al., 2010).

Estudos realizados por Lessa (2014) resultaram na classificação físicoquímica de cafés comerciais por PCA, visando obter similaridade entre amostras
analisadas. No entanto, ainda não foram encontrados trabalhos na literatura
utilizando essa ferramenta de análise de dados para correlacionar resultados
oriundos da caracterização físico-química de matriz de cacau. Ademais, a legislação
brasileira apenas classifica o cacau em função dos padrões físicos, necessitando de
mais estudos em conjunto com a utilização de métodos matemáticos que auxiliem
na análise de dados.

Diante disso, o objetivo desse trabalho foi estabelecer a caracterização físicoquímica de 20 amostras de cacau oriundas da IP Sul da Bahia, visando correlacionar os dados e contribuir para a criação de uma classificação química do cacau do Sul da Bahia, além de possibilitar a agregação de valor e conquistas de novos mercados nacionais e internacionais.

#### 2. MATERIAL E MÉTODOS

#### 2.1 Amostras

Foram analisadas 20 amostras de cacau *blend* cultivadas por produtores de 10 municípios pertencentes à região delimitada pela IG e fornecidas pelo Centro de Inovação do Cacau (CIC), situado no município de Ilhéus-Bahia. Dentre as amostras, 9 foram coletadas na safra principal (outubro a abril de 2017) e 11 no período temporã (maio a setembro de 2017).

#### 2.2 Preparo das amostras

As amêndoas fermentadas e secas foram dispostas em finas camadas sobre bandejas vazadas e submetidas ao processo de torração por meio de estufa com circulação de ar (NOVA ÉTICA) a 120 ± 0,1°C por vinte minutos (ROCHA, 2015). Em seguida, as sementes foram fracionadas para produzir os nibs que foram moídos em moinho analítico. O pó obtido foi acondicionado em embalagem a vácuo sob refrigeração para posterior análise, as quais foram realizadas em triplicata.

#### 2.3 Caracterização física e química

#### 2.3.1 Teste de corte e umidade das amêndoas fermentadas e secas

A análise da qualidade das amêndoas de cacau fermentadas e secas foi realizada através do teste de corte longitudinal de 300 amêndoas coletadas de cada lote, aleatoriamente. Esta avaliação teve como base na Instrução Normativa 38/2008 (MAPA) e a normativa da IP Sul Bahia. O teor de umidade foi determinado por meio do medidor de umidade portátil (GEHAKA – G650).

#### 2.3.2 Umidade das amêndoas torradas

O teor de umidade foi avaliado pelo método gravimétrico, no qual as amostras foram submetidas à temperatura de 105 °C em estufa com circulação a ar (Nova Ética) até peso constante (IAL, 2008).

#### 2.3.3 Cinzas

O teor de cinzas foi determinado pelo método termogravimétrico, havendo, portanto, a destruição da matéria orgânica contida em 5 g de amostra, submetida, inicialmente, à carbonização total em manta aquecedora seguida de incineração em forno mufla LAVOISIER, a 550 °C, de acordo com a metodologia do IAL (2008).

#### 2.3.4 Proteínas

O conteúdo de proteína foi determinado pelo método de Kjeldahl (1988), a partir da quantificação do nitrogênio total contido em 0,5 g da amostra, cujo fator indicado para conversão de nitrogênio total para proteína foi de 6,25 segundo o IAL (2008).

#### 2.3.5 Teor de lipídeos

Os lipídeos totais foram extraídos em aparelho Soxhlet, utilizando hexano como solvente, conforme metodologia descrita pelo IAL (2008).

#### 2.3.6 Determinação do perfil de ácidos graxos

Os ácidos graxos individuais foram determinados por cromatografia gasosa de acordo com a metodologia direta proposta por Palmiquist & Jenkins (2003). Cerca de 0,5 g de amostra foi submetida à reação de esterificação com HCI metanólico a 10%. Os metil ésteres de ácidos graxos (EmAG) foram extraídos com hexano e transferidos para frasco âmbar e armazenados em freezer a -60 °C.

#### 2.3.6.1 Separação cromatográfica dos EmAG

A separação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada em cromatógrafo a gás (Perkin Elmer Clarus 680), equipado com detector de ionização de chama e coluna capilar de sílica fundida DB-FFAP (30 m × 0,32 mm × 0,25 μm). Os parâmetros de análises foram: temperatura do injetor 250 °C; temperatura do detector 280 °C; temperatura da coluna programada a 150 °C 16 min, 2 °C por min até 180 °C; permanecendo nessa temperatura por 25 minutos e aumentando 5 °C até 210 °C; e permanecendo por 25 minutos. O hélio foi utilizado como gás de arraste a 1,0 mL/min. As injeções foram realizadas em duplicatas e o volume de injeção foi de 1μL.

A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada por comparação dos tempos de retenção dos picos das amostras com o tempo de retenção dos ácidos graxos de padrão mix (189-19, Sigma, EUA). As áreas de pico foram determinadas usando o software de estação de trabalho Cromatografia Clarus para normalizar a porcentagem de áreas totais de ácidos graxos.

A quantificação dos ácidos graxos foi realizada pela adição do padrão interno (C19:0 – nonadecanoic acid, Sigma Aldrich, EUA). Os cálculos foram realizados de acordo com a Eq. 1 e expressos em mg/g de amostra.

(Eq. 1)

Concentração (mg/g) = 
$$\frac{AT - APi}{APi} \times \frac{MPi}{MA}$$

Onde:

AT – área do pico do éster metílico de ácido graxo no cromatograma da amostra;

APi – área do padrão interno no cromatograma da amostra;

MPi – massa do padrão interno adicionada à amostra em mg;

MA – massa da amostra em gramas.

#### 2.4 Análise dos dados

Os dados da composição química e do perfil de ácidos graxos foram analisados no software Statistica Versão 7 e submetidos ao teste de Kruskall-Wallis (p<0,05), enquanto os dados da umidade dos grupos de amostras secas e torradas foram avaliados por meio do Teste t-Student. A PCA e a HCA foram aplicadas para

avaliar a similaridade das amostras em função da composição química e da concentração de ácidos graxos. Ademais, a análise multivariada foi realizada utilizando o software estatístico XLSTAT Versão 2019.1.

#### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Processo de torração das amêndoas

Na Tabela 2.1 observa-se a efetividade do processo de torração por meio do Teste t-Student para o grupo de amostras dependentes em função do teor de umidade antes da torração – amostras fermentadas e secas, e após o processo de torra.

Tabela 2.1. Diferença entre médias do grupo de amostras de cacau secas e torradas.

	Secas (n=20)	Torradas (n=20)	Р	
Umidade	6,87±1,8	3,42±0,7	< 0,0001	

Teste t-Student para amostras dependentes; \* p≤0,05. \*\*n= número de amostras.

Fonte: Autoria própria, 2019.

No grupo de amostras torradas, observou-se que houve redução média para um percentual de 3,42%, apesar da baixa redução, tendo em vista que o processo de torração possibilita redução dos teores de umidade das amêndoas de 8% para 2% de teor final (AFOAKWA; PATERSON; FOWLER, 2007; AFOAKWA, 2010; COHEN; MATTITTETO; JACKIX, 2004). Ainda assim, nota-se diferenças significativas (p<0,05) entre os grupos de amostras secas e torradas.

No entanto, salienta-se que com o teor de 3,42% de umidade poderá haver alterações indesejáveis no sabor nas amêndoas, as quais podem estar relacionadas com o tempo e temperatura da torração (AFOAKWA, 2010), tendo em vista que a torra possibilita várias mudanças químicas e físicas nas amêndoas, pois é nessa fase que há desenvolvimento do aroma e cor típica de chocolate, principalmente, pela reação de Maillard; redução do teor de umidade; redução dos teores de ácidos voláteis; inativação das enzimas capazes de degradar a gordura do cacau (COHEN; MATTITTETO; JACKIX, 2004; LEE et al., 2001).

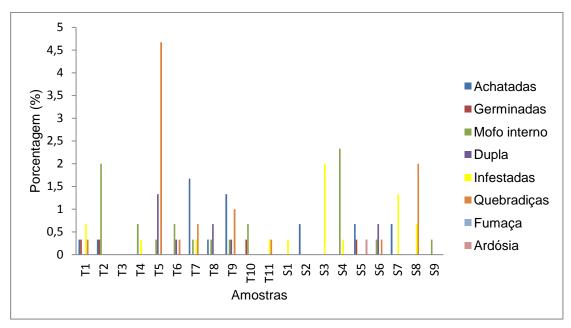
A Instrução Normativa nº 38 de 23 de junho de 2008 do MAPA preconiza a obrigatoriedade em determinar o teor de umidade das amêndoas fermentadas, no

entanto, não é considerada para efeito de enquadramento do produto em Tipo, sendo recomendado para fins comerciais o percentual máximo de 8% para os Tipo 1 e 2 e 9% para o Tipo 3 e fora de Tipo. Nesse sentido, analisando 10 variedades de cacau, Efraim (2009) encontrou para amêndoas fermentadas e secas, percentuais de umidade que variaram de 5,80 a 6,78%. Enquanto que Leite (2012) analisou as variedades SR162 e PH16 e obteve valores de umidade entre 7,38 e 8,30%, respectivamente, destacando, desse modo, que os valores encontrados foram próximos aos obtidos nesse estudo - teor de umidade inferior a 8%.

# 3.2 Caracterização físico-química das amêndoas de cacau

O teste de corte das 20 amostras foi realizado a fim de classificar as amêndoas quanto ao Tipo. Pela prova de corte, as amostras estudadas foram classificadas como Tipo 1, com qualidade superior (BRASIL, 2008). Na Figura 2.1, é possível observar que a amostra T5 foi a única que se destacou com maior percentual de amêndoas fragmentadas ou quebradas, próximo a 4,5%. Entretanto, também, se enquadrou com Tipo 1, tendo em vista que a IN 38/2008 (MAPA) não possui critério específico para essa característica.

Os defeitos mais recorrentes foram o mofo interno e amêndoas infestadas (danificadas por insetos). A infestação pode originar-se do controle de praga ineficiente e da estocagem por um período superior a três meses (90 dias), pois como a região cacaueira da Bahia possui um clima quente e úmido, há favorecimento do crescimento tanto do mofo, quanto do ataque de insetos e roedores (FERREIRA, et al., 2013).



**Figura 2.1.** Defeitos identificados nas amêndoas das vinte amostras. Fonte: Autoria própria, 2019.

A secagem artificial, geralmente mais rápida, quando inadequada, pode gerar alguns problemas, como por exemplo, a inativação rápida das enzimas por falta de umidade antes que diversas reações não tenham sido concluídas. Até certo ponto, isso pode ser resolvido se for assegurado que as reações químicas ocorreram durante os primeiros dias da secagem. Outra característica indesejável é o odor de fumaça que pode penetrar no interior das sementes resultando em um sabor desagradável no chocolate.

No entanto, a consequência dessa contaminação não pode ser eliminada no processamento do chocolate. Essa é a razão pela qual o cacau de algumas áreas tem menor demanda e, consequentemente, preços mais baixos (BECKETT, 2009). De acordo com Brasil (2008), para que as amêndoas de cacau sejam classificadas com Tipo 1, deve apresentar teor de fumaça máximo de 0 - 1%, entretanto, conforme a International Cocoa Organization (ICCO), o cacau de qualidade deve estar isento de amêndoas com fumaça e odores anormais ou estranhos (FERREIRA et al., 2013). Desse modo, nesse quesito, as amostras em estudo estão dentro do padrão exigido pela ISO 2451:2014 (ISO, 2017).

Os resultados da composição química para as amostras de cacau Tipo 1 avaliadas nesse estudo estão apresentadas na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2**. Valores médios e desvio padrão da composição química das amostras de cacau em base seca.

Amostras	Lipídeos (%)	Proteínas (%)	Umidade (%)	Cinzas (%)
T1	52,35±0,67	10,67±0,14 <sup>m</sup>	4,05±0,09	2,39±0,02
T2	52,27±1,08	15,45±0,46	4,13±0,15	2,47±0,03
Т3	47,68±0,26	12,28±0,36	2,61±0,18	2,43±0,01
Т4	52,88±0,82	13,05±0,48	2,71±0,02	2,45±0,03
Т5	43,79±1,40 <sup>m</sup>	12,38±0,18	2,74±0,11	2,82±0,02
Т6	57,00±1,06	12,35±0,33	3,24±0,13	2,54±0,01
Т7	50,70±1,07	13,09±0,18	3,29±0,09	2,39±0,01
Т8	48,73±0,81	13,55±0,20	3,13±0,16	2,43±0,01
Т9	$58,50\pm0,38^{M}$	13,22±0,23	4,17±0,01	2,40±0,01
T10	54,94±0,49	11,89±0,08	3,97±0,02	2,36±0,02
T11	55,58±0,67	10,85±0,04	4,21±0,08	2,37±0,03
S1	46,58±0,86	16,26±0,31 <sup>M</sup>	4,79±0,16 <sup>M</sup>	2,98±0,04 <sup>M</sup>
S2	45,92±0,36	11,86±0,45	4,26±0,10	1,96±0,03 <sup>m</sup>
<b>S</b> 3	57,93±0,30	12,24±0,18	4,53±0,03	2,89±0,04
<b>S</b> 4	46,73±0,79	12,35±0,19	3,07±0,03	2,42±0,03
<b>S</b> 5	49,77±0,97	13,48±0,34	2,44±0,12 <sup>m</sup>	2,38±0,01
<b>S</b> 6	56,78±0,27	13,20±0,13	2,64±0,14	2,72±0,02
<b>S</b> 7	49,78±0,70	13,70±0,72	2,66±0,09	2,52±0,02
<b>S</b> 8	53,49±0,70	12,18±0,47	2,72±0,01	2,40±0,01
<b>S</b> 9	50,74±1,01	14,70±0,69	3,22±0,05	2,58±0,02

Teste de Kruskal-Wallis para análise de variância, (p<0,05). \*T= amostras coletadas no temporã. \*\*S= amostras coletadas na safra principal. \*\*\*M=maior valor. \*\*\*\*m=menor valor. Fonte: Autoria própria, 2019.

Na Tabela 2.2, pode-se observar os teores de lipídeos totais variando de 43,79 a 58,50%, sendo que a amostra com o maior percentual foi a T9, cultivada no município de Ilhéus. Os valores obtidos foram superiores aos resultados de Leite (2012) que realizou a caracterização química das amêndoas torradas de três variedades de cacau (Convencional, SR 162 e PH 16) para as quais obteve teor

mínimo 32,60% e máximo de 36,52%. Em estudo análogos, Martini (2004) ao analisar amostras de cacau do Sul da Bahia, cultivados no Temporã e na Safra principal, obteve teores médios de 47,26 e 51,22%, respectivamente, corroborando os resultados obtidos no presente estudo. Sabe-se, portanto, que a variação no teor lipídico das amostras pode estar relacionada a fatores como o processo de maturação do fruto do cacau, a origem genética e as condições climáticas a que foram submetidas durante o processamento (QUAST et al., 2007).

Destaca-se que apesar dos poucos estudos sobre o teor lipídeos em amêndoas de cacau torradas e a influência do processo de torra (ASEP et al., 2008), há relatos na literatura que correlacionam a redução no teor de gordura com o método de torração utilizado. De acordo com Krysiak (2011), o processo de torração por convecção das amêndoas inteiras provoca uma migração de manteiga de cacau da semente para a casca, a qual é eliminada no processo de produção do nibs. Esse fato é desvantajoso, principalmente, por questões econômicas, já que na produção dos derivados do cacau as cascas são descartadas.

Foram observadas diferenças significativas (p<0,05), quanto ao teor de proteínas em todas as amostras estudadas, apresentando variação de 10,67 a 16,26%, sendo que a amostra S1 apresentou maior teor e a amostra T1 o menor (Tabela 2.2). No entanto, não significa necessariamente que esse seria o mesmo resultado para o teor de proteínas das diferentes amostras. Desse modo, cabe ressaltar que o método utilizado para determinação de proteínas (Kjeldahl) avalia o teor de compostos nitrogenados e não das proteínas em si (EFRAIM, 2009). Com isso, seria necessária uma análise mais aprofundada do perfil das proteínas de cada material estudado para avaliação da sua influência na formação dos precursores de sabor desejáveis, formados nas etapas de processamento do cacau.

A variação no teor de proteínas pode ocorrer por inúmeros fatores. Durante a fermentação, por exemplo, ocorrem reações bioquímicas que levam a redução de proteínas devido à atuação de enzimas ou complexação com compostos fenólicos (HANSEN; DEL OMO; BURRI, 1998; BECKETT, 2009). No entanto, Moreira (1994) atribui variações do valor proteico ao teor de nitrogênio total no solo onde o cacau foi cultivado, assim como, também, a variedade genética do cacau.

O potássio, enxofre, zinco, manganês e nitrogênio são componentes fundamentais na síntese de proteínas. No entanto, o nitrogênio é um dos elementos mais importantes na nutrição das plantas e no seu crescimento, podendo ser

absorvido pelo cacaueiro na forma nítrica (NO<sub>3</sub>) e ou amoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). O nitrogênio absorvido na forma nítrica é reduzido a amônia pela ação da enzima nitratoredutase passando a fazer parte das moléculas de proteínas, ácidos nucleicos, reguladores vegetais e vitaminas (CHEPOTE et al., 2013).

Quanto ao teor de umidade, observou-se que variou de 2,44 a 4,79% com diferença significativa para todas as amostras, levando em consideração p<0,05. Leite (2012) determinou o teor de umidade de amêndoas de cacau torradas, o qual variou de 4,19 a 5,09% na primeira hora de torra. Em estudos análogos, Tórmena (2016) encontrou 3,84% de umidade ao avaliar *blend* de amêndoas de cacau torradas. Apesar dos valores encontrados para as amostras analisadas estarem de acordo com o apresentado por outros autores, a torração deveria possibilitar redução no conteúdo de umidade das amêndoas para aproximadamente 2%. Desse modo, o teor de umidade superior a esse valor pode ser devido à ineficiência no processo de torração (AFOAKWA; PATERSON; FOWLER, 2007; AFOAKWA, 2010; COHEN; MATTITTETO; JACKIX, 2004).

Entre as amostras, os valores de cinzas variaram de 1,96 a 2,98%, apresentando diferenças significativas (p<0,05) para todas as amostras em estudo (Tabela 2.2). Os resultados dos teores de cinzas são inferiores aos obtidos por Leite (2012) que determinou a composição centesimal de amêndoas de cacau após a torração para variedade convencional, SR162 e PH16, os quais foram 3,66, 3,78 e 3,89%, respectivamente. Ao analisar o conteúdo de cinzas total em amostras de cacau secas e fermentadas, Cruz (2012) obteve percentual que variou de 3,5 a 4,31%, valores superiores ao encontrado no presente estudo. Apesar do baixo valor encontrado, não se pode inferir que as amostras analisadas apresentam baixo conteúdo de matéria mineral, pois pode ter ocorrido perda por volatilização ou alguma interação entre os constituintes da amostra (CECCHI, 2003).

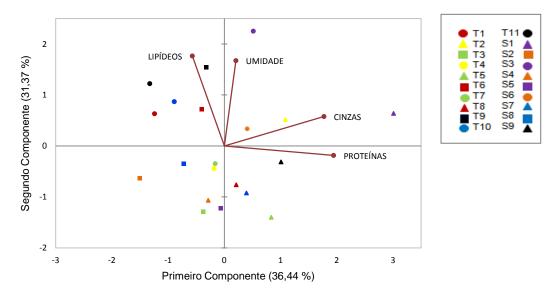
A partir da PCA (Figura 2.2), foi possível discriminar as diferentes amostras de cacau em função da composição química. Sendo que, o primeiro componente principal (PC1) descreve 36,44% e o segundo descreve 31,37% da variação contida em cada componente principal, expressa pelos autovalores da matriz padronizada.

Com isso, verificou-se no presente estudo que os dois componentes principais foram usados em conjunto, explicando 67,81% da variância total observada entre as amostras. As que apresentam características similares ocupam regiões próximas no gráfico, enquanto que aquelas com características distintas

encontram-se mais afastadas uma das outras. Sendo que o vetor mais próximo da amostra descreve com maior intensidade suas características, possibilitando observar a formação de três grupos em função da similaridade entre os dados.

O grupo I é formado pelas amostras que se agruparam em função do teor de lipídeos, sendo elas: T1, T4, T6, T9, T10, T11 e as amostras S3, S6 e S8 que se agruparam por último. O grupo II é constituído pelas amostras T2, T7, T8, S5, S7 e S9 que se aglomeraram em função do teor de proteínas. Ademais, Nota-se que houve formação de pequenos subgrupos no grupo II, com destaque para o agrupamento composto pelas amostras T8 e S7. Já o grupo III é composto pelas amostras T3, T5, S1, S2 e S4, que apresentaram pouca ou nenhuma similaridade em função dos parâmetros estudados.

Das quatro variáveis em estudo, o teor de proteínas e lipídeos foram as que conseguiram descrever de forma mais acentuada um percentual de 67,81% das amostras de cacau.



**Figura 2.2.** Score e carga fatorial Análise de componentes principais das vinte amostras de cacau em função da composição centesimal. Fonte: Autoria própria, 2019.

Na Tabela 2.3, pode-se observar os valores médios das amostras pertencentes aos grupos I e II que se agruparam em função do teor de lipídeos e proteínas. Desse modo, nota-se que as amostras agrupadas em função do teor de lipídeos foram aquelas em que seus teores médios estavam entre 52,35 e 58,50 g.100.g<sup>-1</sup>. Além disso, todas pertencentes a esse grupo foram coletadas na época temporã. Ademais, observa-se que três dessas amostras formam produzidas pelo mesmo

produtor (produtor A), o que infere correlação em função de características próprias da região de cultivo, variedade ou beneficiamento do cacau.

Tabela 2.3. Valores médios e características das amostras em destaque na PCA.

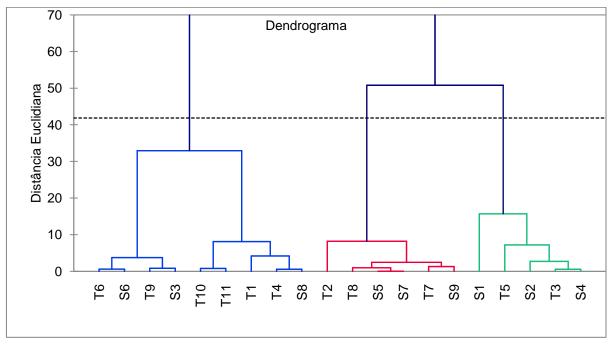
Amostra	Lipídeos totais (g.100 g <sup>-1</sup> )	Proteínas (g.100 g <sup>-1</sup> )	Época de Colheita	Produtor
T1	52,35	10,67	Temporão	В
T4	52,88	13,05	Temporão	Α
T6	57,00	12,35	Temporão	Α
T8	48,73	13,55	Temporão	Α
Т9	58,50	13,22	Temporão	Α
T10	54,94	11,89	Temporão	С
T11	55,58	10,84	Temporão	D
S7	49,78	13,70	Safra	Е
S9	50,74	14,70	Safra	F

Fonte: Autoria própria, 2019.

Na Bahia, a safra é dividida em duas colheitas que são o temporã, que vai de maio a setembro, e a colheita principal que vai de outubro ao final de abril (IMBERTI, 2017). Dessa maneira, sabe-se que para um bom desenvolvimento da cultura cacaueira é necessário aplicação de técnicas que visem o excelente desenvolvimento das plantas. A roçagem, por exemplo, retirada das plantas que competem por água, é feita quando não há colheita, ocorrendo nos meses de dezembro e março, enquanto que a adubação orgânica é realizada no início da safra temporã e no final da safra principal, para melhorar a qualidade físico-química do solo (GOMES, PIRES, 2015).

Com isso, levando-se em consideração que a roçagem é feita de dezembro a março, as plantas dos frutos coletados no temporã sofreram menos estresse hídrico, posto que a competição por água com as demais plantas é reduzida. De acordo com Castro et al. (2006), há redução no teor de óleo em oleaginosas, quando as plantas são submetidas a estresse hídrico. Em relação à nutrição da planta-mãe e à fertilidade do solo, trabalhos apontam que a adubação verde associada à adubação mineral influencia positivamente no teor de óleo comestível em plantas (WENDT et al., 2005). Por conseguinte, esses poderiam ser um dos fatores que levaram a um maior teor de lipídeos nos frutos coletados no temporã, no entanto, faz-se necessário estudos mais aprofundados quanto à variedade, condições de plantio e

processamento para uma melhor fundamentação da similaridade entres as amostras em estudo.



**Figura 2.3.** Dendograma (HCA) representativo da dissimilaridade entre diferentes amostras de cacau em função da composição centesimal. Fonte: Autoria própria, 2019.

As tendências observadas através da PCA foram confirmadas através do dendrograma obtido pela HCA (Figura 3.3), no qual é possível observar a formação de três agrupamentos principais, sendo os mesmos divididos em pequenos subgrupos. No entanto, os grupos que apresentaram melhor correlação de dados com os componentes em estudo, foram o grupo I e grupo II. No primeiro, as amostras que mais se destacaram foram T1, T4, T6, T9 e T10 e T11, que se aglomeraram em função do teor de lipídeos.

Nesse contexto, notou-se que dentre as seis amostras do grupo I, dentre as quais, três são oriundas do município de Ilhéus, enquanto duas do município de Jaguaquara, situado num raio de aproximadamente 172 km de Ilhéus, e outra amostra cultivada no município de Itacaré, localizado a cerca de 60 km de Ilhéus, em linha reta. Essas amostras apresentaram perfil de teor de lipídeos que variou de 52,35 a 59,50%. Desse modo, é possível inferir que considerando um raio de aproximadamente 172 km do município Ilhéus, consegue-se produzir cacau com um teor de lipídeos em torno de 60,0%.

Ainda na Figura 2.3, pode-se observar a formação de um segundo grupo, composto pelas amostras T2, T8, S5, S7, T7 e S9, todavia, houve formação de pequenos subgrupos. De acordo com a PCA (Figura 2), as amostras que mais se destacaram em função do teor de proteínas foram T8, S7 e S9, sendo que a primeira é proveniente do município de Ilhéus, enquanto as demais foram cultivadas nos municípios de Porto Seguro e Uruçuca, situados a 30,5 e 41 km de Ilhéus, respectivamente.

### 3.3 Identificação e quantificação dos ácidos graxos

Os resultados referentes ao perfil de ácidos graxos das amostras do presente estudo encontram-se na Tabela 2.5. Nesse sentido, notou-se que as amostras apresentaram o mesmo perfil, no entanto, houve diferença significativa (p<0,05) para todas as amostras quando analisadas as concentrações de ácidos graxos.

Dentre os ácidos graxos, o majoritário foi o ácido palmítico (C16:0), que apresentou variações entre 20,95 a 27,89%, seguido do ácido esteárico (C18:0) (26,31 a 35,46%) e o ácido oleico (C18:1n9) (31,95 a 46,49%) (Tabela 2.4). Ressalta-se, portanto, que esses percentuais são similares aos encontrados por Efraim (2009), que analisou o perfil de ácidos graxos de diferentes variedades de cacau, apresentando concentrações de ácido palmítico que variaram de 25,49 a 25,73%, o ácido esteárico apresentou percentual de 33,69 a 34,34%, enquanto o ácido oleico variou entre 35,06 a 33,33%.

**Tabela 2.4.** Perfil dos ácidos graxos majoritários em amostras de cacau Tipo 1 oriundas do sul da Bahia com os respectivos municípios produtores.

Amostras	Ácido palmítico (%)	Ácido esteárico (%)	Ácido oleico (%)	Municípios	
T1	22,67	30,18	36,69	Jaguaquara	
T2	24,34	28,71	33,89	Ilhéus	
Т3	23,43	31,73	38,25	Ilhéus	
T4	22,41	29,60	36,16	Ilhéus	
T5	24,45	30,82	32,26	Porto Seguro	
T6	24,35	31,83	38,69	Ilhéus	
T7	24,57	29,52	37,07	Apuarema	
T8	22,24	30,02	36,64	Ilhéus	
Т9	22,22	30,07	36,29	Ilhéus	
T10	27,89	34,73	35,35	Itacaré	
T11	21,59	29,67	36,27	Jaguaquara	
S1	26,72	26,31	35,99	Belmonte	
S2	24,63	31,78	34,19	Porto Seguro	

S3	26,46	31,23	36,28	Ibicaraí
S4	25,92	35,46	46,49	Ibirapitanga
S5	20,95	23,92	31,95	Ubaitaba
S6	26,26	31,00	36,01	Porto Seguro
S7	26,17	33,16	35,23	Porto Seguro
S8	24,13	32,68	35,16	Ilhéus
S9	25,39	31,16	34,81	Uruçuca

Fonte: Autoria própria, 2019.

De acordo com estudos apresentados por Minifie (1989) e Lucca (2001), o ácido esteárico (C18:0) é encontrado em proporção de 24 a 27%, enquanto o ácido monoinsaturado, oleico (C18:1) é encontrado na proporção de 33 a 37%. Assim sendo, observa-se que tanto nos estudos realizados por Efraim (2009), quanto por Minifie (1989) e Lucca (2001), os teores do ácido oleico são inferiores ao encontrado no presente estudo.

Vale ressaltar, que segundo Cohen e Jackix (2004), o ácido oleico é o principal ácido graxo do chocolate, uma vez que a alta concentração do mesmo confere maciez à gordura, que pode ser notada sensorialmente. Ademais, o teor de ácidos graxos é influenciado pelas condições climáticas, especialmente, as temperaturas da área de cultivo (TUCCI et al., 2002).

Notou-se, ainda, maior teor de ácido oleico, sendo que a amostra com o maior teor do referido ácido foi a S4 (46,49%), oriunda do município de Ibirapitanga, seguida da amostra T6, cultivada no município de Ilhéus com um teor de ácido oleico de 38,69% (Tabela 2.4). Essa constatação pode ser explicada, dentre outros fatores, em função das condições climáticas próprias da região de cultivo.

As características químicas e físicas da manteiga do cacau são influenciadas por diversos fatores, como o país de origem, condições climáticas e estação do ano (LUCCA, 2001; TUCCI et al., 2002; PIRES, 2003). De acordo com Lucca (2001), a manteiga de cacau brasileira é considerada mais macia em relação à de outros países produtores de cacau, como Malásia e Costa do Marfim, por apresentar maior teor de ácido oleico. Desse modo, pode-se inferir que amostra oriunda do município de Ibirapitanga tem capacidade de conferir maior maciez à gordura do cacau.

O teor de ácidos graxos saturados (AGS) nas amostras estudadas variou de 49,09 a 63,82%, sendo o maior percentual encontrado na amostra T10, cultivada município de Itacaré. O teor de ácidos graxos insaturados (AGI) foi inferior ao dos AGS, tendo em vista que variou de 36,11 a 53,07%. Nesse contexto, o maior valor

constatado foi da amostra S4, oriunda do município de Ibirapitanga e cultivada na safra principal. Contudo, foi superior aos resultados de Liendo, Padilla, Quitana (1998), que estudando a composição de ácidos graxos em híbridos de cacau, verificou resultados médios em torno de 36 a 43% para AGI.

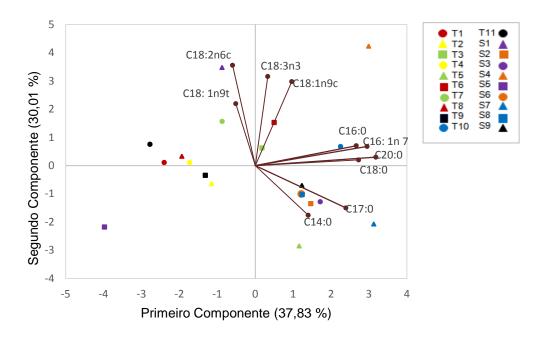
Cabe ressaltar que o índice de insaturações e, consequentemente, a dureza da manteiga de cacau é um aspecto de particular interesse para o melhoramento genético desses frutos no Brasil (EFRAIM, 2009). Além do mais, baixas temperaturas de cultivo aumentam a proporção de ácidos graxos insaturados, oleico e linoleico, tornando a manteiga de frutos colhidos durante o período de safra (principalmente de agosto a outubro), de menor dureza (MCHENRY; FRITZ, 1987).

Nesse âmbito, de acordo com Berbert (1981), o alto teor de ácidos graxos insaturados pode conferir maior maciez à gordura do cacau. No entanto, esse fato pode resultar em problemas durante o processo produtivo, uma vez que gorduras com maior índice de insaturações estão mais suscetíveis à deterioração por oxidação (LUCCA, 2001).

As médias para os somatórios de todos os ácidos graxos encontrados nas amostras que foram avaliadas variaram de 428,30 a 578,10 mg, sendo que o menor valor obtido foi para a amostra S5, e o maior para a amostra S4, oriundas dos municípios de Ubaitaba e Ibirapitanga, respectivamente.

Nessa perspectiva, realizou-se a análise de PCA e essa possibilitou discriminar as amostras em função do perfil de ácidos graxos (Figura 2.4). O primeiro componente principal (PC1) descreveu 37,83% da variância e o segundo componente principal (PC2) descreveu 30,01%. Diante disso, constatou-se que os dois componentes principais foram utilizados de forma conjunta, explicando, assim, 67,84% da variância total observada entre as amostras.

De acordo com a HCA, houve formação de três grupos (Figura 2.5), entretanto, pode-se notar divisão em pequenos subgrupos. O grupo I é composto, majoritariamente, por amostras cultivadas na safra principal, composto pelas amostras S9, S3, S6, S7, S2, S8 e S4 e T10, que se agruparam por último. O grupo II é formado, exclusivamente, por amostras cultivadas no temporã, T1, T2, T4, T11, T8, T9, T7, T3 e T6. Enquanto que o grupo III é formado por quatro amostras – S1, S5, T2 e T5, as quais apresentam pouca ou nenhuma similaridade em função das variáveis estudadas.



**Figura 2.4**. Score e carga fatorial da Análise de Componentes Principais da composição de ácidos graxos em amostras de cacau Tipo 1. Fonte: Autoria própria, 2019.

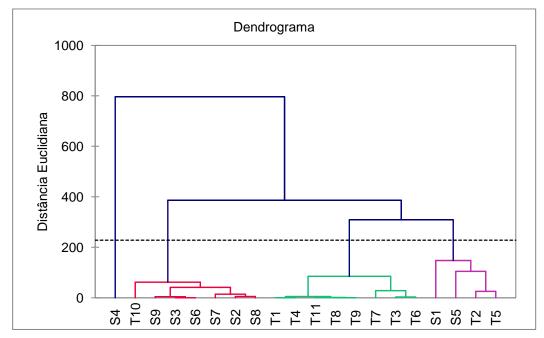
As amostra do grupo I, cultivadas na safra principal, agruparam-se, principalmente, em função do teor dos ácidos graxos saturados, ácido mirístico (C:14) e ácido heptadecanóico (C17:0), enquanto no grupo II, composto por amostras cultivadas no temporã, as amostras apresentaram similaridade em função dos ácidos graxos insaturados, ácido elaídico (C18:1n9 *trans*) e ácido linoleico (C18:2n6), o qual foi encontrado na faixa de 2,95 a 5,8%.

Ao analisar o perfil de ácidos graxos em amostras de cacau, Batalha (2009) obteve um percentual de ácido linoleico que variou de 2,05 a 3,08%, analogamente, ao caracterizar manteiga oriunda da variedade Criollo, Liendo, Padilla & Quintana (1998) detectaram o ácido graxo linoleico numa faixa de 2,5 a 2,9%. Diante disso, pode-se que observar que as amostras em estudo apresentaram elevado conteúdo do referido ácido graxo.

Nessa perspectiva, apesar de não ser considerado ácido graxo majoritário em cacau, o ácido linoleico (C18:2n6) e linolênico (C18:3n3), também presentes, fazem parte do grupo dos ácidos graxos essenciais, ou seja, indispensável ao organismo humano e não sintetizados pelo mesmo, devendo ser ingerido na dieta alimentar. Ademais, são precursores de prostaglandinas, responsáveis por importantes funções fisiológicas, como, contração do útero, controle da pressão sanguínea e

secreção das paredes do estômago (RIBEIRO, SERAVALLI, 2007). Dessa forma, destaca-se que seu consumo é de fundamental importância para manutenção do metabolismo.

O comportamento das amostras em função do perfil dos ácidos graxos, observado através da PCA, foi confirmado através do dendrograma obtido pela HCA (Figura 2.5), podendo-se notar a formação de 3 agrupamentos principais, sendo os mesmos divididos em pequenos subgrupos. Todavia, os grupos que apresentaram melhor correlação de dados com os componentes em estudo foram o grupo I e II.



**Figura 2.5.** Dendograma (HCA) representativo da dissimilaridade entre diferentes amostras de cacau Tipo 1 quanto o perfil de ácidos graxos. Fonte: Autoria própria, 2019.

Nessa perspectiva, pode-se observar que existem vários fatores internos e externos que afetam a qualidade e quantidade de compostos químicos no cacau e seus derivados. Logo, as diferenças registradas poderiam ser explicadas, pelo menos em parte, pela interação de vários fatores genéticos, fisiológicos, agronômicos, fatores ambientais (microclima), bem como o processamento que modificam a concentração final desses compostos em cada amostra.

Tabela 2.5. Perfil de ácidos graxos em amostras de cacau Tipo 1 em mg de ácidos graxos/g de amostra.

AG	AMOSTRAS									
AG	T1	T2	Т3	T4	Т5	T6	<b>T7</b>	Т8	Т9	T10
C14:0	0,34±0,01	0,38±0,01	0,36±0,01	0,34±0,01	0,38±0,01	0,36±0,01	0,30±0,01	0,34±0,02	0,34±0,01	0,34±0,01
C16:0	114,32±0,01	123,86±0,01	118,18±0,31	114,74±0,21	123,72±0,1	122,76±0,01	124,46±0,24	111,76±0,01	111,74±0,01	139,88±1,01
C16:1n7	0,88±0,01	0,96±0,01	1,10±0,02	1,00±0,06	1,20±0,01	1,20±0,02	1,10±0,01	1,00±0,01	1,06±0,01	1,32,02
C17:0	0,78±0,01	0,86±0,01	1,02±0,01	0,86±0,01	1,14±0,01	0,98±0,01	0,90±0,01	0,92±0,01	0,96±0,01	0,84±0,02
C18:0	152,22±0,01	146,08±0,37	160,02±0,39	151,50±0,37	155,96±0,1	160,46±0,42	149,54±0,06	150,86±0,01	151,24±0,01	174,20±0,45
C18:1n9c	191,04±0,01	172,46±0,01	192,88±0,58	185,12±0,05	163,26±0,1	195,08±0,13	187,80±0,30	184,08±0,01	182,50±0,01	177,34±0,61
C18:1n9t	1,66±0,01	1,64±0,01	1,74±0,01	1,66±0,01	1,52±0,01	0,92±0,01	1,80±0,01	1,80±0,03	1,64±0,01	1,92±0,01
C18:2n6c	21,00±0,01	20,10±0,01	22,14±0,09	21,06±0,02	15,92±0,01	22,38±0,01	23,00±0,08	21,82±0,26	20,98±0,01	19,02±0,01
C18:3n3	1,10±0,01	1,10±0,01	1,12±0,01	1,04±0,02	0,96±0,01	1,12±0,01	0,96±0,07	1,12±0,01	1,12±0,01	1,04±0,01
C20:0	4,40±0,07	4,46±0,03	4,66±0,01	4,40±0,01	4,72±0,01	4,58±0,02	2,27±0,02	4,58±0,01	4,40±0,01	5,06±0,03
AGS	332,08±36,62	275,84±36,64	284,24±38,27	271,82±36,54	285,80±39,15	289,12±38,82	279,76±37,27	268,02±36,13	268,68±36,18	320,10±42,85
AGM	187,58±49,41	175,06±49,41	195,72±55,27	187,80±53,06	165,88±46,74	198,20±55,86	190,07±53,79	186,88±52,74	185,20±52,29	180,58±50,73
AGP	22,08±7,05	21,20±6,72	23,26±7,43	22,14±7,06	16,88±5,29	23,54±7,50	24,16±7,72	22,90±7,33	22,04±7,04	20,08±7,55
Σ	481,74	472,10	503,22	481,60	468,56	510,86	494,02	477,80	475,92	520,76

Teste de Kruskal-Wallis para análise de variância, (p<0,05). \*AGS= somatório de ácidos graxos saturados. \*\*\*AGM= somatório de ácidos graxos monoinsaturados.\*\*\*AGP= somatório de ácidos graxos poliinsaturados. \*\*\* Σ= somatório de todas ácidos graxos. \*\*\*\* m= menor valor. \*\*\*\*\* M= maior valor

Tabela 2.5. Perfil de ácidos graxos em amostras de cacau Tipo 1 em mg de ácidos graxos/g de amostra.

AG					AMOS	STRAS				
AG	T11	S1	S2	S3	S4	<b>S</b> 5	S6	S7	S8	S9
C14:0	0,30±0,01	0,40±0,01	0,40±0,01	0,44±0,02	0,30±0,02	0,34±0,04	0,44±0,02	0,40±0,01	0,38±0,02	0,42±0,01
C16:0	113,38±0,01	134,66±0,15	125,04±0,97	132,38±1,05	129,48±0,54	105,14±1,05	132,38±1,05	131,54±0,16	121,58±0,06	130,82±1,01
C16:1n7	0,96±0,01	0,84±0,01	1,16±0,02	1,10±0,02	1,32±0,07	0,92±0,07	1,10±0,02	1,22±0,01	1,14±0,01	1,06±0,01
C17:0	0,82±0,02	0,86±0,01	1,06±0,52	1,02±0,01	1,02±0,06	0,88±0,07	1,02±0,01	1,12±0,01	1,18±0,02	1,02±0,02
C18:0	150,36±0,01	132,58±0,13	161,36±1,43	156,28±0,01	88,56±0,4	177,12±0,01	78,14±1,67	156,28±0,01	164,66±0,25	160,54±1,31
C18:1n9c	183,76±0,24	181,36±1,55	173,60±1,53	181,54±0,60	232,22±0,09	160,34±0,01	181,54±0,01	177,06±0,01	176,66±0,01	193,30±0,01
C18:1n9t	1,68±0,02	2,12±0,02	1,70±0,01	1,50±0,13	1,56±0,40	1,58±0,14	1,50±0,13	1,52±0,03	01,64±0,01	1,72±0,05
C18:2n6c	22,34±0,31	25,60±0,01	17,30±0,20	19,66±0,16	28,70±1,3	18,16±0,13	19,66±0,17	14,84±0,05	17,44±0,03	19,20±1,61
C18:3n3	1,06±0,01	1,48±0,02	1,06±0,01	1,08±0,01	1,30±0,08	1,16±0,01	1,16±0,02	1,08±0,01	1,10±0,01	1,08±0,01
C20:0	4,26±0,02	4,76±0,04	4,96±0,05	4,74±0,08	5,12±0,30	3,94±0,31	4,74±0,08	5,28±0,01	4,92±0,02	4,90±0,03
AGS	265,12±35,82	273,22±36,06	292,80±39,17	294,84±39,20	313,03±42,25	246,34±33,02	294,86±39,20	304,84±40,67	293,16±39,43	297,68±39,68
AGM	186,40±52,67	184,54±51,90	176,46±49,70	184,14±52,03	235,10±66,62	162,84±45,93	184,14±52,03	179,80±50,72	179,96±50,74	182,08±51,53
AGP	23,46±7,50	27,10±8,53	18,34±5,74	20,78±6,56	29,98±9,64	19,04±6,08	20,78±6,56	15,90±4,88	18,54±5,78	20,30±6,40
Σ	474,98	484,86	487,62	499,76	578,10 <sup>™</sup>	428,22 <sup>m</sup>	499,78	500,54	491,66	500,06

Teste de Kruskal-Wallis para análise de variância, (p<0,05). \*AGS= somatório de ácidos graxos saturados. \*\*\*AGM= somatório de ácidos graxos monoinsaturados.\*\*\*AGP= somatório de ácidos graxos poliinsaturados. \*\*\* Σ= somatório de todas ácidos graxos. \*\*\*\* m= menor valor. \*\*\*\* M= maior valor. Fonte: Autoria própria, 2019.

# 4. CONCLUSÕES

A prova de corte possibilitou classificar as amêndoas de cacau como Tipo 1, cacau superior. O processo de torração por convecção realizado no estudo, apresentou baixa eficiência na redução do teor de umidade das amêndoas. Das variáveis estudadas, apenas o teor de lipídeos e proteínas correlacionaram as amostras em função das suas similaridades. Ademais, as amostras cultivadas no temporã se agruparam na PCA em função do alto teor de lipídeos. Os ácidos graxos majoritários encontrados foram os ácidos palmítico, esteárico e oleico, sendo o último em quantidade superior aos estudos já existentes.

As técnicas multivariadas são aplicáveis para discriminação de diferentes tipos de cacau em função de um perfil químico, assim como a proposição de investigação de outros parâmetros para melhor classificação, contribuindo, portanto, para a caracterização química do cacau da Indicação Geográfica e podendo colaborar para, futuramente, estabelecer uma Denominação de Origem para a região cacaueira do Sul da Bahia.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro ao projeto, FAPESB (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia) pela concessão da bolsa de estudos e ao CIC pela parceria para desenvolvimento desse trabalho.

# **REFERÊNCIAS**

- AFOAKWA, E. O. Chocolate Science and Technology. 3 ed. **England: Wiley-Blackwell**, 2010, 234 p.
- AFOAKWA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M. Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate a review. **Trends in Food Science & Technolology**, v. 18, p. 290–298, 2007.
- AFOAKWA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M.; RYAN, A. Flavour formation and character in cacao and chocolate: a critical review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 48, n. 9, p. 840-57, 2008.
- ALVES, S. A. M. Epidemiologia da vassoura de bruxa (*Crinipellis perniciosa* (STAHEL) SINGER) em cacaueiros enxertados em Uruçuca, Ba. 2002. 70 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba SP, 2002.
- ALVES, S. A. M.; POMELLA, A. W. V.; AITKEN, W. M.; BERGAMIN FILHO, A. Curvas de progresso e gradientes da vassoura-de-bruxa (*Crinipellis perniciosa*) em cacaueiros enxertados em Uruçuca, Bahia. **Fitopatologia Brasileira**, v. 31, p. 483-491, 2006.
- ASEP, E. K.; JINAP, S.; TAN, T. J.; RUSSLY, A. R.; HARCHARAN, S.; NAZIMAH, S. A. H. The effects of particle size, fermentation and roasting of cocoa nibs on supercritical fluid extraction of cocoa butter. **Journal of Food Engineering**, v. 85, p. 450-458, 2008.
- BARSHAN, E.; GHODSJ, A.; AZIMIFAR, Z.; JAHROMI, M. Z. Supervised principal component analysis: Visualization, classification and regression on subspaces and submanifolds. **Pattern Recognition**, v. 44, p. 1357-1371, 2010.
- BARTLEY, B. G. D. The genetic diversity of cacao and its utilization. **Book Reviews**, v. 42, n. 2, p. 121-126, 2005.
- BATALHA, P. G. Caracterização do Cacau Catongo de São Tomé e Príncipe. 2009. 101 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, 2009.
- BECKETT, S. T. **Industrial Chocolate Manufacture and Use**. 4 ed. London: Chapman and Hall, 2009. 70 p.
- BERBERT, P. R. F. Determinação do teor, ácidos graxos e características físicas das gorduras das sementes do *Theobroma grandiflora L.* e do *Theobroma bicolor L.* e comparação com a gordura do *Theobroma cacao L.* **Revista Theobroma**, v. 11, n. 2, p. 91-98, 1981.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n° 38, de 23 de junho de 2008. **Diário Oficial da União**, Brasília, 24 jun. 2008.

- CASTRO, C.; MOREIRA, A.; OLIVEIRA, R. F.; DECHEN, A. R. Boro e estresse hídrico na produção de girassol. **Ciência Agrotécnica**, v. 30, n. 2, p. 214-220, 2006.
- CECCHI, H. M. Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos. 2. ed. rev. Campinas: Editora da UNICAMP, 2003. 2008 p.
- CEPLAC Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira. **Cacau: história e evolução.** 2014. Disponível em: <a href="http://www.ceplac.gov.br/radar/radar\_cacau.htm">http://www.ceplac.gov.br/radar/radar\_cacau.htm</a>. Acesso em: 20 Jan. 2019.
- CHEPOTE, R. E.; SODRÉ, G. A.; REIS, E. L.; PACHECO, R. G.; MARROCOS, P. C. L.; VALLE, R. R. Recomendações de corretivos e fertilizantes na cultura do cacaueiro no sul da Bahia. Ilhéus, BA, CEPLAC/ CEPEC. Boletim Técnico n° 203. 44 p. 2013.
- COHEN, K. DE O.; MATTITETTO, R.; JACKIX, M. DE N. H. Processo de Torração das Amêndoas e Nibs de Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*). Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento. **EMBRAPA**, 2004.
- COHEN, K. O.; JACKIX, M. N. H. Obtenção e caracterização física, química e físico-química de *liquor* de cupuaçu e de cacau. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 7, p. 57-67, 2004.
- CRUZ, C. L. C. V. Melhoramento do sabor de amêndoas de cacau através de tratamento térmico em forno convencional e de microondas. 2002. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2002.
- EFRAIM, P. Contribuição à melhoria de qualidade de produtos de cacau no Brasil, através da caracterização de derivados de cultivares resistentes à vassoura-de-bruxa e de sementes danificadas pelo fungo. 2009. 208 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- FERREIRA, A. C. R.; AHNERT, D.; MELO NETO, B. A. DE M.; MELLO, D. L. N. Guia de Beneficiamento de cacau de qualidade. Instituto Cabruca, 2013.
- FERREIRA, A. C. R.; SANT'ANA, C. de S. Indicação de Procedência Sul da Bahia: Manual de Indicação Geográfica Sul da Bahia. Editora: PCTSB. Ilhéus, 2017.
- GOMES, A. S.; PIRES, M. M. Cacauicultura: estrutura produtiva, mercados e perspectivas. Ilhéus: Editus, 2015.
- HANSEN, C. E.; DEL OLMO, M.; BURRI, C. Enzyme activities in cocoa beans during fermentation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 77, n. 2, p. 273-281, 1998.

- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). **Resultado dos Dados Preliminares do Censo Agro**. Rio de Janeiro: 2017.
- IMBERTI, R. M. Estudo da Secagem Artificial de Amêndoas de Cacau Visando ao Aproveitamento na Indústria de Chocolate: Otimização Estrutural do Processo e Eficiência Energética. 2017. 98 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2017.
- INPI. Instituto Nacional da Propriedade Industrial. **Indicação Geográfica no Brasil**, 2019. Disponível em: <a href="http://www.inpi.gov.br/menu-servicos/indicacao-geografica/indicacao-geografica-no-brasil">http://www.inpi.gov.br/menu-servicos/indicacao-geografica-no-brasil</a>>. Acesso em: 18 de Jun. 2019.
- INPI. Instituto Nacional da Propriedade Industrial. **Pedidos de indicação geográfica concedidos e em andamento**, 2018.
- INPI. Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Regulamento de Produção de Cacau e Uso da Indicação de Procedência Sul da Bahia, 2017.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ IAL. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, v. 1, 3. ed. São Paulo: IMESP, 2008.
- ISO. Cocoa fever the food of the gods gets a quality check. Geneva: International Organization do Standardization. 2017. Disponível em: <a href="https://www.iso.org/news/ref2255.html">https://www.iso.org/news/ref2255.html</a>. Acesso em: 24 Abr. 2019.
- KRYSIAK, W. Effects of convective and microwave roasting on the physicochemical properties of cocoa beans and cocoa butter extracted from this material. **Grasas y Aceites**, v. 62, n. 4, p. 467-478, 2011.
- LEE, S. Y.; YOO, S. S.; LEE, M. J.; KWON I. B. Optimization of nibs roasting in cocoa bean processing with Lottebetter taste and color process. **Food Science and Biotechnology,** v. 10, p. 286-293, 2001.
- LEITE, P. B. Caracterização de Chocolates Provenientes de Variedades de Cacau *Theobroma Cacao L.* Resistentes a Vassoura de Bruxa. 2012. 170 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.
- LEITE, P. B.; MACIEL, L. F.; OPRETZKA, L. C. F.; SOARES, S. E.; BISPO, E. S. Phenolic compounds, methylxanthines and antioxidant activity in cocoa mass and chocolates produced from "witch broom disease" resistant and non resistant cocoa cultivars. **Ciências e Agrotecnologia**, v. 37, n. 3, p. 244-50, 2013.
- LESSA, M. R. Classificação físico-química de cafés comerciais por análise exploratória. 2004. 68 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2014.

- LIENDO, R.; PADILLA, F. C.; QUITANA, A. Characterization of cocoa butter extracted from Criollo cultivars of Theobroma cacao L. **Food Research International**, v. 30, n. 9, p. 727-731, 1998.
- LUCCA, V. Fracionamento Térmico e Obtenção de Gorduras de Cupuaçu Alternativas à Manteiga de Cacau para Uso na Fabricação de Chocolate. 2001. 201 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química, Campinas SP, 2001.
- MCHENRY, L.; FRITZ, P. J. Cocoa Butter Biosynthesis Efect of Temperature on Theobroma Cacao L. Acyltransferases. **Journal of the American Oil Chemists'Society**, v. 64, n. 6, p. 1012-1015, 1987.
- MELLO, D. L. N.; GROSS, E. **Guia do manejo do agrossistema cacau cabruca.** Ilhéus: Instituto Cabruca, 2013.
- MINIFIE, B. W. Chocolate cocoa, and confectionery: Science and Tchecnology, 3a ed., Chapman & Hall, New York, London, 1989.
- MOREIRA, M. La calidad del cacao. **Revista de Investigaciones Agropecuarias**, v. 4, p. 24-26, 1994.
- MOTAMAYOR, J. C.; LACHENAUD, P.; MOTA, J. W. S.; LOOR, R., KUHN, D. N.; BROWN, J. S.; SCHNELL, R. J. Geographic and genetic population differentiation of the Amazonian chocolate tree (*Theobroma Cacao L.*). **PLoS ONE**, v.3, n.10, p.1-9, 2008.
- OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. Barueri: Manole, 2006. 612 p.
- OIT (Organização Internacional do Trabalho). Cadeia Produtiva do Cacau. Avanços e Desafios Rumo à Promoção do Trabalho Decente: análise situacional, 2018.
- PALMIQUIST, D. L.; JENKINS, T. C. Challenges with fats and fatty acid methods. **Journal of Animal Science**, v. 81, p. 3250–3254, 2003.
- PIRES, J. L. Avaliação Quantitativa e Molecular de Germoplasma para o Melhoramento do Cacaueiro com ênfase na Produtividade, qualidade de Frutos e Resistência a Doenças. 2003. 328 f. Tese (Doutorado em Genética e Melhoramento) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003.
- QUAST, L. B.; LUCCAS, V.; ROTH, T. C. W.; KIECKBUSCH, T. G. Influência da incorporação de gordura de cupuaçu na temperagem da manteiga de cacau. **Brazilian Journal of Food Technology,** v. 10, n. 2, p. 130-136, 2007.
- REIS, A.; CONCEIÇÃO, A.; LYRIO, C.; NETO, B. A.; ROSA, A. L.; AHNERT, D.; MELLO, D. L. Indicação Geográfica Cacau Cabruca Sul da Bahia: Agregação de Valor e Conservação da Mata Atlântica, 2012. Disponível em:

- <a href="http://nbcgib.uesc.br/nit/ig/app/papers/1152590609125722.pdf">http://nbcgib.uesc.br/nit/ig/app/papers/1152590609125722.pdf</a>>. Acesso em: 18 de Jun. 2019.
- REIS, E. L. Voltametria Multi Elementar em Fluxo Aplicação de Técnicas de Calibração Multivariada. 1997. 192 f. Tese (Doutorado) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.
- RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos: Tecnologia**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2007. 184 p.
- ROCHA, I. S. Influência do Tempo e Temperatura de Torração de Amêndoas de Cacau nas Características Sensoriais de Chocolate. 2015. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de alimentos) Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.
- ROSÁRIO, M.; PERRUCHO, T.; FOWLER, R. L.; SALES, J. C. **Cacau. História e Evolução no Brasil e no Mundo.** CEPLAC Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira. Ilhéus, Bahia. 1978.
- SANTOS, E. S. L.; SILVA, C. B. M. C.; MORI, G. M.; AHNERT, D.; MELLO, D. L. N.; PIRES, J. L.; CORRÊA, R. X.; SOUZA, A. P. Genetic Structure and Molecular Diversity of Cacao Plants Established as Local Varieties for More than Two Centuries: The Genetic History of Cacao Plantations in Bahia, Brazil. **PLOS ONE**, v. 10, n. 12, p. 1-18, 2015.
- TÓRMENA, T. Quantificação de furosina em amêndoas de cacau por CLAE: efeito das condições de torração. 2016. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de alimentos) Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016.
- TUCCI, M. L. S.; FIGUEIRA, A.; BOVI, M. L. A.; TURATTI, J. M.; GUITIERREZ, L. E.; SAES, L. A. Avaliação de Genótipos para produção de manteiga de cacau no Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 5, n. 2, p. 01-09, 2002.
- WENDT, V.; BÜLL, L. T.; CORRÊA, J. C.; CRUSCIOL, C. A. C. Produção de girassol em dois sistemas de semeadura em função da adubação verde de inverno associada a doses de NPK. **Acta Agronomica,** v. 27, n. 4, p. 617-621, 2005.