



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
FACULDADE DE FARMÁCIA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

LUDMILA SUZARTE MARQUES DOS SANTOS

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA  
DE RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DA AMÊNDOA DE  
CACAU (*Theobroma cacao* L.)**

SALVADOR

2018

LUDMILA SUZARTE MARQUES DOS SANTOS

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA  
DE RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DA AMÊNDOA DE  
CACAU (*Theobroma cacao* L.)**

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

Prof. Dr. Ederlan de Souza Ferreira  
***Orientador***

Prof. Dra. Janice Izabel Druzian  
***Coorientadora***

SALVADOR

2018

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

Santos, Ludmila Suzarte Marques dos  
Caracterização físico-química de resíduo do  
processamento da amêndoa de cacau (*Theobroma cacao*  
L.) / Ludmila Suzarte Marques dos Santos. --  
Salvador, 2018.  
86 f. : il

Orientador: Ederlan de Souza Ferreira.  
Coorientadora: Janice Izabel Druzian.  
Dissertação (Mestrado - Ciência de Alimentos) --  
Universidade Federal da Bahia, Universidade Federal  
da Bahia, 2018.

1. Características químicas. 2. Ácidos graxos. 3.  
Compostos fenólicos. 4. Aproveitamento de subprodutos.  
I. Ferreira, Ederlan de Souza. II. Druzian, Janice  
Izabel. III. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
FACULDADE DE FARMÁCIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

## TERMO DE APROVAÇÃO

LUDMILA SUZARTE MARQUES DOS SANTOS

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE RESÍDUO DO  
PROCESSAMENTO DA AMÊNDOA DE CACAU (THEOBROMA CACAO  
L.)

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 30 de novembro de 2018.

BANCA EXAMINADORA

---

Dr. Ederlan de Souza Ferreira  
Universidade Federal da Bahia  
Orientador

---

Dr. Henrique Rodrigues Marcelino  
Universidade Federal da Bahia

---

Dr. Sérgio Eduardo Soares  
Universidade Federal da Bahia

***Dedico este trabalho,***

Aos meus pais, por serem a minha base e  
meu lar.

## **Meus agradecimentos,**

*À Deus, por me acalmar nos momentos mais complicados e me permitir mais uma felicidade;*

*À minha mãe e ao meu pai, por acreditarem na minha capacidade e serem o meu suporte em toda e qualquer situação;*

*Ao meu irmão, por me compreender tão bem e dizer que era possível;*

*À minha avó, por confiar sempre em mim;*

*À toda a minha família pelo carinho, em especial, Larissa Marques pelas orações;*

*Aos amigos, pelo apoio, em especial, Gabrielle Almeida e Israel Ribeiro por sempre me ouvirem;*

*Ao meu orientador, Prof. Ederlan Ferreira, por todo o conhecimento compartilhado, pela confiança e apoio;*

*Ao LAPAAC, por fornecer subsídios necessários para a execução do projeto e fazer do laboratório o nosso verdadeiro ambiente de trabalho;*

*À equipe LAPESCA, à minha coorientadora Prof<sup>a</sup>. Janice Druzian e a Carol Oliveira, por toda ajuda intelectual e acompanhamento nas análises;*

*Ao LACRIMA e Laboratório de Bromatologia, por disponibilizar infraestrutura laboratorial para realizar parte do trabalho;*

*Aos técnicos da Faculdade de Farmácia por todo auxílio, em especial, Fátima;*

*À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento da bolsa;*

*Aos colegas do curso;*

*Aos amigos que tornaram os meus dias muito mais leves e compartilharam comigo das aventuras e descobertas do laboratório: Biane Philadelpho, Caio Alexandre, Cássia Cerqueira, Fabiana Pacheco, Jéssica Santiago, Johnnie Santos, Leila Rodrigues, Lene Nascimento, Mariana Barros, em especial, Larissa Farias e a todos os outros que contribuíram para este trabalho;*

*À todos que participaram direta ou indiretamente,*

Muito obrigada!

“Eu quero desaprender para aprender de novo  
Raspar as tintas com que me pintaram  
Desencaixotar emoções, recuperar sentidos”

*Rubem Alves*

## RESUMO

O cacau é derivado da árvore tropical *Theobroma cacao* L. (família Malvaceae). Apresenta elevada produção mundial, bem como grande valor de mercado. Devido as etapas de processamento dos grãos de cacau são gerados diversos subprodutos comumente descartados, contudo, novas pesquisas vêm se concentrando em alternativas para o aproveitamento. A partir disso, o objetivo desse estudo foi caracterizar o resíduo em pó oriundo do processamento (torrefação e descascamento) da amêndoa de cacau. As análises realizadas foram avaliação térmica, físico-químicas, colorimétricas, perfil de compostos voláteis, composição centesimal, quantificação de minerais individuais, composição de aminoácidos, perfil de ácidos graxos, ensaio de fenólicos e flavonoides totais e atividade antioxidante (DPPH, FRAP e ABTS) e determinação de fenólicos e metilxantinas majoritários. O resíduo apresentou um conteúdo de 14,3% de proteína total com quantidades de aminoácidos superiores às recomendações e 29% de lipídios totais com um teor de ácidos graxos saturados (61%) e ácidos graxos insaturados (38%). Foram verificados teores elevados de minerais individuais e resultados significativos no ensaio de eliminação do radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) (34,50  $\mu$ M trolox/g), assim como, nas outras análises de atividade antioxidante e de estabilidade térmica. Tendo em vista os dados obtidos, o resíduo oriundo do processamento da amêndoa de cacau apresenta características nutricionais e funcionais, além de outros parâmetros favoráveis para utilização na indústria de alimentos.

**Palavras-chave:** *Características químicas. Ácidos graxos. Compostos fenólicos. Aproveitamento de subprodutos.*



## ABSTRACT

Cocoa is derived from the tropical tree *Theobroma cacao* L. (family Malvaceae). It presents high world production as well as great market value. Due to the processing stages of the cocoa beans, several commonly discarded byproducts are generated, however, new research has been focusing on alternatives to the use. From this, the objective of this study was to characterize the powdered residue from the processing (roasting and peeling) of the cocoa bean. The physical, chemical, colorimetric, volatile compounds profile, centesimal composition, quantification of individual minerals, amino acid composition, fatty acid profile, phenolic and total flavonoid assay and antioxidant activity (DPPH, FRAP and ABTS) and determination of phenolics and major methylxanthines. The residue had a content of 14.3% total protein with amino acid amounts higher than the recommendations and 29% of total lipids with a content of saturated fatty acids (61%) and unsaturated fatty acids (38%). High levels of individual minerals and significant results were verified in the DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) (34.50  $\mu$ M trolox/g) radical elimination test, as well as in the other analyzes of antioxidant activity and stability thermal. Based on the data obtained, the residue from the processing of cocoa beans presents nutritional and functional characteristics, as well as other favorable parameters for use in the food industry.

**Keywords:** *Chemical characteristics. Fatty acids. Phenolic compounds. Use of by-products.*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Capítulo I</b>	.....	15
<b>Figura 1.1</b>	– Cacau ( <i>Teobroma cacao</i> L.) do tipo Forastero.....	16
<b>Figura 1.2</b>	– Corte transversal do fruto de cacau.....	18
<b>Figura 1.3</b>	– Corte longitudinal da semente de cacau.....	18
<b>Figura 1.4</b>	– Etapas de pré-processamento e processamento do cacau para obtenção do nibs e subprodutos de cacau.....	27
<b>Capítulo II</b>	.....	45
<b>Figura 2.1</b>	– Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) do resíduo gerado do processamento da amêndoa de cacau, em comparação com outros elementos.....	59
<b>Figura 2.2S</b>	– Material botânico utilizado no estudo. Amêndoa (A), nibs (B), testa (C) e resíduo do processamento da amêndoa de cacau.....	85
<b>Figura 2.3S</b>	– Perfil cromatográfico de aminoácidos da amêndoa (A), resíduo (B) do processamento da semente de cacau e padrão (C).....	86
<b>Figura 2.4S</b>	– Perfil cromatográfico dos compostos fenólicos e metilxantinas da amêndoa (A), resíduo (B) do processamento da semente de cacau e padrão (C) e resíduo do processamento da amêndoa de cacau.....	87

## LISTA DE TABELAS

<b>Capítulo I</b>	.....	15
<b>Tabela 1.1</b>	– Produção mundial de grãos de cacau.....	20
<b>Tabela 1.2</b>	– Composição química das amêndoas de cacau não torradas.....	23
<b>Capítulo II</b>	.....	45
<b>Tabela 2.1</b>	– Comparação dos parâmetros físico-químicos de resíduo gerado do processamento da amêndoa de cacau com outros elementos.....	60
<b>Tabela 2.2</b>	– Comparação dos parâmetros colorimétricos de resíduo gerado a partir do processamento da amêndoa de cacau com outros elementos.....	62
<b>Tabela 2.3</b>	– Comparação dos compostos voláteis presentes no resíduo gerado do processamento da amêndoa de cacau com outros elementos.....	65
<b>Tabela 2.4</b>	– Composição centesimal e de minerais majoritários de resíduo gerado do processamento da amêndoa de cacau.....	67
<b>Tabela 2.5</b>	– Composição em aminoácidos de resíduo gerado do processamento da amêndoa de cacau.....	71
<b>Figura 2.6</b>	– Composição em ácidos graxos da fração lipídica de resíduo gerado do processamento da amêndoa de cacau.....	73
<b>Figura 2.7</b>	– Compostos bioativos presentes no resíduo gerado do processamento da amêndoa de cacau e sua atividade antioxidante..	75
<b>Figura 2.8</b>	– Fenóis monoméricos e metilxantinas presentes no resíduo gerado do processamento da amêndoa de cacau.....	78

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVOS.....	14
2.1 Objetivo geral.....	14
2.2 Objetivos específicos .....	14
<b>Capítulo I</b> .....	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1 Aspectos gerais do cacau ( <i>Theobroma cacao</i> L.) .....	16
3.2 Importância econômica no mundo, Brasil e Bahia.....	19
3.4 Composição química do cacau .....	22
3.5 Compostos bioativos presentes na amêndoa de cacau .....	23
3.6 Compostos voláteis do cacau .....	25
3.7 Processamento do fruto de cacau.....	26
3.8 Subprodutos do processamento de cacau .....	37
REFERÊNCIAS .....	40
<b>Capítulo II</b> .....	45
<i>Manuscrito</i> : Propriedades químicas e atividade antioxidante do resíduo do processamento da amêndoa de cacau ( <i>Theobroma cacao</i> L.).....	45
1 INTRODUÇÃO.....	47
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	49
2.1 Material e reagentes químicos .....	49
2.2 Obtenção da farinha integral e desengordurada .....	50
2.3 Análise térmica .....	50
2.4 Parâmetros físico-químicos e colorimetria .....	50
2.5 Compostos voláteis.....	51
2.6 Composição centesimal .....	52
2.7 Análise individual de minerais.....	52
2.8 Composição de aminoácidos .....	52
2.9 Composição em ácidos graxos .....	53
2.10 Fenólicos totais, flavonóides totais e atividade antioxidante.....	54
2.11 Compostos fenólicos e metilxantinas majoritários .....	56
2.12 Análise estatística .....	57
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	57
3.1 Características físico-químicas do resíduo.....	57
3.2 Propriedades nutricionais.....	66
3.3 Compostos bioativos e atividade antioxidante.....	74
4 CONCLUSÃO .....	79
REFERÊNCIAS .....	80

## 1 INTRODUÇÃO

O cacau é o fruto maduro do cacauzeiro (*Theobroma cacao* L.), que cresce em regiões da África, da América do Sul e Ásia (DJIKENG et al., 2018). O cultivo do cacau tem sido realizado há mais de 3500 anos, tendo suas raízes nas sociedades mesoamericanas (JOHN et al., 2016). O fruto inclui cerca de 30 a 50 sementes, que são boa fonte de nutrientes (lipídios, proteínas, carboidratos, minerais e vitaminas) cobertos com polpa (JAHURUL et al., 2013). Essas sementes são os principais constituintes dos chocolates e outros produtos de cacau por meio de um processo complexo envolvendo fermentação, secagem e torrefação (CALIGIANI et al., 2016).

Em relação a produção de sementes de cacau, os líderes mundiais são Costa do Marfim, Gana, Equador, Indonésia, Nigéria, Camarões, Brasil e Malásia, gerando cerca de 90-95% da produção global (BRITO et al., 2017). A produção mundial de grãos de cacau está estimada em 4,6 milhões de toneladas para 2017/2018 (ICCO, 2018). Na safra de 2018, até o mês de outubro, a produção brasileira de cacau (em amêndoa) correspondeu a 252.890 toneladas, sendo a Bahia o estado de maior destaque, com 122.568 toneladas (IBGE, 2018).

As atividades de processamento de alimentos podem gerar subprodutos que contêm substâncias bioativas com valor nutricional importante, benefícios para a saúde humana e um valor de mercado. Cascas, sementes e caules são parte dos materiais residuais que estão sendo considerados para a reciclagem da indústria agroalimentar, levando à recuperação subsequente de valiosos metabólitos primários e secundários, bem como fibras alimentares a serem usadas como suplementos para produtos alimentícios (GRILLO et al., 2018).

Devido à grande produção de grãos de cacau é notória a geração de elevadas quantidades de subprodutos, criando um problema significativo de

descarte. Dessa forma, estudos recentes sugerem possíveis utilizações como biocombustíveis, aditivos alimentares, suplementos dietéticos, produtos farmacêuticos e cosméticos (KHANAHMADI et al., 2016; OKIYAMA, NAVARRO, RODRIGUES, 2017).

Com o processamento da amêndoa de cacau (torrefação e descascamento) para a fabricação do chocolate ocorre a geração de um resíduo constituído de uma mistura da casca e nibs, ainda pouco estudado (GRILLO et al., 2018). Com base no exposto, o objetivo desse estudo foi caracterizar o resíduo em pó oriundo do processamento da amêndoa de cacau para viabilizar sua utilização na indústria de alimentos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

- ✓ Estabelecer características físico-químicas, nutricionais, presença de substâncias bioativas e atividade antioxidante do resíduo oriundo do processamento (torrefação e descascamento) da amêndoa de cacau (*Theobroma cacao* L.)

### 2.2 Objetivos específicos

- ✓ Verificar a estabilidade térmica (curva de termogravimetria/termogravimetria derivada) do resíduo oriundo do processamento da amêndoa de cacau;
- ✓ Comparar os parâmetros físico-químicos (substâncias voláteis,  $A_w$ , pH e acidez titulável) e colorimétricos ( $L^*$ ,  $C^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  e  $h^*$ ) do resíduo com outros elementos derivados do cacau;
- ✓ Determinar a composição centesimal e de minerais majoritários que constituem o resíduo;
- ✓ Determinar a composição de aminoácidos e os ácidos graxos da fração lipídica do resíduo;
- ✓ Identificar e quantificar os teores de fenólicos e flavonoides totais,
- ✓ Verificar a atividade antioxidante do resíduo, empregando os métodos de capacidade de redução do íon férrico (FRAP), eliminação do radical ABTS (2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolino-6-sulfônico) e eliminação do radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil).

# *Capítulo I*

---

*Fundamentação teórica*



### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Aspectos gerais do cacau (*Teobroma cacao* L.)

Pertencente à família Malvaceae, a árvore tropical *Teobroma cacao* L. produz o fruto nomeado como cacau (BERTAZZO et al., 2011) (**Figura 1.1**). Aproximadamente a 500 anos atrás, o fruto era oriundo da América Latina e foi largamente cultivado pelos Maias, na América Central. Após alguns anos, se difundiu pela Europa, sendo disseminado em todo o mundo. Os primeiros europeus a consumir cacau foram os espanhóis, no século XVI, que plantaram o fruto no Equador em cerca de 1635 e tiveram bom êxito. A França iniciou o cultivo na República Dominicana em 1665 e no Brasil em 1677. O cacau do Brasil foi cultivado na Ilha do Príncipe em 1822, na Ilha de São Tomé em 1830, na Guiné Equatorial em 1854, depois na Nigéria em 1874 e Gana em 1879 (JAHURUL et al., 2013).

**Figura 1.1** – Cacau (*Teobroma cacao* L.) do tipo Forastero

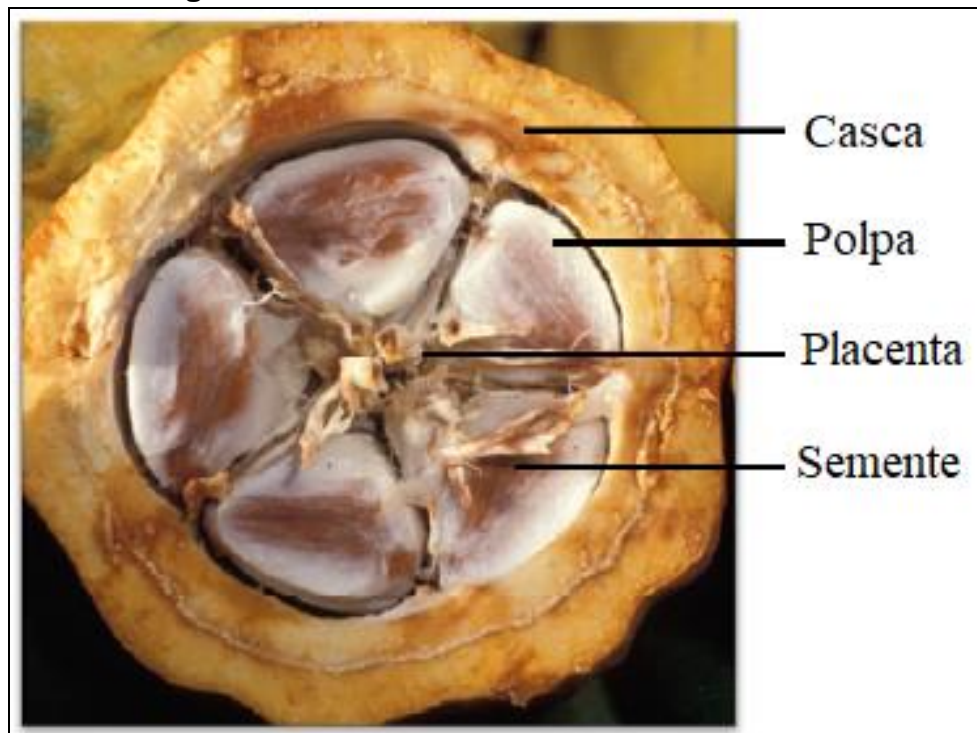


**Fonte:** Santos (2013).

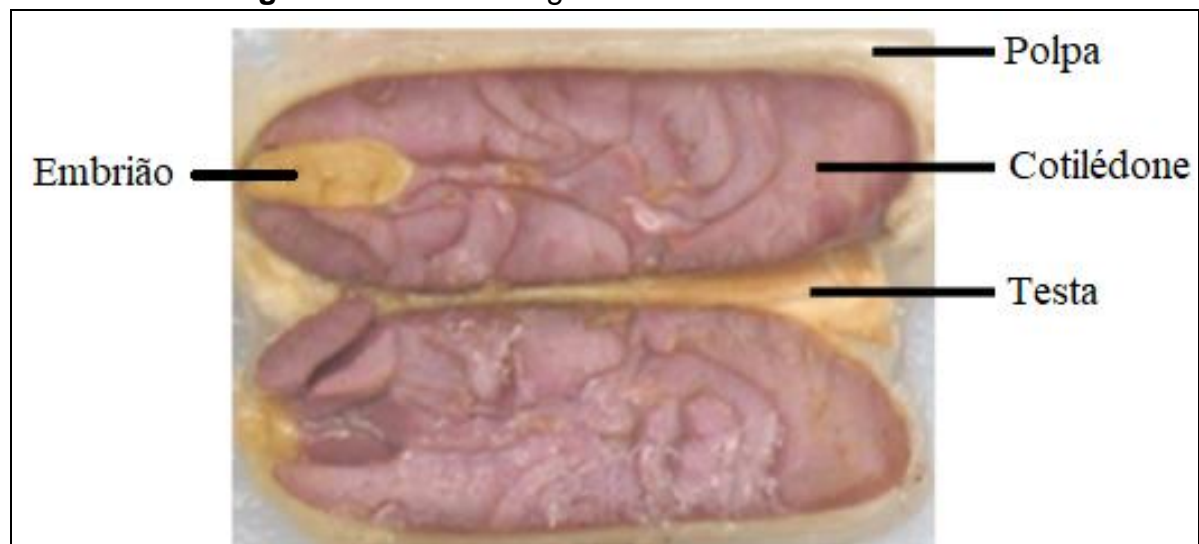
Como uma típica planta tropical, o cacauéiro é muito sensível a baixas temperaturas, razão pela qual, a maior parte das plantações comerciais encontram-se entre vinte graus norte e sul do plano equatorial da Terra; seu clima ideal é úmido, com precipitação anual ideal de 1500 – 2500 mm e com temperaturas que variam entre 20 e 30 °C. Muitas vezes é plantada à sombra de árvores mais altas para garantir proteção contra a luz solar direta e ventos. O cacauéiro começa a produzir aos 4 anos, atingindo plena produtividade aos 12 e produz, em média, até 35 anos. A época de colheita é variável nas zonas cacauéiras e no Brasil a 1ª safra ocorre de novembro a fevereiro e a 2ª safra conhecida como temporão, de maio a setembro (HINNEH et al., 2018).

O fruto aparece na árvore de quatro a seis meses após a floração e é composto por casca, polpa, placenta e sementes e cada fruto contém cerca de 30 a 50 sementes (**Figura 1.2**) (RAMÔA-JÚNIOR, 2011; SANTOS, 2013). A fruta é a vagem de cacau, que vem em uma variedade de formas e tamanhos e trava diretamente do tronco: seu peso varia entre 300 e 700 g (HINNEH et al., 2018). O peso seco da semente de cacau varia consideravelmente, mas é de aproximadamente 1,0 a 1,2 g (KONGOR et al., 2016).

O comprimento das sementes de cacau varia entre 21 e 29 mm, a largura entre 10 a 17 mm e sua espessura entre 8 a 12 mm. As sementes são constituídas por um embrião e dois cotilédones, que representam a parte útil da semente na fabricação de chocolate e de manteiga de cacau, recobertos por um envoltório denominado testa ou tegumento, formado por mesocarpo e endocarpo (**Figura 1.3**). Os cotilédones constituem cerca de 82% e a testa e o embrião representam 17% e 1%, respectivamente (RAMÔA-JÚNIOR, 2011; SANTOS, 2013).

**Figura 1.2 – Corte transversal do fruto de cacau**

*Fonte: Ramôa-Júnior (2011).*

**Figura 1.3 – Corte longitudinal da semente de cacau**

*Fonte: Ramôa-Júnior (2011).*

As sementes de cacau são envolvidas por uma polpa doce, branca, mucilaginosa, levemente presa a placenta, com 80% de umidade e 15% de monossacarídeos, que representa aproximadamente 40% do grão cru em peso

úmido e é um meio rico para o crescimento microbiano (RODRIGUEZ-CAMPOS et al., 2012). Normalmente, as sementes de cacau são externamente brancas, mas tornam-se violeta ou marrom avermelhado durante o processo de fermentação e secagem (RAMÔA-JÚNIOR, 2011; SANTOS, 2013).

A espécie *Theobroma cacao* L. compreende um grande número de variedades, caracterizadas por uma enorme diversidade genética. Os três principais tipos reconhecidos são Criollo, Forastero e Trinitario, cultivados no Centro-Oeste da África, América do Sul e Ásia (BERTAZZO et al., 2011). Destacando-se Criollo e Forastero como os dois principais grupos botânicos. Criollo nativo caracteriza apenas 5% da produção global e é considerado de excelente qualidade por apresentar fácil fermentação, aroma agradável e sabor suave e com baixo amargor. Já a subespécie Forastero corresponde a cerca de 85% da produção mundial por ser mais resistente a doenças e apresentar maior rendimento. No entanto, as sementes não são muito aromáticas e possuem forte sabor. Por último, a variedade Trinitario é uma espécie híbrida, com características intermediárias entre Criollo e Forastero (CALIGIANI et al., 2016; HINNEH et al., 2018).

O sul do Estado da Bahia possui uma extensa área ocupada pelo cultivo de cacau, 70% dos quais, utilizam um sistema agroflorestal denominado localmente de “cabruca”. Neste sistema, o cacauéiro é cultivado sob a sombra das árvores da mata nativa, assim como no sudeste de Camarões, sudoeste da Nigéria e leste de Gana (PIMENTEL, 2016).

### **3.2 Importância econômica no mundo, Brasil e Bahia**

Os produtos gerados a partir do cacau, como o chocolate, são bastante consumidos em muitos países e culturas (RUSCONI; CONTI, 2010). A produção

mundial de cacau está estimada em 4,59 milhões de toneladas para 2017/2018. Em 2016, os oito maiores países produtores de cacau foram, em ordem decrescente, Costa do Marfim, Gana, Equador, Indonésia, Nigéria, Camarões, Brasil e Malásia, que juntos produziram cerca de 4,23 milhões de toneladas, representando 95% da produção global (CAMPOS-VEGA; NIETO-FIGUEROA; OOMAH, 2018). Na **Tabela 1.1** é apresentado a produção mundial de grãos de cacau, segundo dados da International Cocoa Organization (2018).

Na safra de 2018, até o mês de outubro, a produção brasileira de cacau (em amêndoa) correspondeu a 252.890 toneladas, 587.209 hectares de área cultivada e o rendimento médio de 431 quilos/hectare, sendo a região de maior destaque o Nordeste - 122.568 toneladas, seguida do Norte - 120.932 toneladas. O estado com a maior produção foi a Bahia com 122.568 toneladas produzidas, 430.045 hectares de área cultivada e o rendimento médio de 285 quilos/hectare, representando 44% da produção de amêndoa de cacau no país, seguido do Pará com 115.617 toneladas (IBGE, 2018).

**Tabela 1.1** – Produção mundial de grãos de cacau

Continentes/Países	Estimativas 2016/2017		Previsões 2017/2018	
	(mil toneladas)	%	(mil toneladas)	%
África	3623	76,5	3528	75,9
Camarões	246		240	
Costa do Marfim	2020		2000	
Gana	970		900	
Nigéria	245		260	
Outros	143		128	

<i>América</i>	759	16	788	17
Brasil	174		190	
Equador	290		280	
Outros	295		318	
<i>Ásia e Oceania</i>	357	7,5	329	7,1
Indonésia	270		240	
Papua Nova Guiné	38		40	
Outros	49		49	
<b>Total mundial</b>	<b>4739</b>	<b>100</b>	<b>4645</b>	<b>100</b>

**Fonte:** Adaptado a partir de ICCO (2018).

O mercado do cacau e do chocolate deve permanecer em expansão nos próximos anos. Em 2013, 3.455.622 toneladas de cacau foram produzidas e estima-se que cresça a uma Taxa de Crescimento Anual Composta (CAGR) de 3,1% de 2014 a 2019. O mercado de chocolates deverá crescer ainda mais a um CAGR de 2,3% no mesmo período. Estima-se que o mercado mundial de cacau e o chocolate mundial valham cerca de 2,1 bilhões de dólares e 131,7 bilhões de dólares em 2019. A Europa foi projetada para liderar o mercado global com a maior participação em termos de volume em 2014, seguida pela América do Norte e Ásia-Pacífico (BEG et al., 2017; GRILLO et al., 2018).

O mercado de confeitaria de chocolate aumentou em tamanho em todas as regiões do mundo em 2018 comparado a 2017. Além disso, em termos de projeções para 2019, o tamanho do mercado deverá aumentar em comparação com o nível alcançado em 2018. Em 2018, a região da Ásia-Pacífico registrou o maior crescimento no tamanho do mercado regional (3%), seguida pela Austrália-Ásia

(2,3%) e Oriente Médio e África (1,9%). O crescimento ano a ano do mercado da Europa Ocidental foi de 1,2%. A região da América Latina registrou o menor crescimento regional ano a ano no tamanho do mercado de confeitos de chocolate (0,3%). Além disso, uma tendência ascendente é esperada para o crescimento do tamanho do mercado ano a ano em 2019, com a região da América Latina devendo apresentar um crescimento de quase 2% no mercado (INTERNATIONAL COCOA ORGANIZATION, 2018).

### 3.4 Composição química do cacau

O consumo de cacau e seus derivados contribui para a nutrição humana através do fornecimento de lipídios, açúcares, minerais (potássio, magnésio, cobre e ferro) e antioxidantes, principalmente polifenóis (BELŠČAK et al., 2009). **Na Tabela 1.2** é apresentado a composição química das amêndoas de cacau não torradas, segundo diferentes autores.

A composição química das amêndoas de cacau depende de diversos fatores, como: variedade e origem das sementes, condições da colheita, grau de maturação dos frutos e técnicas de fermentação e secagem (PIMENTEL, 2016; SANTOS, 2013). Já o grão de cacau fresco tem uma composição aproximada de 32 a 39% de água, 30 a 32% de gordura, 10 a 15% de proteínas, 5 a 6% de polifenóis, 4 a 6% de amido, 4 a 6% de pentosanas, 2 a 3% de celulose, 2 a 3% de sacarose, 1 a 2% de teobromina, 1% de ácidos e 1% de cafeína (KONGOR et al., 2016).

**Tabela 1.2** – Composição química das amêndoas de cacau não torradas

<b>Componente (%)</b>	<b>Djikeng et al.</b>	<b>Hu, Kim e Baik</b>	<b>Torres-Moreno</b>
<b>Autores</b>	<b>(2018)</b>	<b>(2016)</b>	<b>et al. (2015)</b>
Umidade	5,9	5,01	5,1 e 5,9
Cinzas	7,3	2,8	3,6 e 4,0
Proteína	17,9	14,3	12,8 e 12,7
Lipídios	41,2	45,6	41,9 e 43,4
Fibra bruta	-	-	11,3 e 19,4
Carboidratos	27,7	-	36,5 e 33,7

### 3.5 Compostos bioativos presentes na amêndoa de cacau

Nos últimos anos, diversos consumidores têm refletido mais acerca do alimento e seus ingredientes. Recentemente, surgiu um grande interesse em usar compostos bioativos derivados de plantas naturais em alimentos como "aditivos alimentares multifuncionais", devido a seus efeitos nutricionais e terapêuticos adicionais (BELŠČAK et al., 2009).

Os compostos fenólicos são caracterizados pela presença de um ou mais anéis benzênicos e estão relacionados a cor, sabor e valor nutricional dos alimentos. Devido ao alto teor destes como antioxidantes no cacau, esse fruto torna-se importante na perspectiva terapêutica o que justifica o aumento recente das pesquisas voltadas para esse fim (ALEAN; CHEJNE; ROJANO, 2016; BRITO et al., 2017).

Em 1590, o Codex Florentino (um estudo de pesquisa sobre a Mesoamérica realizado no século XVI) indica um remédio preparado com grãos de cacau, milho e



*Calliandra anomala* para aliviar a febre e a falta de ar. Além dos manuscritos da Europa e Nova Espanha, durante o século XVI ao início do XX, mostraram mais de 100 usos medicinais para cacau e/ou chocolate (RUSCONI; CONTI, 2010).

Os compostos fenólicos são metabólitos secundários das plantas que desempenham um papel importante no crescimento e reprodução, possibilitando proteção contra patógenos e predadores. Uma das funções biológicas mais significativas para o ser humano é a sua capacidade antioxidante, retardando ou prevenindo o estresse oxidativo, que é causado pelo excesso de radicais livres devido ao estilo de vida e condições patológicas e tem sido associado a doenças crônicas que respondem por grande parte das mortes atualmente, como cardiovasculares, câncer, entre outras (GENOVESE; LANNES, 2009).

O cacau e seus produtos são fontes naturais de antioxidantes e podem ser eficazes para doenças cardiovasculares. Estudos epidemiológicos mostram que o cacau está fortemente associado a benefícios para a saúde cardiovascular, que incluem o aumento da vasodilatação e do débito arterial coronário, a diminuição da pressão arterial e a agregação plaquetária (GÜLTEKIN-ÖZGÜVEN; BERKTAŞ; ÖZÇELİK, 2016).

Além de apresentar atividade antioxidante na prevenção de formação de radicais livres e na proteção contra danos ao DNA das células, os polifenóis têm sido bastante estudados em vista dos seus efeitos benéficos para a saúde, como anticarcinogênico, antiaterogênico, anti-inflamatório, antimicrobiano, antitrombótico, imunomodulador, vasodilatador e analgésico (JAHURUL et al., 2013). As amêndoas de cacau e seus derivados, como cacau em pó e chocolate, são importantes fontes de polifenóis, contudo, o conteúdo fenólico e a capacidade antioxidante podem variar de acordo com o país de origem (GENOVESE; LANNES, 2009) e devido à

perda de fenólicos no processamento, contudo, os produtos finais, como o cacau em pó ou chocolate são relatados como potentes antioxidantes (GÜLTEKIN-ÖZGÜVEN; BERKTAŞ; ÖZÇELİK, 2016).

A teobromina é o alcaloide responsável pelo efeito estimulante do cacau e os seus grãos são fontes de compostos fenólicos, como catequinas: epicatequina, galocatequina e epigallocatequina; procianinas; antocianinas; e glicosídeos flavona e flavonol, como luteolino-7-O-glicosídeo e quercetina-3-O-arabinoside, teaflavina e resveratrol, que são importantes devido ao seu possível papel benéfico como agentes quimiopreventivos baseados em suas atividades antioxidantes (JAHURUL et al., 2013). Lee et al. (2003) verificaram que o cacau tem mais fitoquímicos polifenólicos e maior atividade antioxidante do que o vinho tinto, o chá verde e o chá preto.

### **3.6 Compostos voláteis do cacau**

O potencial aromático do cacau (*Theobroma cacao* L.) é altamente essencial para o desenvolvimento de sabores em chocolates e outros produtos derivados. A composição de compostos orgânicos voláteis do chocolate é influenciada pelo genótipo e origem dos grãos de cacau, pela condição agroclimática de crescimento e pela fermentação, secagem e armazenamento pós-colheita. Portanto, cada variedade de grão resultará em um sabor e aroma característicos que têm impacto sobre o produto final, juntamente com as etapas de fabricação como torrefação e conchagem (ACIERNO et al., 2016; CALIGIANI et al., 2016; HINNEH et al., 2018).

A qualidade do produto final é muito influenciada pela sujeição dos grãos de cacau a altas temperaturas. O tempo e a temperatura de torrefação, além de outros parâmetros de processamento térmico, como umidade e velocidade de fluxo de ar,

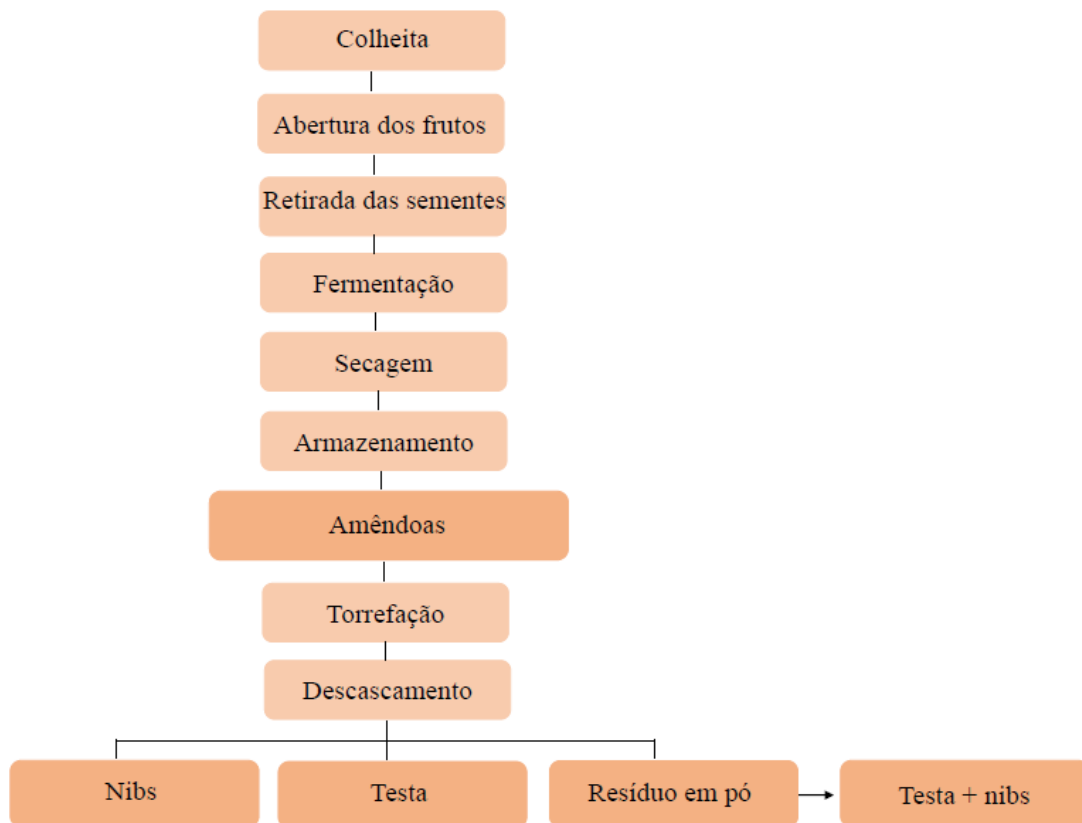
contribuem para muitas mudanças físicas e químicas, dentre as quais, a separação da casca do núcleo proveniente do chamado “efeito balão”, a intensificação da cor marrom, a formação do aroma característico do cacau, a concentração de compostos voláteis, alterações na composição de compostos bioativos e degradação de lipídios (ŻYŻELEWICZ et al., 2014).

Vários compostos responsáveis pelo aroma e sabor já foram identificados e incluem, voláteis, tais como aldeídos, ésteres, pirazinas, bem como não voláteis como dicetopiperazinas, proantocianidinas, aminoácidos, ácidos orgânicos e açúcares (D’SOUZA et al., 2018). Um grupo importante do aroma de cacau são as metilpirazinas, representando cerca de 40% dos compostos identificados na fração de aroma do cacau e estão presentes na fermentação, provavelmente devido a atividades microbianas durante o processo, observadas através da diminuição do valor de pH e aumento da temperatura dos grãos, mas são formados em maior concentração durante a torrefação através da reação de Maillard entre aminoácidos e açúcares redutores (JINAP et al., 2008).

### **3.7 Processamento do fruto de cacau**

O pré-processamento do cacau inicia-se com a colheita e abertura dos frutos, retirada das sementes, fermentação e secagem das sementes e armazenamento das amêndoas (**Figura 1.4**) (RAMÔA-JÚNIOR, 2011). O processamento compreende as etapas de torrefação e descascamento das amêndoas para a obtenção do nibs (e subprodutos: testa e resíduo) e moagem, prensagem e trituração, para obtenção dos produtos de cacau: liquor, manteiga e pó de cacau. Etapas de conchagem e temperagem também são realizadas para obtenção do chocolate.

**Figura 1.4** – Etapas de pré-processamento e processamento do cacau para obtenção do nibs e subprodutos de cacau (testa e resíduo em pó).



**Fonte:** Adaptado a partir de Pimentel (2016).

### 3.7.1 Plantio, colheita, abertura dos frutos e retirada das sementes

Vagens maduras podem ser encontradas no cacau ao longo do ano, mas alguns países têm duas safras de alta produção por ano. Mudanças nas condições ambientais podem afetar a colheita, a produtividade e o rendimento da cultura. A colheita é feita manualmente através de facão ou com uma ferramenta de aço de alça longa para obter a vagem das árvores. Essas vagens podem ser abertas por meio de um bastão duro para retirar os grãos da vagem, removendo-os (BEG et al., 2017).

Estudos mostraram que a maturidade do fruto é muito importante para uma boa fermentação, pois amêndoas oriundas de frutos sobremaduros podem apresentar germinação, havendo conseqüentemente risco de contaminação interna devido a ruptura da casca fina. Já no caso de frutos colhidos antes da maturidade plena, a polpa vai conter reduzido teor de açúcares, e portanto, a fermentação pode ser retardada e apresentará baixo rendimento. Recomenda-se que haja um período intermediário de espera entre a colheita e a abertura dos frutos, geralmente entre o quinto e o sexto dia, pois é necessário que certos fenômenos bioquímicos ocorram, como a liberação de açúcares contidos na polpa, os quais são indispensáveis a fermentação. Após a colheita, os frutos devem ser quebrados e deles retiradas as sementes com a polpa aderida, que serão submetidas à fermentação. O período entre a quebra e o início da fermentação não deve ser superior a 24 horas para que não ocorram reações químicas indesejáveis. Sementes provenientes de quebras em dias diferentes não devem ser fermentadas juntas, pois isso conduz a uma fermentação desigual (RAMÔA-JÚNIOR, 2011).

### **3.7.2 Fermentação**

A fermentação é uma etapa fundamental para o desenvolvimento de precursores aromáticos e compostos bioativos inerentes aos produtos de cacau, com a exposição das sementes à ação de diversos microrganismos e enzimas nos carboidratos, proteínas, lipídios e compostos fenólicos (BRITO et al., 2017), de forma que as sementes não fermentadas não apresentam sabor de cacau após a torrefação (BUYUKPAMUKCU et al., 2001; JINAP et al., 2008).

É um processo geralmente espontâneo e desenvolvido por microrganismos transferidos para as sementes das mãos dos trabalhadores, superfícies e ferramentas usadas para cortar a fruta e os recipientes durante a fermentação (RODRIGUEZ-CAMPOS et al., 2012). No processo de fermentação, o sistema, a temperatura do ambiente e da massa, o pH e a acidez da polpa e do cotilédone, o tempo de processo, o revolvimento da massa bem como a microflora presente são fatores de grande importância (SANTOS, 2013).

Os sistemas de fermentação mais utilizados são: montes, cestos e caixas de madeira cobertas com folhas de bananeira (SANTOS, 2013) e apresenta três finalidades principais: liquefação, remoção de polpa mucilaginosa e desenvolvimento de aroma, cor e sabor (BEG et al., 2017). Ocorre geralmente em um intervalo de 5-7 dias (CALIGIANI et al., 2016; CAPORASO et al., 2018). A massa de sementes deve sofrer revolvimentos ao longo do processo. Esse revolvimento é muito importante no decorrer da fermentação, pois a aeração controla o nível de acidez e os acréscimos de temperatura influenciam na atividade enzimática necessária ao desenvolvimento do sabor e aroma de chocolate (BRITO, 2013).

O término da fermentação é definido pela estabilização da temperatura e aparência externa das amêndoas. Dessa forma, os grãos completamente fermentados possuem cor marrom e aroma de vinagre devido à formação do ácido acético durante o processo fermentativo. Àqueles não fermentados e não devidamente fermentados apresentam respectivamente, cor violeta e coloração cinzenta-escura, conhecida como cor de ardósia. As amêndoas ardósia causam um perfil de sabor muito ácido e adstringente, enquanto as amêndoas violeta um sabor amargo e áspero (CALIGIANI et al., 2016; CAPORASO et al., 2018).

Ao longo da fermentação, um repertório de leveduras, bactérias do ácido láctico e bactérias do ácido acético no exterior do grão comandam o processo em sua respectiva sucessão. A polpa, sendo rica em nutrientes e baixa em pH, em combinação com a diminuição da concentração de oxigênio, permite que as leveduras prosperem. As leveduras degradam a polpa com enzimas pectinolíticas, metabolizando açúcar e ácido cítrico e, como resultado, produzem etanol e elevam o pH. As leveduras contribuem para o sabor pela geração de substâncias voláteis nos primeiros estágios da fermentação. Condições anaeróbicas e altas concentrações de CO<sub>2</sub> favorecem o crescimento de bactérias lácticas, ainda que por um breve período. Depois que os grãos são revolvidos (tipicamente no segundo dia de fermentação), o oxigênio é reintroduzido e as populações de bactérias de ácido acético assumem o controle, produzindo ácido acético do etanol restante em uma reação exotérmica aumentando a temperatura dos grãos. Esses produtos de fermentação então se difundem no grão durante o curso da fermentação, causando a morte do embrião e uma cascata de várias reações enzimáticas e mudanças estruturais dentro dos cotilédones (BRITO et al., 2017; JOHN et al., 2016).

A fermentação do cacau é realizada por uma sequência microbiológica de leveduras (*Kloeckera* e *Saccharomyces* spp.) e bactérias de ácido láctico e ácido acético (*Lactobacillus*, *Bacillus*, *Pediococcus*, *Acetobacter* e *Gluconobacter*), gerando uma ampla gama de produtos metabólicos finais, principalmente álcoois e ácidos orgânicos. Os ácidos orgânicos, especialmente o ácido acético se difundem através dos grãos diminuindo o pH interno e causando quebra das membranas celulares (CALIGIANI et al., 2016). A diminuição do pH fica em torno de 6,5 para 4,5. Se os grãos de cacau tiverem um pH alto (5,5–5,8) após a fermentação, eles são considerados pouco fermentados com um baixo índice de fermentação, enquanto

grãos de cacau com pH mais baixo (4,75–5,19) são considerados bem fermentados (RODRIGUEZ-CAMPOS et al., 2011).

As características organolépticas do cacau são desenvolvidas principalmente durante os processos de fermentação, secagem e torrefação. Na fermentação, a partir de reações bioquímicas ocorre uma redução do amargor e adstringência, origem dos compostos precursores do aroma e sabor do chocolate, além da decomposição microbiana com o ácido acético e ácido láctico se espalhando pelo cotilédone, e conseqüentemente aumento de acidez e geração de reações de hidrólise, evitando o crescimento do embrião de cacau (ALEAN; CHEJNE; ROJANO, 2016). O conteúdo celular se mistura permitindo que várias reações enzimáticas ocorram, como por exemplo, a oxidação dos polifenóis e a sua precipitação junto com proteínas causando a redução do sabor amargo e a mudança de cor dos grãos, de violeta a marrom (CALIGIANI et al., 2016).

Durante a fermentação do cacau cru, ocorrem mudanças na composição polifenólica, que afetam o sabor do chocolate e os metabólitos típicos do cacau. Interações complexas entre os polifenóis para formar taninos de alto peso molecular e sua associação com proteínas desempenham um papel importante na qualidade geral de grãos de cacau fermentados para a produção de chocolate (BELŠČAK et al., 2009). O processamento pós-colheita e de fabricação, como fermentação e torrefação, afeta as concentrações de polifenóis e metilxantinas e a atividade antioxidante dos grãos de cacau geralmente resultando em uma diminuição, influenciando assim a qualidade do produto final. Durante o processo de fermentação, a combinação de atividades enzimáticas endógenas e exógenas, juntamente com a difusão de metabólitos nos cotilédones, permite a polimerização



de polifenóis, o que diminui sua solubilidade, reduzindo o amargor e adstringência dos grãos e auxiliando na liberação de metilxantinas do grão (BATISTA et al., 2016).

Uma mudança bioquímica muito significativa durante a fermentação ocorre nas proteínas, que correspondem de 10-15% do peso seco das sementes de cacau. As sementes de cacau possuem duas frações proteicas principais bem caracterizadas, albumina e globulina. A albumina é constituída principalmente por uma proteína de 21 kDa. As globulinas são proteínas de armazenamento de tipo vicilina, a maioria formada por três subunidades com massas moleculares de 47 kDa, 31 kDa e 15 kDa, derivadas de um precursor comum de 66 kDa (CALIGIANI et al., 2016).

Aminoácidos e peptídeos são gerados a partir da proteólise nos grãos de cacau durante a fermentação por enzimas endógenas ou exógenas. Enzimas endógenas ocorrem naturalmente nos grãos e foram reconhecidas como endoprotease e carboxipeptidase, e a carboxipeptidase de outras fontes também pode ser adicionada como enzima exógena ao processo. Juntamente com os aminoácidos e peptídeos, ou moléculas contendo grupos amina, os açúcares redutores através da reação de Maillard na torrefação são responsáveis pelo desenvolvimento do aroma de cacau (JINAP et al., 2008).

Durante a fermentação dos grãos de cacau por proteólise induzida por ácido das proteínas armazenadoras são gerados precursores essenciais das notas aromáticas específicas do cacau e chocolate, desenvolvidas na torrefação. Destaca-se assim, a importância da mistura específica de aminoácidos livres acumulados (JANEK et al., 2016). Entretanto, uma mistura sintética de aminoácidos livres semelhantes aos presentes em grãos de cacau fermentados não apresentou aroma de cacau ou chocolate quando torrados na presença de açúcares redutores e

manteiga de cacau desodorizada. A partir de resultados de proteólise *in vitro* e subsequente determinação do potencial do aroma gerado percebeu-se que além dos aminoácidos livres, peptídeos específicos são responsáveis pelo aroma típico do cacau (VOIGT et al., 1994). Esses peptídeos são derivados da proteína de armazenamento globular vicilina (7S) dos grãos de cacau. Portanto, a sequência de aminoácidos dessa proteína do cacau, ausente nas proteínas de armazenamento globular dos cocos, avelãs e sementes de girassol é essencial para a formação dos peptídeos relacionados ao aroma. Esses peptídeos particulares são gerados a partir da vicilina do cacau por cooperação da clivagem específica da protease aspártica e uma carboxipeptidase dos grãos de cacau (JANEK et al., 2016).

Em contraste com a carboxipeptidase dos grãos de cacau que tem uma especificidade semelhante à carboxipeptidase A comercial, a protease aspártica de cacau não pode ser substituída por pepsina comercial, pois as particularidades de sua especificidade de clivagem são essenciais para a geração dos precursores das notas típicas de aroma de cacau (JANEK et al., 2016). Voigt et al. (1994) observaram sinais de aroma distantemente relacionados com o típico do cacau, quando a proteína de armazenamento globular de vicilina (7S) de cacau foi digerida com pepsina porcina ao invés de protease aspártica de cacau, pós-tratada com carboxipeptidase A. Sendo os produtos de proteólise obtidos na presença de açúcares redutores e manteiga de cacau desodorizada.

Caligiani et al. (2016) relataram 35 peptídeos relacionados à fermentação, estes pertencentes a vicilina e a albumina de 21 kDa. A fração de globulina é a mais degradada durante a fermentação, assim, a prevalência quantitativa dos peptídeos foi da vicilina, sendo os mesmos gerados nas etapas iniciais da fermentação. Os

peptídeos pequenos foram os mais abundantes, apontando uma extensa atividade proteolítica geral durante a fermentação do cacau.

A formação de pequenos peptídeos na fermentação do cacau oferece outros aspectos interessantes, uma vez que pequenos peptídeos foram recentemente discutidos como compostos promotores de saúde. Numerosos efeitos biológicos que beneficiam a saúde humana foram identificados para pequenos peptídeos originários do processamento de laticínios ou sendo formados por degradação proteolítica de proteínas no trato digestivo. O cacau representa uma rica fonte de pequenos peptídeos da dieta (D'SOUZA et al., 2018).

### **3.7.3 Secagem e armazenamento**

A qualidade dos grãos de cacau (analisadas a partir de aspectos sensoriais, físico-químicos e nutricionais, por exemplo) dependem de uma série de reações bioquímicas, enzimáticas e microbiológicas que levam à formação de metabólitos que determinam o desenvolvimento de aroma e sabor em grãos de cacau, sendo a maioria desses metabólitos contribuintes para o perfil sensorial geral de diferenciação de qualidade. O processo de secagem é o estágio de conclusão dos processos realizados durante a pós-colheita, portanto, é uma etapa fundamental para garantir a qualidade sensorial, química e microbiológica do cacau. O principal objetivo da secagem é a redução da umidade em torno de 5 a 7%, pois valores maiores poderiam levar à contaminação microbiana pelo crescimento de fungos e valores menores poderiam diminuir a qualidade sensorial, já que o produto fica mais suscetível a fraturas e perda de compostos relevantes de aroma e sabor, podendo também afetar o valor comercial que depende do peso do grão (BARRIENTOS et al., 2018).

Logo após a fermentação, ocorre a secagem dos grãos, que pode ser realizada por dois métodos: natural ou artificial, sendo as condições climáticas determinantes na escolha da técnica a ser aplicada. O método natural ocorre com a exposição dos grãos de cacau ao sol e o artificial através de secador de forno a ar quente (BEG et al., 2017). Normalmente, no processo de secagem as amêndoas também são revolvidas, para a remoção uniforme da umidade (SANTOS, 2013). A secagem reduz os níveis de acidez e a adstringência no cacau, diminuindo o conteúdo de compostos voláteis. O processo de secagem termina quando o teor de umidade é inferior a 8% nos grãos (RODRIGUEZ-CAMPOS et al., 2011). Os grãos secos são embalados em sacos plásticos para armazenamento em armazéns e exportação para diferentes países (BEG et al., 2017).

#### **3.7.4 Torrefação**

Grãos de cacau são a matéria-prima básica na fabricação de chocolate e outros produtos de cacau. Uma das etapas mais importantes do processo de produção é submeter os grãos à torrefação. Do ponto de vista tecnológico, a função de torrefação inclui: secagem do nibs, remoção de compostos indesejáveis de sabor e desenvolvimento do sabor final e cor, e afrouxamento da casca. A exposição a altas temperaturas reduz o número de microrganismos para fornecer um produto com maior prazo de validade (BEG et al., 2017).

A escolha das condições de torrefação depende do tipo de grão, época de colheita e localização, tratamento após a colheita e tipo de sabor desejado no produto final, bem como do equipamento e processo usado. A torrefação convencional é um dos métodos mais comumente usados no processamento

térmico de grãos de cacau, que são normalmente expostos a temperaturas entre 130 e 150 °C por 15 a 45 minutos (ŻYŻELEWICZ et al., 2014).

De acordo com Copetti et al. (2011) a alta temperatura empregada durante a torrefação e os procedimentos usados para obter nibs e licor de cacau, associado à baixa umidade remanescente nos grãos podem destruir os microrganismos presentes. As condições de processamento dos grãos também influenciam na perda de água, destruição de estruturas celulares, formas vegetativas de microrganismos e a maioria dos esporos (ŻYŻELEWICZ et al., 2014).

Os precursores essenciais do aroma de cacau e chocolate desenvolvidos na torrefação são gerados ao longo da fermentação dos grãos de cacau por proteólise induzida por ácido das proteínas de armazenamento (JANEK et al., 2016). A torrefação provoca reações químicas em altas temperaturas onde são produzidos compostos de sabor, principalmente a reação de Maillard, que ocorre entre açúcares redutores e grupos amino livres de peptídeos e aminoácidos (BUYUKPAMUKCU et al., 2001).

O cacau é fonte de metilxantinas (teobromina e cafeína) e compostos fenólicos (epicatequina, catequina e ácido gálico) que têm sido descritos com papel importante na manutenção da saúde humana, com atividades antioxidantes e antimutagênicas atribuídas aos polifenóis. Ao longo do processo de torrefação, condições como tempo e temperatura afetam a estabilidade fenólica, com a redução desses compostos (BATISTA et al., 2016).

#### **3.7.4 Descascamento e obtenção dos produtos de cacau**

Ao término da torrefação, as amêndoas inteiras são dessecadas, promovendo a remoção das cascas por peneiração, ventilação ou sucção, e a

fragmentação da amêndoa, obtendo-se o nibs. Os nibs são submetidos à moagem em moinho de facas, obtendo a massa de cacau ou liquor, que segue para a operação de prensagem, gerando a manteiga e a torta de cacau. A partir da trituração da torta de cacau, origina-se o cacau em pó, que poderá ainda ser alcalinizado. O liquor, a manteiga e o cacau em pó são os principais produtos utilizados na fabricação de chocolates e alimentos derivados de cacau (PIMENTEL, 2016).

### **3.8 Subprodutos do processamento de cacau**

As atividades de processamento de alimentos podem gerar subprodutos que contêm substâncias bioativas com valor nutricional importante, benefícios para a saúde humana e um valor de mercado. Cascas, sementes e caules são parte dos materiais residuais que estão sendo considerados para a reciclagem da indústria agroalimentar, levando à recuperação subsequente de valiosos metabólitos primários e secundários, bem como fibras alimentares a serem usadas como suplementos para produtos alimentícios. Considerando o volume de produção do cacau, é notável que quantidades substanciais de resíduos foram geradas pela indústria de cacau/chocolate (GRILLO et al., 2018).

Estima-se que a produção de testa do grão de cacau seja muito significativa, pois representa 12 a 20% da semente de cacau. Considerando a produção mundial de grãos de cacau, a geração global desse resíduo pode ser calculada em aproximadamente 700 mil toneladas/ano, o que é uma quantia substancial (INTERNATIONAL COCOA ORGANIZATION, 2016). Durante o processamento dos grãos de cacau encontra-se a geração de subprodutos, por exemplo, a testa do grão de cacau, que em geral é subutilizada ou vista como lixo. É empregada geralmente

como combustível em caldeiras e em menor proporção na preparação de fertilizantes. Entretanto, outras aplicações para a testa do grão de cacau têm sido estudadas, como a utilização na alimentação animal; aplicação como suporte de biofiltração para o tratamento de efluentes da indústria de alimentos; produção de biogás; produção de extratos ricos em compostos fenólicos com atividade inibitória contra a glucosiltransferase na prevenção de cavidades dentárias; além de poder ser usado como aditivos alimentares, suplementos dietéticos, produtos farmacêuticos e cosméticos (OKIYAMA; NAVARRO; RODRIGUES, 2017).

A casca da vagem de cacau é um subproduto agropecuário obtido após a remoção de grãos de cacau dos frutos de cacau, que por sua vez gera problemas ambientais. Na cultura do cacau, apenas os grãos (cerca de 10% do peso fresco do cacau) são comercialmente valiosos. Para cada tonelada de grãos produzidos, são geradas dez toneladas de casca de vagem de cacau, o que representa um sério desafio para o manejo de resíduos. A análise química da casca da vagem de cacau mostrou proteína bruta entre 70 e 90 g/kg, portanto, a partir desse alto teor proteico foi realizada a otimização da lipase, enzima que representa o biocatalizador industrial mais importante e faz parte da hidrolase, grupo de enzimas que podem ser extraídas da proteína da casca da vagem de cacau (KHANAHMADI et al., 2015).

Diversos estudos vêm se concentrando em apresentar soluções para resíduos agroindustriais como os resíduos do cacau, por exemplo, para geração de biogás (ACOSTA et al., 2018), bio-óleo (ADJIN-TETTEH et al., 2018), biodiesel renovável (KHANAHMADI et al., 2016), biocombustíveis e utilização na indústria química e aplicações alimentares (LU et al., 2018) agente de encapsulamento e biomassa (CAMPOS-VEGA; NIETO-FIGUEROA; OOMAH, 2018).

Recentemente, com o crescimento da indústria de alimentos, a quantidade de resíduos alimentares, particularmente resíduos de frutas e vegetais, aumenta. Estes resíduos são considerados como uma das principais fontes de resíduos sólidos urbanos. Conseqüentemente, têm sido praticados sistemas de melhoramento para a redução do desperdício de alimentos, especificamente reciclagem, para a produção de muitos produtos úteis, tais como a utilização de resíduos de frutas e vegetais como fonte de compostos bioativos. Estes compostos têm produtos de alto valor, e sua recuperação pode ser economicamente atraente. Além disso, estes compostos bioativos, incluindo vitaminas, minerais, compostos fenólicos e outros compostos fitoquímicos, têm benefícios nutricionais e de saúde para os seres humanos. Além de benefícios nutricionais e de saúde, os antioxidantes têm importantes contribuições para a indústria de alimentos. Eles são capazes de impedir a reação de propagação durante o processo de oxidação, o que resulta na manutenção da qualidade e vida de prateleira dos produtos alimentícios durante o manuseio e armazenamento. Esses resíduos podem ainda serem usados como aditivos alimentares (antioxidantes, antimicrobianos, corantes, aromatizantes e espessantes) (ELKHATIM; ELAGIB; HASSAN, 2018).

A maior quantidade de perda é verificada por frutas e vegetais, representando 0,5 bilhão de toneladas. Nos países em desenvolvimento, as perdas de frutas e vegetais são severas na fase agrícola, mas são explicadas principalmente pela etapa de processamento, que é responsável por 25% das perdas. Têm se discutido o problema dos resíduos gerados pela indústria de alimentos e a possibilidade de reutilizá-los não apenas para ração animal ou fertilização orgânica, mas também como matéria-prima para novos produtos alimentícios. Geralmente, as camadas externas e extremidades de frutas e vegetais são removidas durante o



processamento, principalmente pelo descascamento e prensagem; eles compreendem essencialmente caules, cascas e sementes que ainda contêm grandes quantidades de moléculas bioativas e biopolímeros, resultando em uma considerável perda nutricional. A aplicação dos resíduos de frutas e vegetais do processamento de alimentos como matéria-prima para o desenvolvimento de novos produtos alimentícios tem demonstrado relevância comercial, considerando o interesse mundial no desenvolvimento sustentável da indústria alimentícia, redução de desperdícios alimentares e também no desenvolvimento de novos alimentos funcionais e nutracêuticos (FERREIRA et al., 2015).

Entre os subprodutos de frutas e vegetais que normalmente não têm mais uso e são comumente desperdiçados ou descartados encontram-se além dos resíduos do cacau, casca e semente de uva; semente de cereja; casca de banana e maçã; casca de grão de café; bagaço de azeitona; casca, semente e folha de romã; casca de batata; semente de abóbora; farelo de arroz (VARZAKAS; ZAKYNTHINOS; VERPOORT, 2016). O desenvolvimento de soluções sustentáveis para a gestão de resíduos alimentares representa um dos principais desafios para a sociedade. Essas soluções devem ser capazes de explorar os preciosos recursos representados pelo desperdício de alimentos para obter benefícios sociais, econômicos e ambientais (GIROTTI; ALIBARDI; COSSU, 2015).

## REFERÊNCIAS

ACIERNO, V.; YENER, S.; ALEWIJN, M.; BIASIOLI, F.; VAN RUTH, S. Factors contributing to the variation in the volatile composition of chocolate: Botanical and geographical origins of the cocoa beans, and brand-related formulation and processing. **Food Research International**, v. 84, p. 86-95, 2016.

ACOSTA, N.; DE VRIEZE, J.; SANDOVAL, V.; SINCHE, D.; WIERINCK, I.; RABAEY, K. Cocoa residues as viable biomass for renewable energy production through anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, p. 568-572, 2018.

ADJIN-TETTEH, M.; ASIEDU, N.; DODOO-ARHIN, D.; KARAM, A.; AMANIAMPONG, P. N. Thermochemical conversion and characterization of cocoa pod husks a potential agricultural waste from Ghana. **Industrial Crops and Products**, v. 119, p. 304-312, 2018.

ALEAN, J.; CHEJNE, F.; ROJANO, B. Degradation of polyphenols during the cocoa drying process. **Journal of Food Engineering**, v. 189, p. 99-105, 2016.

BARRIENTOS, L. D. P.; OQUENDO, J. D. T.; GARZÓN, M. A. G.; ÁLVAREZ, O. L. M. Effect of the solar drying process on the sensory and chemical quality of cocoa (*Theobroma cacao* L.) cultivated in Antioquia, Colombia. **Food Research International**, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.08.084>

BATISTA, N. N.; ANDRADE, D. P.; RAMOS, C. L.; DIAS, D. R.; SCHWAN, R. F. Antioxidant capacity of cocoa beans and chocolate assessed by FTIR. **Food Research International**, v. 90, p. 313-319, 2016.

BEG, M. S.; AHMAD, S.; JAN, K.; BASHIR, K. Status, supply chain and processing of cocoa- A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 66, p. 108-116, 2017.

BELŠČAK, A.; KOMES, D.; HORŽIĆ, D.; GANIĆ, K. K.; KARLOVIĆ, D. Comparative study of commercially available cocoa products in terms of their bioactive composition. **Food Research International**, v. 42, n. 5-6, p. 707-716, 2009.

BERTAZZO, A.; COMAI, S.; BRUNATO, I.; ZANCATO, M.; COSTA, C. V. L. The content of protein and non-protein (free and protein-bound) tryptophan in *Theobroma cacao* beans. **Food Chemistry**, v. 124, n. 1, p. 93-96, 2011.

BRITO, B. N. C. **Aminas bioativas e compostos fenólicos no cacau (*Theobroma cacao* L.): influência do processo de fermentação**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

BRITO, B. N. C.; CHISTÉ, R. C.; PENA, R. S.; GLORIA, M. B. A.; LOPES, A. S. Bioactive amines and phenolic compounds in cocoa beans are affected by fermentation. **Food Chemistry**, v. 228, p. 484-490, 2017.

BUYUKPAMUKCU, E.; GOODALL, D. M.; HANSEN, C. E.; KEELY, B. J.; KOCHHAR, S.; WILLE, H. Characterization of peptides formed during fermentation of cocoa bean. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 12, p. 5822-5827, 2001.

CALIGIANI, A.; MARSEGLIA, A.; PRANDI, B.; PALLA, G.; SFORZA, S. Influence of fermentation level and geographical origin on cocoa bean oligopeptide pattern. **Food Chemistry**, v. 211, p. 431-439, 2016.

CAMPOS-VEGA, R.; NIETO-FIGUEROA, K. H.; OOMAH, B. D. Cocoa (*Theobroma cacao* L.) pod husk: renewable source of bioactive compounds. **Trends in Food Science & Technology**, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.09.022>.

- CAPORASO, N.; WHITWORTH, M. B.; FOWLER, M. S.; FISK, I. D. Hyperspectral imaging for non-destructive prediction of fermentation index, polyphenol content and antioxidant activity in single cocoa beans. **Food Chemistry**, v. 258, p. 343-351, 2018.
- COPETTI, M. V.; IAMANAKA, B. T.; FRISVAD, J. C.; PEREIRA, J. L.; TANIWAKI, M. H. Mycobiota of cocoa: from farm to chocolate. **Food Microbiology**, v. 28, n. 8, p. 1499-1504, 2011.
- DJIKENG, F. T.; TEYOMNOU, W. T.; TENYANG, N.; TIENCHEU, B.; MORFOR, A. T.; TOUKO, B. A. H.; HOUKETCHANG, S. N.; BOUNGO, G. T.; KARUNA, M. S. L.; NGOUFACK, F. Z.; WOMENI, H. M. Effect of traditional and oven roasting on the physicochemical properties of fermented cocoa beans. **Heliyon**, v. 4, n. 2, p. e00533, 2018.
- D'SOUZA, R. N.; GRIMBS, A.; GRIMBS, S.; BEHRENDTS, B.; CORNO, M.; ULLRICH, M. S.; KUHNERT, N. Degradation of cocoa proteins into oligopeptides during spontaneous fermentation of cocoa beans. **Food Research International**, v. 109, p. 506-516, 2018.
- ELKHATIM, K. A. S.; ELAGIB, R. A. A.; HASSAN, A. B. Content of phenolic compounds and vitamin C and antioxidant activity in wasted parts of Sudanese citrus fruits. **Food Science & Nutrition**, v. 6, p. 1214–1219, 2018.
- FERREIRA, M. S. L.; SANTOS, M. C. P.; MORO, T. M. A.; BASTO, G. J.; ANDRADE, R. M. S.; GONÇALVES, E. C. B. A. Formulation and characterization of functional foods based on fruit and vegetable residue flour. **Journal of food science and technology**, v. 52, n. 2, p. 822-830, 2015.
- GENOVESE, M. I.; LANNES, S. C. S. Comparison of total phenolic content and antiradical capacity of powders and "chocolates" from cocoa and cupuassu. **Food Science and Technology**, v. 29, n. 4, p. 810-814, 2009.
- GIROTTI, F.; ALIBARDI, L.; COSSU, R. Food waste generation and industrial uses: A review. **Waste Management**, v. 45, p. 32–41, 2015.
- GRILLO, G.; BOFFA, L.; BINELLO, A.; MANTEGNA, S.; CRAVOTTO, G.; CHEMAT, F.; DIZHBITE, T.; LAUBERTE, L.; TELYSHEVA, G. Cocoa bean shell waste valorisation; extraction from lab to pilot-scale cavitation reactors. **Food Research International**, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.08.057>.
- GÜLTEKİN-ÖZGÜVEN, M.; BERKTAŞ, I.; ÖZÇELİK, B. Change in stability of procyanidins, antioxidant capacity and in-vitro bioaccessibility during processing of cocoa powder from cocoa beans. **LWT-Food Science and Technology**, v. 72, p. 559-565, 2016.
- HINNEH, M.; SEMANHYIA, E.; VAN DE WALLE, D.; DE WINNE, A.; TZOMPA-SOSA, D. A.; SCALONE, G. L. L.; DE MEULENAER, B.; MESSENS, K.; VAN DURME, J.; AFOAKWA, E. O.; DE COOMAN, L.; DEWETTINCK, K. Assessing the influence of pod storage on sugar and free amino acid profiles and the implications on some Maillard reaction related flavor volatiles in Forastero cocoa beans. **Food Research International**, p. 607-620, 2018.
- HU, S.; KIM, B.; BAIK, M. Physicochemical properties and antioxidant capacity of raw, roasted and puffed cacao beans. **Food Chemistry**, v. 194, p. 1089-1094, 2016.
- IBGE: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. 2018.

INTERNATIONAL COCOA ORGANIZATION. **Production of cocoa beans**. ICCO Quarterly Bulletin of Cocoa Statistics, XLII, 2016.

INTERNATIONAL COCOA ORGANIZATION. **ICCO Monthly Cocoa Market Review** – October, 2018.

ICCO - International Cocoa Organization. **Quarterly Bulletin of Cocoa Statistics**, v. XLIV, n. 3, Cocoa year 2017/2018, 2018.

JAHURUL, M. H. A.; Z Aidul, I. S. M.; NORULAINI, N. A. N.; SAHENA, F.; JINAP, S.; AZMIR, J.; SHARIF, K. M.; OMAR, A. K. M. Cocoa butter fats and possibilities of substitution in food products concerning cocoa varieties, alternative sources, extraction methods, composition, and characteristics. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 467-476, 2013.

JANEK, K.; NIEWIENDA, A.; WÖSTEMEYER, J.; VOIGT, J. The cleavage specificity of the aspartic protease of cocoa beans involved in the generation of the cocoa-specific aroma precursors. **Food Chemistry**, v. 211, p. 320-328, 2016.

JINAP, S.; IKRAWAN, Y.; BAKAR, J.; SAARI, N.; LIOE, H. N. Aroma precursors and methylpyrazines in underfermented cocoa beans induced by endogenous carboxypeptidase. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 7, p. H141-H147, 2008.

JOHN, W. A.; KUMARI, N.; BÖTTCHER, N. L.; KOFFI, K. J.; GRIMBS, S.; VRANCKEN, G.; D'SOUZA, R. N.; KUHNERT, N.; ULLRICH, M. S. Aseptic artificial fermentation of cocoa beans can be fashioned to replicate the peptide profile of commercial cocoa bean fermentations. **Food Research International**, v. 89, p. 764-772, 2016.

KHANAHMADI, S.; YUSOF, F.; AMID, A.; MAHMUD, S. S.; MAHAT, M. K. Optimized preparation and characterization of CLEA-lipase from cocoa pod husk. **Journal of Biotechnology**, v. 202, p. 153-161, 2015.

KHANAHMADI, S.; YUSOF, F.; ONG, H. C.; AMID, A.; SHAH, H. Cocoa pod husk: A new source of CLEA-lipase for preparation of low-cost biodiesel: An optimized process. **Journal of Biotechnology**, v. 231, p. 95-105, 2016.

KONGOR, J. E.; HINNEH, M.; VAN DE WALLE, D.; AFOAKWA, E. O.; BOECKX, P.; DEWETTINCK, K. Factors influencing quality variation in cocoa (*Theobroma cacao*) bean flavour profile—A review. **Food Research International**, v. 82, p. 44-52, 2016.

LEE, K. W.; KIM, Y. J.; LEE, H. J.; LEE, C. Y. Cocoa has more phenolic phytochemicals and a higher antioxidant capacity than teas and red wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 25, p. 7292-7295, 2003.

LU, F.; RODRIGUEZ-GARCIA, J.; VAN DAMME, I.; WESTWOOD, N.; SHAW, L.; ROBINSON, J. S.; WARREN, G.; CHATZIFRAGKOU, A.; MASON, S. M.; GOMEZ, L.; FAAS, L.; BALCOMBE, K.; SRINIVASAN, C.; PICCHIONI, F.; HADLEY, P.; CHARALAMPOPOULOS, D. Valorisation strategies for cocoa pod husk and its fractions. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, 2018. doi: 10.1016/j.cogsc.2018.07.007.

OKIYAMA, D. C. G.; NAVARRO, S. L. B.; RODRIGUES, C. E. C. Cocoa shell and its compounds: Applications in the food industry. **Trends in Food Science & Technology**, v. 63, p. 103-112, 2017.

- PIMENTEL, A. A. **Avaliação da capacidade antioxidante e quantificação de constituintes fenólicos de nibs e chocolate de variedades clonais de cacauero**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2016.
- RAMÔA JÚNIOR, A. G. A. **Comportamento cinético de compostos polifenólicos e enzimas oxidativas na fermentação de cacau da Amazônia**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.
- RODRIGUEZ-CAMPOS, J.; ESCALONA-BUENDÍA, H. B.; OROZCO-AVILA, I.; LUGO-CERVANTES, E.; JARAMILLO-FLORES, M. E. Dynamics of volatile and non-volatile compounds in cocoa (*Theobroma cacao* L.) during fermentation and drying processes using principal components analysis. **Food Research International**, v. 44, n. 1, p. 250-258, 2011.
- RODRIGUEZ-CAMPOS, J.; ESCALONA-BUENDÍA, H. B.; CONTRERAS-RAMOS, S. M.; OROZCO-AVILA, I.; JARAMILLO-FLORES, E.; LUGO-CERVANTES, E. Effect of fermentation time and drying temperature on volatile compounds in cocoa. **Food Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 277-288, 2012.
- RUSCONI, M.; CONTI, A. *Theobroma cacao* L., the Food of the Gods: a scientific approach beyond myths and claims. **Pharmacological Research**, v. 61, n. 1, p. 5-13, 2010.
- SANTOS, C. C. **Influência dos processos de fermentação e secagem no teor de compostos fenólicos e capacidade antioxidante de amêndoas de cacau amazônico (*Theobroma cacao* var. *Forasteiro*)**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.
- TORRES-MORENO, M.; TORRESCASANA, E.; SALAS-SALVADÓ, J.; BLANCH, C. Nutritional composition and fatty acids profile in cocoa beans and chocolates with different geographical origin and processing conditions. **Food Chemistry**, v. 166, p. 125-132, 2015.
- VARZAKAS, T.; ZAKYNTHINOS, G.; VERPOORT, F. Plant food residues as a source of nutraceuticals and functional foods. **Foods**, v. 5, n. 4, p. 88, 2016.
- VOIGT, J.; BIEHL, B.; HEINRICHS, H.; KAMARUDDIN, S.; MARSONER, G. G.; HUGI, A. 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.
- ŻYŻELEWICZ, D.; BUDRYN, G.; KRYSIAK, W.; ORACZ, J.; NEBESNY, E.; BOJCZUK, M. Influence of roasting conditions on fatty acid composition and oxidative changes of cocoa butter extracted from cocoa bean of Forastero variety cultivated in Togo. **Food Research International**, v. 63, p. 328-343, 2014.

# *Capítulo II*

---

***Manuscrito:*** Propriedades químicas e atividade antioxidante do resíduo do processamento da amêndoa de cacau (*Theobroma cacao* L)

1 **Propriedades químicas e atividade antioxidante do resíduo do processamento da**  
2 **amêndoa de cacau (*Theobroma cacao* L.)**

3  
4 Ludmila Suzarte Marques dos Santos<sup>a</sup>, Johnnie Elton Machado dos Santos<sup>a</sup>, Mariana Barros de  
5 Cerqueira e Silva<sup>b</sup>; Carolina Oliveira de Souza<sup>a</sup>, Eduardo Maffud Cilli<sup>b</sup>, Janice Izabel Druzian<sup>a</sup>,  
6 Ederlan de Souza Ferreira<sup>a,\*</sup>

7  
8 <sup>a</sup>School of Pharmacy, Federal University of Bahia, Barão de Jeremoabo street, 40170-115,  
9 Salvador, BA, Brazil.

10 <sup>b</sup>Chemistry Institute, Sao Paulo State University, Araraquara-Jaú road, 14800-900, Araraquara, SP,  
11 Brazil.

12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19 **\*CORRESPONDING AUTHOR:**

20 Prof. Ederlan de Souza Ferreira

21 Department of Bromatological Analysis, Federal University of Bahia

22 Barão de Jeremoabo street, 147. 40.170-115, Salvador, Brazil

23 Email address: [ederlan.ferreira@ufba.br](mailto:ederlan.ferreira@ufba.br)

24 Phone: ++55 71 3283-6932

## 25 RESUMO

26 O cacau é o fruto da árvore *Theobroma cacao* L., nativa da região tropical das Américas. Durante o  
27 processamento do cacau, subprodutos até então subexplorados e não caracterizados são obtidos.  
28 Desta forma, o objetivo desse estudo foi caracterizar o resíduo em pó oriundo do processamento  
29 (torrefação e descascamento) da amêndoa de cacau para viabilizar sua utilização na indústria de  
30 alimentos. Foram realizadas análises de composição centesimal, físico-químicas como  
31 determinação de pH e atividade de água, perfil de ácidos graxos e compostos voláteis por CG-DIC,  
32 composição de aminoácidos e minerais individuais, determinação de compostos fenólicos e  
33 metilxantinas por CLAE UV-Vis, ensaio de compostos bioativos e atividade antioxidante (DPPH,  
34 FRAP e ABTS) e avaliação térmica. O resíduo apresentou um conteúdo de 14,3% de proteína total  
35 e 29% de lipídios totais com um teor de ácidos graxos saturados (61%) e ácidos graxos insaturados  
36 (38%). Adicionalmente, resultados significativos foram observados no ensaio de eliminação do  
37 radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) (34,50  $\mu$ M trolox/g), bem como na caracterização  
38 térmica. A partir dos dados obtidos, o resíduo em pó oriundo do processamento da amêndoa de  
39 cacau exhibe atributos promissores para ser empregado como ingrediente e/ou suplemento em  
40 produtos alimentícios.

41

42 **Palavras-chave:** *Propriedades nutricionais. Aminoácidos essenciais. Metilxantinas. Ingrediente*  
43 *funcional*

44

## 45 1 INTRODUÇÃO

46 O cacau é o fruto da árvore tropical *Theobroma cacao* L. e os tipos Criollo, Forastero e Trinitario,  
47 cultivados no Centro-Oeste da África, América do Sul e Ásia, são os que mais se destacam para a  
48 produção de chocolate (BERTAZZO et al., 2011). A produção mundial de cacau está estimada em  
49 4,59 milhões de toneladas para 2017/2018. Em 2016, os oito maiores países produtores de cacau



50 foram Costa do Marfim, Gana, Indonésia, Nigéria, Equador, Camarões, Brasil e Malásia,  
51 respectivamente. Estes países juntos produziram cerca de 4,23 milhões de toneladas, o que  
52 representou mais do que 95% de toda a produção mundial (CAMPOS-VEGA; NIETO-  
53 FIGUEROA; OOMAH, 2018). Desta maneira, considerando o volume de produção, quantidades de  
54 resíduos também foram geradas pela indústria de cacau, como a testa do grão de cacau, sendo  
55 estimada em aproximadamente 700 mil toneladas/ano (INTERNATIONAL COCOA  
56 ORGANIZATION, 2016).

57 Atualmente, as pesquisas que visam à produção de alimentos sustentáveis têm recebido  
58 grande visibilidade por agências de fomento, regulatórias e empresas, pois se estima que ainda 1/4  
59 de toda a oferta de alimentos gerada mundialmente é desperdiçada (GRILLO et al., 2018;  
60 REDCORN, FATEMI, ENGELBERTH, 2018). Tem sido constatado um aumento crescente na  
61 utilização dos recursos naturais e geração de resíduos líquidos e sólidos produzidos pela indústria de  
62 alimentos, o que tem favorecido problemas ambientais; no entanto, uma série de estratégias têm  
63 sido apresentadas para minimizar o desperdício e a geração de resíduos a partir do processamento  
64 de alimentos. Entre estes, o controle dos processos de maturação da matéria-prima e a eficiência na  
65 preservação, distribuição e a comercialização já são bem explorados. Recentemente, o emprego de  
66 resíduos para produção de biocombustíveis/biopolímeros, fixação de carbono pela compostagem e,  
67 particularmente, a recuperação de nutrientes, compostos bioativos e nutracêuticos têm sido  
68 alternativas extensivamente estudadas (GIROTTO, ALIBARDI, COSSU, 2015; KUMAR et al.  
69 2017; REDCORN, FATEMI, ENGELBERTH, 2018).

70 Os compostos bioativos naturais têm recebido uma atenção especial devido aos seus efeitos  
71 observados na prevenção e tratamento de diversas doenças humanas. Por isso, alguns estudos têm  
72 explorado formas alternativas para a extração, concentração e/ou recuperação de muitos  
73 componentes químicos de interesse comercial que podem promover a saúde ou a redução do risco  
74 de doenças (KUMAR et al., 2017). Neste sentido, alguns resíduos de alimentos, tais como cascas

75 de frutas da produção de sucos, compotas, doces e geleias (ELKHATIM; ELAGIB; HASSAN,  
76 2018), cascas, talos e sementes do processamento de tomate, uva, maçã, manga, goiaba e cacau  
77 (HERALDY et al., 2018; WENZEL et al., 2015) têm sido bastante explorados.

78 Os resíduos do cacau (casca da vagem e testa do grão de cacau) têm sido considerados como  
79 uma fonte viável para a produção de energia renovável (ACOSTA et al., 2018) e para recuperação  
80 de compostos bioativos (CAMPOS-VEJA, NIETO-FIGUEROA, OOMAH, 2018; GRILLO et al.,  
81 2018; OKIYAMA, NAVARRO, RODRIGUES, 2017). Alguns autores sugerem que os resíduos de  
82 cacau poderiam ser utilizados como ingredientes na elaboração de produtos ou em suplementos de  
83 alimentos, devido às suas propriedades nutricionais favoráveis, especialmente relacionadas à fibra  
84 dietética e como fonte de compostos considerados antioxidantes naturais (polifenóis) e estimulantes  
85 (metilxantinas) que incluem catequina, epicatequina, teobromina e cafeína (CAMPOS-VEJA,  
86 NIETO-FIGUEROA, OOMAH, 2018; LU et al., 2018; OKIYAMA, NAVARRO, RODRIGUES,  
87 2017).

88 Notadamente, o processamento da amêndoa de cacau (torrefação e descascamento) para a  
89 produção de chocolate gera um resíduo constituído de uma mistura da testa/nibs pouco explorado,  
90 mas considerado rico em fibras e substâncias bioativas (GRILLO et al., 2018). Assim, este estudo  
91 apresenta características físico-químicas, nutricionais e de atividade antioxidante do resíduo  
92 produzido a partir do processamento da amêndoa de cacau (*Theobroma cacao* L.), que comprovam  
93 a presença de propriedades favoráveis para o aproveitamento como ingrediente de produtos e/ou  
94 suplementos de alimentos com apelo funcional.

95

## 96 **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### 97 **2.1 Material e reagentes químicos**

98 O resíduo em pó (testa/nibs) oriundo do processamento (torrefação e descascamento) da amêndoa  
99 de cacau para a produção de chocolate; a amêndoa integral; a testa individualmente (parte da

100 amêndoa que é o envoltório dos cotilédones); e o nibs individualmente (cotilédone - parte da  
101 amêndoa utilizada para fabricação dos produtos) (**Figura 2.2S**) foram cedidos pela Empresa  
102 AMMA<sup>®</sup> Chocolate (Salvador, BA, Brasil). Todos os reagentes utilizados foram obtidos a partir da  
103 empresa Sigma-Aldrich<sup>®</sup> (St. Louis, Missouri, EUA), quando não houver especificação.

104

## 105 **2.2 Obtenção da farinha integral e desengordurada**

106 O resíduo, a amêndoa, a testa e o nibs foram triturados em moedor de grãos manual. Depois foram  
107 desengordurados utilizando n-hexano (1:8 m/v), sob agitação constante por 6 h em temperatura  
108 ambiente (25 °C). Este processo foi repetido nas mesmas condições. Depois, o material foi filtrado,  
109 deixado em estufa com circulação de ar (55 °C/6 h) e pulverizado (32 mesh). As farinhas integrais e  
110 desengorduradas foram acondicionadas em plásticos de poliestireno sob temperatura de refrigeração  
111 (5-8 °C) até a realização das análises subsequentes, que quando não houver especificação foram  
112 realizadas com a farinha integral.

113

## 114 **2.3 Análise térmica**

115 As curvas termogravimétricas (TG/DTG) foram obtidas utilizando um sistema de análise térmica  
116 Pyris 1 TGA (PerkinElmer<sup>®</sup>, Massachusetts, USA), de acordo com a metodologia descrita por  
117 Micić et al., (2015), com algumas adaptações. Aproximadamente 5 mg de amostra foi aquecida de  
118 25 a 900 °C, a uma taxa de 15 °C/minuto, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 45 mL/minuto.

119

## 120 **2.4 Parâmetros físico-químicos e colorimetria**

121 A determinação de substâncias voláteis por secagem a 105 °C, o potencial de hidrogênio (PHS-3D,  
122 San-Xin Instrumentation<sup>®</sup>, Shanghai, China), atividade de água (AquaLab LITE<sup>®</sup> Decagon Devices,  
123 Washington, USA) e acidez total titulável (expresso em mL de NaOH 0,1 mol/L) foram realizadas  
124 de acordo com as metodologias descritas pela AOAC (2000). Os parâmetros de cor foram

125 determinados utilizando o colorímetro CR-5 (Konica Minolta<sup>®</sup>, Bench-top, Tokyo, Japan), de  
126 acordo com as especificações do fabricante. Os resultados foram expressos de acordo a  
127 cromaticidade do espaço em: L\* (luminosidade), a\* (coordenada vermelho/verde), b\* (coordenada  
128 amarelo/azul), C\* (saturação) e h\* (ângulo de tonalidade).

129

## 130 **2.5 Compostos voláteis**

131 A determinação de compostos voláteis foi realizada de acordo com metodologia descrita por  
132 Zyzelewicz et al. (2018), com algumas adaptações, utilizando um injetor Head Space (TurboMatrix  
133 HS 16, PerkinElmer<sup>®</sup>, Massachusetts, USA) acoplado a um cromatógrafo gasoso com detector de  
134 espectrometria de massas (CG-EM) (Clarus 500 MS, PerkinElmer<sup>®</sup>, Massachusetts, USA). Foram  
135 utilizados os seguintes na análise: O Head Space foi operado com tempo de extração de 30 minutos  
136 a 140 °C e agulha e linha de transferência a 150 °C e 170 °C respectivamente. O tempo de  
137 pressurização foi de 2 min., e o tempo de injeção de 1 min. A injeção em CG-EM foi em modo  
138 splitless, utilizando uma câmara de vaporização com um diâmetro interno de 2 mm, e temperatura  
139 de injeção de 180 °C. A separação foi em coluna Elite-Wax (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) com uma  
140 temperatura inicial de 45 °C por 10 min, aumentando 5 °C/min até 60 °C, novo aumento a 2°C/min  
141 até 100 °C, 10 °C/min até 180 °C por 9 min, totalizando 60 min. O gás de arraste foi o hélio a 1  
142 mL/min. A fragmentação de moléculas no espectrômetro de massas foi obtida por ionização por  
143 impacto de elétrons (EI) com energia de 70 eV. A identificação dos picos dos produtos voláteis das  
144 amostras foi realizada por comparação dos seus espectros de massa com os espectros da base de  
145 dados referência do National Institute of Standards and Technology (NIST) e a quantificação  
146 expressa como áreas totais de cada pico.

147

148

149

## 150 **2.6 Composição centesimal**

151 Na farinha integral e desengordurada do resíduo foram realizadas quantificações de cinzas totais por  
152 incineração da amostra a 550 °C, proteína total pelo método de Kjeldahl, utilizando o valor 6,25  
153 como fator de conversão de nitrogênio, fibra bruta pela digestão ácida (1,25% ácido sulfúrico) e  
154 alcalina (1,25% hidróxido de sódio), e carboidratos totais (por diferença) de acordo com as  
155 metodologias descritas pela AOAC (2000). Os lipídios totais foram quantificados empregando-se o  
156 método de Bligh e Dyer (1959).

157

## 158 **2.7 Análise individual de minerais**

159 A quantificação de cálcio, potássio, magnésio, sódio, ferro, selênio, cobre, manganês, zinco e  
160 fósforo foram realizadas de acordo como proposto por Torres-Moreno et al. (2015). As amostras  
161 (0,4 g) foram digeridas em forno micro-ondas (Provecto Analítica<sup>®</sup>, Jundiaí, Brasil), com 3 mL de  
162 ácido nítrico (70%) e 1 mL de peróxido de hidrogênio, em frascos reatores para digestão ácida, com  
163 o seguinte procedimento: 1° (8 min/200 W), 2° (8 min/300 W), 3° (16 min/ 600 W), 4° (16 min/  
164 660 W), 5° (0 min/0 W). Em seguida, a análise foi realizada por Espectrômetro de Emissão ótica  
165 com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES 720 series, Agilent Technologies<sup>®</sup>, Califórnia,  
166 USA). Um controle negativo (branco de reagente) e folha de maçã (NIST 1515, Gaithersburg,  
167 EUA) foram utilizados como material de referência certificado. Os resultados das concentrações de  
168 cada elemento foram expressos em mg por 100 g de amostra.

169

## 170 **2.8 Composição de aminoácidos**

171 A farinha desengordurada (1 g) foi submetida à hidrólise ácida com 1 mL de HCl (6 mol/L),  
172 contendo 80 µL de solução de fenol (5%) por 72 h a 110 °C sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Depois, o material  
173 foi seco e solubilizado em 500 µL de solução de citrato de sódio (0,2 mol/L, pH 2,2). A  
174 determinação dos aminoácidos foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência, conforme

175 Nakaie et al. (2011), utilizando um cromatógrafo (Shimadzu® VP, Kyoto, Japan), com uma coluna  
176 Shim-Pack Amino-NA (4,6 x 100 mm) de troca iônica, fluxo 0,4 mL/minutos em temperatura de 60  
177 °C. Para a funcionalização (pós-coluna) foi utilizado o ortoftalaldeído (OPA) e a detecção por  
178 fluorescência em  $\lambda$  de excitação de 350 nm e de emissão em 450 nm. A identificação dos  
179 aminoácidos foi realizada por comparação com os tempos de retenção dos picos do padrão de  
180 aminoácidos (AAS18, SigmaAldrich®, St Louis, MO, USA) e a quantificação através da relação das  
181 áreas dos picos com o fator de resposta obtido do padrão. Os resultados foram expressos em  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$   
182 amostra.

183

## 184 **2.9 Composição em ácidos graxos**

185 A composição de ácidos graxos dos lipídios totais do resíduo e da amêndoa de cacau foi realizada  
186 após a esterificação dos ácidos graxos (JOSEPH; ACKMAN, 1992). Uma alíquota dos lipídios  
187 totais foi submetida à reação de saponificação com NaOH em metanol (0,5 N), seguida de  
188 metilação com catalisador BF<sub>3</sub> (12% em metanol) e extração com isooctano. Os ésteres metílicos  
189 de ácidos graxos foram separados por cromatografia gasosa (CG) com detector de ionização de  
190 chama (DIC) e coluna capilar de sílica fundida ELITE-WAX (30 m × 0,32 mm × 0,25  $\mu\text{m}$ ), de  
191 acordo com os seguintes parâmetros: temperatura do injetor 250 °C; temperatura do detector 280  
192 °C; temperatura da coluna programada a 150 °C por 16 minutos e aumentando 2 °C por minuto até  
193 180 °C; permanecendo nessa temperatura por 25 minutos e aumentando 5 °C até 210 °C; e  
194 permanecendo nessa temperatura por 25 minutos. Hélio foi utilizado como gás de arraste a 1,3  
195 mL/minuto. As injeções foram realizadas no modo split (1:50) com volume de 1  $\mu\text{L}$ . A  
196 identificação dos ácidos graxos foi realizada por comparação dos tempos de retenção dos picos das  
197 amostras com o tempo de retenção dos ésteres metílicos de ácidos graxos de padrão mix (189-19,  
198 Sigma, EUA). A quantificação foi realizada por método de padrão interno e externo.

199

## 200 **2.10 Fenólicos totais, flavonoides totais e atividade antioxidante**

201 Alíquotas (0,1 g) das amostras desengorduradas foram homogeneizadas com 10 mL da solução  
202 extratora (70:29,5:0,5 v/v/v, acetona/água destilada/ácido acético) e submetidas agitação vigorosa  
203 por 5 min. Depois, o extrato foi centrifugado (3700 rpm/25°C/15 min.), o sobrenadante recolhido,  
204 filtrado (0,45 µm) e utilizado para a quantificação de fenólicos totais, flavonoides totais, e nos  
205 ensaios de atividade antioxidante de capacidade de redução do íon férrico (FRAP), eliminação do  
206 radical ABTS (2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolino-6-sulfônico) e eliminação do radical DPPH (2,2-  
207 difenil-1-picrilhidrazil).

208

### 209 **2.10.1 Fenólicos totais**

210 A quantificação de fenólicos totais foi realizada empregando-se a metodologia reportada por  
211 Singleton, Orthofer e Lamuela-Raventós (1999), utilizando o reagente Folin-Ciocalteu. Alíquota  
212 (30 µl) do extrato foi adicionado 2,5 mL do reagente de Folin-Ciocalteu 10%, após 5 minutos,  
213 depois adicionado 2 mL de carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) a 7,5%. Após 2 horas de repouso ao  
214 abrigo da luz e temperatura ambiente foi realizada a leitura em 760 nm, utilizando um  
215 espectrofotômetro UV/Vis (LAMBDA 35, PerkinElmer<sup>®</sup>, Massachusetts, USA). A catequina  
216 (SigmaAldrich<sup>®</sup> Co., St. Louis, USA) foi utilizada para a curva padrão ( $y = 2,3609.x + 0,0418$ ,  $R^2 =$   
217  $0,9916$ ). Os resultados foram expressos em mg de equivalente de catequina por grama de amostra  
218 (mg EC/g amostra).

219

### 220 **2.10.2 Flavonoides totais**

221 A quantificação de flavonoides totais foi realizada empregando-se a metodologia reportada por  
222 Gültekin-Ozguven, Berktaş e Ozçelik (2016). Alíquota (100 µl) do extrato foi adicionado 2,25 mL  
223 de água deionizada e 0,15 mL de nitrito de sódio (NaNO<sub>2</sub>) a 5%. Depois, foi adicionado 0,3 mL de  
224 cloreto de alumínio (AlCl<sub>3</sub>) a 10%, 1,0 mL de hidróxido de sódio (NaOH 1 mol/L), mantido sob

225 agitação vigorosa por 5 segundos e a leitura realizada em 510 nm (LAMBDA 35, PerkinElmer<sup>®</sup>,  
226 Massachusetts, USA). A curva padrão utilizada foi a mesma para a quantificação de fenólicos  
227 totais, portanto, os resultados foram expressos em mg de equivalente de catequina por grama de  
228 amostra (mg EC/g amostra).

229

### 230 **2.10.3 Ensaio de eliminação do radical DPPH**

231 O ensaio de eliminação do radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) foi realizado de acordo como  
232 proposto por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995). Diferentes diluições do extrato foram  
233 preparados e adicionados a 3,9 mL do radical DPPH (0,06 mM). Após 30 minutos em repouso e ao  
234 abrigo da luz, foi realizada a leitura no comprimento de onda a 515 nm em espectrofotômetro  
235 UV/Vis (LAMBDA 35, PerkinElmer<sup>®</sup>, Massachusetts, USA). A porcentagem de inibição foi  
236 calculada a partir dos valores da absorbância do extrato com a curva ( $y = -0,0003x + 0,7049$ ,  $R^2 =$   
237  $0,9934$ ) obtida com o Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico). Os resultados  
238 foram expressos em  $\mu\text{M}$  de trolox por grama de amostra ( $\mu\text{M}$  Trolox/g).

239

### 240 **2.10.4 Ensaio de capacidade de redução do íon férrico (FRAP)**

241 O ensaio de FRAP foi realizado de acordo como proposto por Benzie e Strain (1996), utilizando-se  
242 o reagente constituído TPTZ (2,4,6-Tris(2-piridil)-s-triazina) (10 mM) em tampão acetato (0,3  
243 M/pH 3,6) contendo cloreto férrico (20 mM). Diferentes diluições do extrato foram preparados e  
244 adicionados a 2,7 mL do reagente FRAP e a reação foi mantida em repouso (37 °C por 30 minutos).  
245 Depois, foi realizada a leitura no comprimento de onda a 595 nm em espectrofotômetro UV/Vis  
246 (LAMBDA 35, PerkinElmer<sup>®</sup>, Massachusetts, USA). Uma curva padrão ( $y = 0,0008x + 0,156$ ,  $R^2 =$   
247  $0,9987$ ) de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) em diferentes concentrações (500  $\mu\text{M}$  a 2000  $\mu\text{M}$ ) foi preparada  
248 e utilizada. Os resultados foram expressos em  $\mu\text{M}$  de sulfato ferroso por grama de amostra ( $\mu\text{M}$   
249  $\text{FeSO}_4/\text{g}$ ).



250

### 251 **2.10.5 Ensaio de eliminação do radical ABTS**

252 O ensaio de eliminação do radical radical ABTS (2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolino-6-sulfônico)  
253 foi realizado de acordo como proposto por Re et al. (1999), utilizando-se o reagente constituído de  
254 ABTS (7 mM) contendo persulfato de potássio (140 mM). Diferentes diluições do extrato foram  
255 preparados e adicionados a 3,0 mL do reagente ABTS e a reação foi mantida em repouso  
256 (temperatura ambiente por 10 minutos). Depois, foi realizada a leitura no comprimento de onda a  
257 734 nm em espectrofotômetro UV/Vis (LAMBDA 35, PerkinElmer®, Massachusetts, USA). Uma  
258 curva padrão ( $y = -0,0003x + 0,7049$ ,  $R^2 = 0,9934$ ) de trolox em diferentes concentrações (100 a  
259 2000  $\mu\text{M}$ ) foi preparada e utilizada. Os resultados foram expressos em  $\mu\text{M}$  de trolox por grama de  
260 amostra ( $\mu\text{M}$  Trolox/g).

261

### 262 **2.11 Compostos fenólicos e metilxantinas majoritários**

263 O extrato foi obtido pela homogeneização da amostra desengordurada (0,1 g) em 10 mL de solução  
264 metanólica (70%), mantido sob agitação vigorosa (temperatura ambiente por 5 min.), centrifugado  
265 (3500 rpm/25 °C/10 min.), recolhido e filtrados (0,22  $\mu\text{m}$ ). Posteriormente, 10  $\mu\text{L}$  de amostra foi  
266 analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (Flexar, PerkinElmer®, Massachusetts, USA)  
267 em coluna de fase reversa (C18 x 0,45 x 25 cm), acoplado com detector UV/VIS, ), como proposto  
268 por Deus et al. (2018) com algumas adaptações. O gradiente utilizado foi de 7 minutos em 100% de  
269 A, 33 minnutos para atingir 30% de A, e 10 minutos para retornar a condição inicial. O sistema de  
270 solvente utilizado foi A (1% de ácido fosfórico em água ultrapura) e B (metanol), com fluxo de 0,6  
271 mL/minuto, temperatura de 30 °C e detecção em 280 nm. As curvas de calibração dos padrões  
272 foram analisadas em triplicata a partir de 8 concentrações diferentes, como seguem as equações:  
273 ácido gálico ( $y = 122321x + 1289,2$ ,  $R^2 = 0,9994$ ), catequina ( $y = 69442x + 2042,6$ ,  $R^2 = 0,9999$ ),

274 epicatequina ( $y = 39792x + 6635,4$ ,  $R^2 = 0,9994$ ), teobromina ( $y = 124728x + 227314$ ,  $R^2 = 0,9990$ )  
275 e cafeína ( $y = 147749x + 63591$ ,  $R^2 = 0,9998$ ).

276

## 277 **2.12 Análise estatística**

278 Os dados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) unidirecional (one-way) e as  
279 diferenças entre médias foram avaliadas pelo teste de Tukey, utilizando o software SigmaStati<sup>®</sup> 3,5.

280 O nível de significância foi considerado quando  $P < 0,05$ . Todos os resultados foram apresentados  
281 como média  $\pm$  desvio padrão de três análises independentes.

282

## 283 **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### 284 **3.1 Características físico-químicas do resíduo**

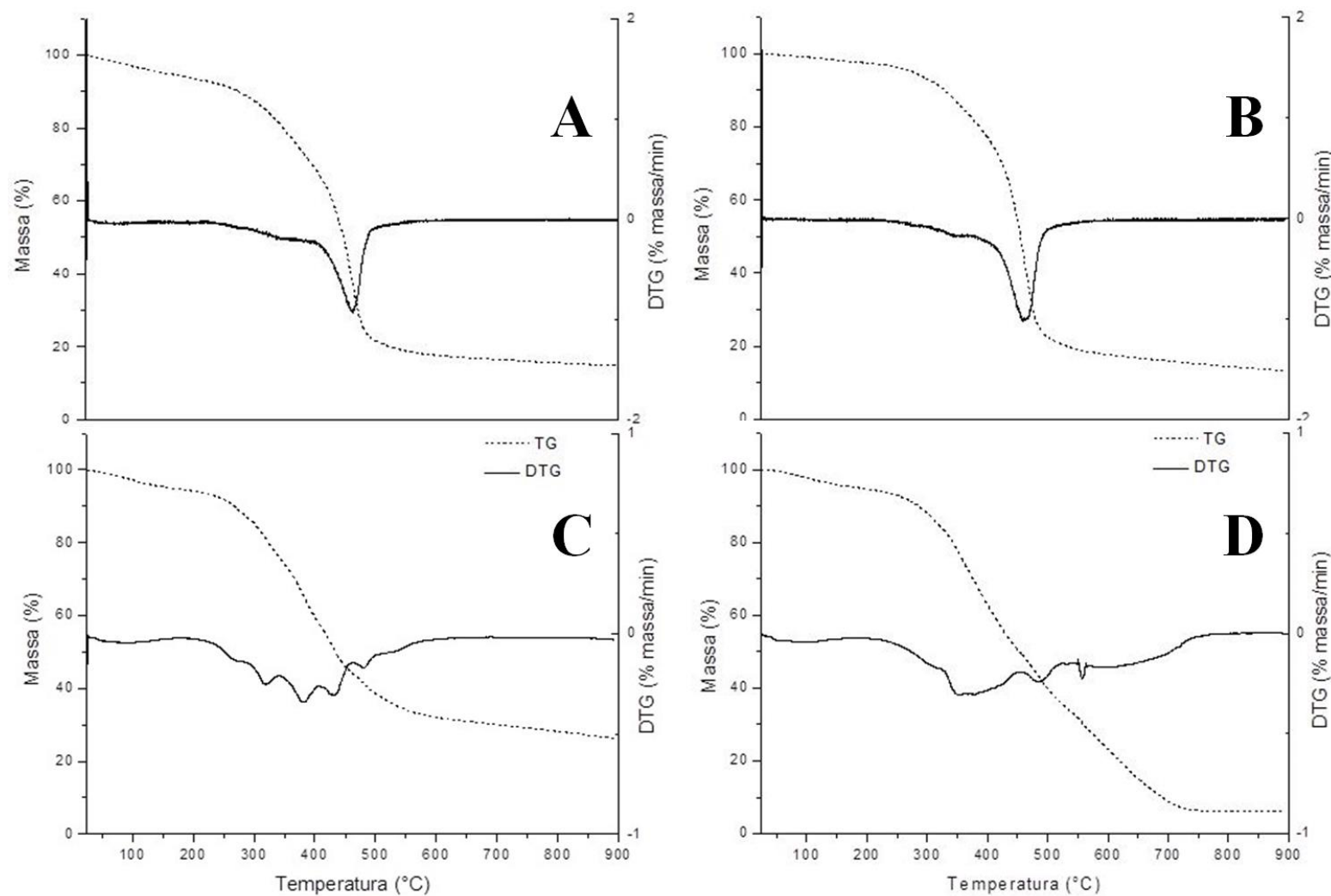
285 Os resultados das curvas termogravimétricas do resíduo gerado do processamento da  
286 amêndoa de cacau, em comparação com outros elementos estão apresentados na **Figura 2.1**. A  
287 análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a caracterização térmica das farinhas integrais  
288 entre 25 a 900 °C, pois através do intervalo de caracterização de uma substância submetida a  
289 aquecimento, é possível monitorar até qual condição de temperatura a sua composição permanece  
290 inalterada.

291 A caracterização térmica foi determinada a partir da temperatura do início de degradação da  
292 amostra. Inicialmente, houve um leve decréscimo na perda de massa em aproximadamente 100 °C,  
293 de 2,37% para o resíduo e 3,01% para a amêndoa, em função da desidratação. Contudo, a  
294 temperatura do início da degradação mais significativa para ambas as amostras foi semelhante, no  
295 resíduo (284 °C) e na amêndoa (261 °C). No estágio entre 180 e 380 °C, a perda de massa com a  
296 eliminação dos componentes voláteis pode ser atribuída a degradação de hemicelulose e celulose  
297 (ADJIN-TETTEH et al., 2018). No resíduo verificou-se a temperatura máxima do primeiro pico de  
298 degradação e a sua perda de massa (347 °C e 22%), e a temperatura máxima do segundo pico de

299 degradação e a sua perda de massa (483 °C e 57%), semelhante a observada na amêndoa, que  
300 apresentou a temperatura máxima do pico de degradação e a sua perda de massa (464 °C e 63%).  
301 Entre 400 e 600 °C ocorre a etapa da oxidação do carbono fixo, com a porção final composta de  
302 elementos inorgânicos (ADJIN-TETTEH et al., 2018), a temperatura e a perda de massa (%),  
303 respectivamente, do final da degradação foi obtida no resíduo (722 °C e 93%) e na amêndoa (480  
304 °C e 75%). Sendo portanto, observado perfil semelhante para as amostras.

305  
306

**Figura 2.1** – Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) do resíduo integral gerado do processamento da amêndoa de cacau, em comparação com outros elementos



307

308

*A, Amêndoa. B, Nibs. C, Testa. D, Resíduo de processamento da amêndoa de cacau.*

309 Os eventos de degradação são caracterizados por desidratação e degradação das matérias  
 310 orgânicas, primeiramente, ácidos graxos insaturados, proteínas e polissacarídeos e depois a  
 311 degradação dos ácidos graxos saturados e outras substâncias formadas durante a polimerização dos  
 312 produtos de degradação anteriores da amostra, como analisado por Micić et al. (2015) para farinhas  
 313 de semente de framboesa e amora-preta.

314 Na **Tabela 2.1** estão apresentados os resultados dos parâmetros físico-químicos das farinhas  
 315 integrais do resíduo e da amêndoa de cacau. Os valores de substâncias voláteis a 105 °C (umidade)  
 316 para o resíduo, amêndoa, nibs e testa foram 3,98; 6,53; 1,34 e 4,15, respectivamente, encontrando-  
 317 se semelhantes aos reportados por Djikeng et al. (2018) em amêndoas submetidas a diferentes  
 318 métodos e tempos de torrefação que variaram entre 3,98 a 6,40%, sendo o teor no resíduo inferior  
 319 ao na amêndoa. Fator este importante, pois a redução da umidade contribui para o longo prazo de  
 320 validade de produtos, como o cacau em pó, através da diminuição da atividade de água e inibição de  
 321 reações químicas e biológicas que podem limitar a qualidade dos alimentos (DJIKENG et al.,  
 322 2018).

323

324 **Tabela 2.1** – Comparação dos parâmetros físico-químicos de resíduo integral gerado do  
 325 processamento da amêndoa de cacau com outros elementos

Parâmetros*	Amêndoa	Nibs	Testa	Resíduo
Substâncias voláteis (g/100 g)	6,53 ± 0,10 <sup>a</sup>	1,34 ± 0,05 <sup>c</sup>	4,15 ± 0,08 <sup>b</sup>	3,98 ± 0,09 <sup>b</sup>
Atividade de água (Aw)	0,39 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,10 ± 0,01 <sup>c</sup>	0,13 ± 0,01 <sup>c</sup>	0,18 ± 0,01 <sup>b</sup>
pH	4,80 ± 0,01 <sup>a</sup>	4,50 ± 0,01 <sup>b</sup>	4,76 ± 0,05 <sup>a</sup>	4,80 ± 0,01 <sup>a</sup>
Acidez titulável (%)	14,07 ± 0,49 <sup>b</sup>	13,42 ± 0,59 <sup>b</sup>	38,84 ± 0,87 <sup>a</sup>	35,53 ± 0,46 <sup>a</sup>

326 \*Resultados expressos em média ± desvio padrão de três análises independentes. Diferentes letras na mesma  
 327 linha indicam diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ( $P < 0,05$ ).

328

329 A atividade de água diferiu significativamente entre a amêndoa (0,39) e o resíduo (0,18) e  
330 valores inferiores foram observados para o nibs (0,10) e a testa (0,13). No estudo de Copetti et al.  
331 (2011), analisando grãos de cacau ao longo do estágio de processamento primário, foi verificado um  
332 decréscimo na atividade de água, obtendo-se na fermentação uma média de 0,99 (0,98 - 0,99) e nas  
333 diferentes etapas do processamento industrial uma média de 0,42 (0,18 a 0,63), o que corrobora a  
334 diferença observada entre as etapas de processamento no presente trabalho. Já Quiroz-Reyes e  
335 Fogliano (2018) observaram valores de atividade de água superiores para as amêndoas das  
336 variedades Forastero (0,52) e Criollo (0,46) produzidas no México, o que pode ser explicado pelas  
337 diferenças de origem dos cacauzeiros, bem como os tipos de clima, solo, vegetação e cultivo.

338 Os resultados de pH foram iguais para ambas as amostras (4,8), não apresentando diferença  
339 significativa, exceto para o nibs (4,5). Brito et al. (2017) verificaram um decréscimo no pH dos  
340 grãos de cacau de 6,56 no início do processo para 4,98 no sexto dia de fermentação, sendo este  
341 valor muito próximo ao encontrado nas amêndoas fermentadas do presente trabalho; é na etapa de  
342 fermentação que a atividade de alguns micro-organismos encontrados naturalmente nos grãos de  
343 cacau leva a uma série de reações bioquímicas essenciais para o desenvolvimento do sabor de  
344 chocolate, tais como o abaixamento do pH (BRITO et al., 2017).

345 Na análise de acidez titulável os resultados foram similares para o resíduo (35,53 mL de  
346 NaOH 0,1 M) e a testa (38,84 mL de NaOH 0,1 M) e para o nibs (13,42 mL de NaOH 0,1 M) e a  
347 amêndoa (14,07 mL de NaOH 0,1 M), cujo valor foi semelhante ao encontrado por Brito et al.  
348 (2017) (13,78 mEq NaOH/100 g) no sétimo dia de fermentação e Żyżelewicz et al. (2018) (13,70  
349 mL de NaOH 1 M/100g). Portanto, houve diferença significativa entre o resíduo e a amêndoa. Esses  
350 altos valores do parâmetro acidez podem ser vistos como um atributo desejado para a indústria de  
351 processamento, devido, em meio ácido ocorrer a redução da deterioração causada pelos  
352 microrganismos (MILANEZ et al., 2018).

353 Conforme apresentado na **Tabela 2.2**, a determinação de cor mostrou diferenças  
 354 significativas entre as farinhas integrais apenas para os parâmetros L\* e h\* quando comparado o  
 355 resíduo à amêndoa. Os resultados dos espaços de cor obtidos foram: para o resíduo L\* (32,00), a\*  
 356 (11,71), b\* (16,48), C\* (19,86), h\* (53,84); para a amêndoa L\* (39,57), a\* (11,22), b\* (14,00), C\*  
 357 (17,94), h\* (51,50). O L\* indica a luminosidade, enquanto o a\* e o b\* indicam as coordenadas  
 358 cromáticas, +a\* a direção do vermelho, -a\* a direção do verde, +b\* a direção do amarelo e -b\* a  
 359 direção do azul. O C\* indica o croma (saturação) sendo 0 o valor no centro, que aumenta conforme  
 360 a distância deste e o h\* um ângulo de tonalidade.

361

362 **Tabela 2.2** – Comparação dos parâmetros colorimétricos de resíduo integral gerado a partir do  
 363 processamento da amêndoa de cacau com outros elementos

Parâmetros*	Amêndoa	Nibs	Testa	Resíduo
L*	39,57 ± 0,65 <sup>a</sup>	32,89 ± 0,26 <sup>d</sup>	36,57 ± 0,98 <sup>c</sup>	32,00 ± 0,73 <sup>b</sup>
C*	17,94 ± 0,48 <sup>c</sup>	18,03 ± 0,60 <sup>bc</sup>	25,36 ± 0,80 <sup>a</sup>	19,86 ± 0,97 <sup>b</sup>
a*	11,22 ± 0,26 <sup>b</sup>	11,21 ± 0,55 <sup>b</sup>	13,71 ± 0,33 <sup>a</sup>	11,71 ± 0,42 <sup>b</sup>
b*	14,00 ± 0,41 <sup>c</sup>	13,88 ± 0,53 <sup>c</sup>	21,33 ± 0,74 <sup>a</sup>	16,48 ± 0,63 <sup>b</sup>
h*	51,50 ± 0,38 <sup>c</sup>	50,05 ± 0,56 <sup>d</sup>	57,49 ± 0,31 <sup>a</sup>	53,84 ± 0,52 <sup>b</sup>

364 \*Resultados expressos em média ± desvio padrão de três análises independentes. Diferentes letras na mesma  
 365 linha indicam diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ( $P < 0,05$ ).

366

367 Quiroz-Reyes e Fogliano (2018) encontraram para amêndoas de cacau Forastero analisadas  
 368 cruas e após torrefação a 150°C, respectivamente, valores de L\* (55,3 e 46,3) b\* (12,6 e 24,3). Na  
 369 variedade Criollo obtiveram L\* (66,3 e 53,4) e b\* (22,6 e 29,0), observando a partir da torrefação o  
 370 aumento da intensidade da cor marrom (diminuição em L\* e aumento do valor b\*) devido à  
 371 formação de melanoidinas (polímero heterogêneo de alto peso molecular), e para o a\* nas

372 amêndoas torradas (11,5 e 12,2) os valores são similares ao encontrados neste estudo. Assim como,  
373 semelhante ao resíduo, o L\* (31,59) verificado por Żyżelewicz et al. (2018) para chocolates feitos  
374 com 100% do licor de cacau de amêndoas não torradas (cruas) e o L\* (31,59) por Żyżelewicz et al.  
375 (2014a) para amêndoas de cacau torradas à 150 °C. Ambos os resultados de h\* encontram-se no  
376 eixo +a\* (vermelho) e no resíduo em comparação com a amêndoa ocorreu aumento de b\* e  
377 diminuição de L\*, mostrando uma intensificação da cor marrom no resíduo.

378 Os resultados dos compostos voláteis presentes no resíduo gerado do processamento da  
379 amêndoa de cacau com outros elementos estão apresentados na **Tabela 2.3**.

380 A composição dos compostos orgânicos voláteis das amêndoas de cacau é influenciada pelo  
381 genótipo e origem dos grãos, pela condição agroclimática de crescimento, pela fermentação,  
382 secagem, armazenamento pós-colheita e as etapas de fabricação como torrefação, resultando em um  
383 sabor característico sobre o produto final, sendo possível encontrar mesmo após tratamentos  
384 térmicos, compostos desenvolvidos antes e depois da fermentação dos grãos de cacau (ACIERNO  
385 et al., 2016; DURME, INGELS, DE WINNE, 2016; RAMOS et al., 2014).

386 Os compostos voláteis apresentaram diferença significativa entre as amostras, sendo  
387 encontrados um total de oito compostos para o resíduo e a amêndoa, sete na testa e dez no nibs. No  
388 resíduo foram identificados dois aldeídos voláteis, um álcool e cinco ácidos; na amêndoa, um  
389 aldeído volátil, um aldeído semi-volátil, duas cetonas e quatro ácidos; na testa, um aldeído volátil,  
390 um álcool e cinco ácidos; no nibs, dois ésteres, três álcoois, uma cetona e quatro ácidos. Já no  
391 resíduo, os compostos majoritários foram um aldeído volátil: 3-metilbutanal, um composto  
392 aromático crucial que contribui para a intensidade do aroma de chocolate, sendo descrito como odor  
393 do malte e do chocolate (DURME, INGELS, DE WINNE, 2016; RODRIGUEZ-CAMPOS et al.,  
394 2012) e um ácido: ácido acético. Essa elevada concentração também foi perceptível no valor de  
395 acidez total; para a amêndoa foram dois ácidos: ácido 2-metilpropanoico e ácido 3-metilbutanoico.



396 A presença de álcoois é geralmente desejada para obter produtos de cacau com notas florais  
397 e doces (RAMOS et al., 2014; RODRIGUEZ-CAMPOS et al., 2012), por exemplo, 2-  
398 furanometanol encontrado no resíduo.

399

400 **Tabela 2.3** – Comparação dos compostos voláteis presentes no resíduo integral gerado do processamento da amêndoa de cacau com outros elementos

Compostos*	Amêndoa	Nibs	Testa	Resíduo
<i>Aldeídos voláteis</i>				
3-metilbutanal	n.d.	n.d.	5587791872,0 <sup>a</sup>	4161002327,0 <sup>b</sup>
Dissulfeto de dimetila	93414459,4 <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	76630324,0 <sup>b</sup>
<i>Aldeídos semi-voláteis</i>				
Benzeneacetaldeído	139076988,2	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Ésteres</i>				
3-Metil-1-butanol acetato	n.d.	57023489,6	n.d.	n.d.
Ethanol, 2-nitro-,proprionate	n.d.	42481912,7	n.d.	n.d.
<i>Álcoois</i>				
3-Metil-1-butanol	n.d.	22635683,9	n.d.	n.d.
2,3-Butanediol	n.d.	79956925,2	n.d.	n.d.
2-furanometanol	n.d.	18919141,1 <sup>c</sup>	144740873,2 <sup>a</sup>	45867744,8 <sup>b</sup>
<i>Cetonas</i>				
1-hidroxi-2-propanona	103836529,2	n.d.	n.d.	n.d.
2-(hidroximetil) norbornadieno	66848223,5 <sup>a</sup>	34536854,8 <sup>b</sup>	n.d.	n.d.
<i>Ácidos</i>				
Ácido acético	n.d.	15394060152,0 <sup>b</sup>	16191455232,0 <sup>a</sup>	15332030464,0 <sup>b</sup>
Ácido propanoico	71798246,0 <sup>b</sup>	n.d.	109844084,0 <sup>a</sup>	79110240,6 <sup>c</sup>
Ácido 2-metilpropanoico	518376064,0 <sup>a</sup>	165090101,0 <sup>d</sup>	382976943,8 <sup>b</sup>	290039680,0 <sup>c</sup>
Butirolactona	28218360,0 <sup>b</sup>	20243607,0 <sup>c</sup>	57382281,39 <sup>a</sup>	55576745,8 <sup>a</sup>
Ácido 3-metilbutanoico	613174271,9 <sup>b</sup>	192903380,5 <sup>d</sup>	690298812,6 <sup>a</sup>	344556224,0 <sup>c</sup>

401 \*Resultados expressos em média de área do cromatograma de três análises independentes. Diferentes letras na mesma linha indicam diferença significativa entre as  
402 médias pelo teste de Tukey ( $P < 0,05$ ). n.d., não determinado.

403 O teor de álcoois é aumentado na fase de torrefação, além dos produtos da reação de  
404 Maillard - pirazinas e aldeídos, que são favoráveis pois conferem notas frutadas e florais ao produto  
405 final, como 3-metilbutanal - formado a partir dos precursores valina e açúcares redutores (TRAN et  
406 al., 2015) não detectado na amêndoa e identificado no resíduo; nesta etapa também ocorre o  
407 decréscimo no conteúdo do ácido 3-metilbutanoico - que apresenta odor semelhante a queijo azul  
408 desagradável, portanto a diminuição é ideal (TRAN et al., 2015), observado neste estudo na  
409 amêndoa em elevadas quantidades e no resíduo em menores valores (ASCRIZZI et al., 2017).

410 Compostos semelhantes aos encontrados no resíduo (ácido acético e ao ácido 3-  
411 metilbutanoico) foram reportados por Żyżelewicz et al. (2018) para chocolates feitos com 100% do  
412 licor de cacau de amêndoas torradas, que através da avaliação organoléptica receberam notas muito  
413 altas variando de 4,7 a 4,8 em uma escala de cinco pontos e foi observado que o conteúdo de 3-  
414 metilbutanal diminuiu gradualmente em chocolates com maior teor de licor de cacau de amêndoas  
415 cruas, não sendo detectado nos chocolates feitos com 100% do licor de cacau de amêndoas cruas,  
416 assim como no presente estudo, na amêndoa. Durante a fermentação com a quebra dos açúcares da  
417 polpa que envolve os grãos de cacau ocorre um aumento do nível de ácidos orgânicos como o ácido  
418 propanoico, ácido 2-metilpropanoico, ácido 3-metilbutanoico e ácido acético, importantes  
419 compostos aromáticos ativos no cacau (KONGOR et al., 2016; RODRIGUEZ-CAMPOS et al.,  
420 2012), sendo alguns desses encontrados na amêndoa e em maior quantidade o ácido 2-  
421 metilpropanoico e o ácido 3-metilbutanoico.

422

### 423 **3.2 Propriedades nutricionais**

424 Os resultados da composição centesimal das farinhas integrais e da farinha desengordurada do  
425 resíduo de cacau estão apresentados na **Tabela 2.4**. Para todos os componentes analisados houve  
426 diferença significativa entre as farinhas integrais, exceto na fibra bruta. O teor de resíduo mineral  
427 fixo (cinzas totais) encontrado na amêndoa (3,40%) foi inferior ao do resíduo (6,20%) e quanto ao

428 resíduo desengordurado (7,89%) houve ainda um teor mais elevado, similar ao observado no estudo  
 429 de Djikeng et al. (2018) que demonstrou o teor de cinzas dos grãos aumentado com a torrefação.  
 430 Valores equivalentes de cinzas (7,35 e 6,76%) para casca da amêndoa de cacau também foram  
 431 encontrados por Martínez et al. (2012) e Torres-Moreno et al. (2015), que relatam teor semelhante  
 432 ao da amêndoa neste estudo, para amostras de amêndoa de cacau (3,56%). Valores inferiores ao teor  
 433 obtido no resíduo do processamento da amêndoa de cacau foram observados por Valério et al.  
 434 (2015) no resíduo de semente de urucum (5,22%) e Ferreira et al. (2015) em farinha de resíduos de  
 435 frutas e vegetais (laranja, maracujá, melancia, alface, abobrinha, cenoura, espinafre, hortelã, inhame  
 436 e pepino) (4,93%).

437

438 **Tabela 2.4** – Composição centesimal e de minerais majoritários de resíduo integral e  
 439 desengordurado gerado do processamento da amêndoa de cacau

<b>Componentes (g/100 g)</b>	<b>Amêndoa</b>	<b>Resíduo</b>	<b>Resíduo desengordurado</b>
Proteína total	6,98 ± 0,04 <sup>c</sup>	9,73 ± 1,00 <sup>b</sup>	14,30 ± 3,84 <sup>a</sup>
Lipídios totais	44,87 ± 0,94 <sup>a</sup>	29,02 ± 0,79 <sup>b</sup>	6,62 ± 0,18 <sup>c</sup>
Cinzas totais	3,40 ± 0,07 <sup>c</sup>	6,20 ± 0,06 <sup>b</sup>	7,89 ± 0,14 <sup>a</sup>
<i>dos quais (mg/100 g):</i>			
<i>Cálcio (Ca)</i>	88,06 ± 1,24 <sup>c</sup>	136,4 ± 1,34 <sup>b</sup>	173,58 ± 1,71 <sup>a</sup>
<i>Potássio (K)</i>	1022,46 ± 8,94 <sup>c</sup>	1695,97 ± 8,27 <sup>b</sup>	2158,26 ± 10,52 <sup>a</sup>
<i>Magnésio (Mg)</i>	355,85 ± 1,78 <sup>c</sup>	666,53 ± 6,57 <sup>b</sup>	848,21 ± 8,36 <sup>a</sup>
<i>Sódio (Na)</i>	18,52 ± 2,61 <sup>a</sup>	14,66 ± 1,56 <sup>b</sup>	18,66 ± 1,99 <sup>a</sup>
<i>Ferro (Fe)</i>	3,22 ± 0,24 <sup>a</sup>	11,63 ± 0,15 <sup>b</sup>	14,80 ± 0,19 <sup>c</sup>
<i>Selênio (Se)</i>	LOD	LOD	LOD
<i>Cobre (Cu)</i>	18,52 ± 2,61 <sup>a</sup>	14,66 ± 1,56 <sup>b</sup>	18,66 ± 1,99 <sup>c</sup>
<i>Manganês (Mn)</i>	3,65 ± 0,65 <sup>a</sup>	6,27 ± 0,10 <sup>b</sup>	7,98 ± 0,13 <sup>c</sup>

Zinco (Zn)	4,44 ± 0,09 <sup>a</sup>	6,37 ± 0,09 <sup>b</sup>	8,11 ± 0,11 <sup>c</sup>
Fósforo (P)	485,45 ± 3,90 <sup>b</sup>	804,09 ± 4,83 <sup>b</sup>	1023,27 ± 6,15 <sup>c</sup>
Fibra bruta	16,49 ± 0,81 <sup>a</sup>	13,80 ± 0,67 <sup>b</sup>	17,84 ± 0,89 <sup>a</sup>
Carboidratos totais <sup>1</sup>	44,75 ± 0,20 <sup>c</sup>	55,05 ± 1,69 <sup>b</sup>	71,19 ± 2,70 <sup>a</sup>

440 \*Resultados expressos em média ± desvio padrão de três análises independentes. Diferentes letras na mesma  
 441 linha indicam diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). <sup>1</sup>Calculado pela  
 442 diferença da soma entre os demais componentes analisados, como reportado em material e métodos. LOD,  
 443 abaixo do limite de detecção.  
 444

445 O conteúdo de proteína total do resíduo (9,73%) foi superior ao da amêndoa (6,98%),  
 446 entretanto quanto ao resíduo desengordurado (14,30%) devido a concentração dos compostos houve  
 447 valor ainda superior, através da quantificação pelo método de Kjeldahl (AOAC, 2000) da proteína  
 448 total precipitada diretamente com TCA 20% - ácido utilizado para precipitação de macromoléculas,  
 449 como proteínas, devido a possibilidade de obtenção de um resultado superestimado.

450 A proteína total do resíduo desengordurado foi similar à reportada por Hu, Kim e Baik  
 451 (2016) (14,34%) para amêndoas de cacau não torradas. Valores semelhantes foram observados por  
 452 Torres-Moreno et al. (2015) (12,79 e 12,82%) que explicam a variação na composição das  
 453 amêndoas de cacau devido a suas diferentes origens geográficas, assim como Bertazzo et al. (2011)  
 454 (11,8 – 15,7%).

455 O valor de lipídios totais do resíduo (29,02%) foi inferior quando comparado à amêndoa  
 456 (44,87%), que apresentou teor superior ao encontrado por Djikeng et al. (2018) (38,16 - 41,23%) e  
 457 semelhante ao observado por Hu, Kim e Baik (2016) (45,63%) e Torres-Moreno et al. (2015)  
 458 (43,45%). Para o resíduo desengordurado (6,62%) o valor encontrado é justificado pelo processo de  
 459 extração dos lipídios.

460 Os teores de carboidratos totais encontrados no resíduo integral (51,06%) e desengordurado  
 461 (67,16%) foram superiores ao da amêndoa (30,98%), cujo valor foi similar (27,67 – 30,78%) ao  
 462 reportado por Djikeng et al. (2018), onde observou-se que devido a torrefação o conteúdo de  
 463 carboidratos aumentou. Resultados próximos ao da amêndoa (33,78%) também foi observado por

464 Torres-Moreno et al. (2015). Os resultados de fibra bruta para o resíduo, a amêndoa e o resíduo  
465 desengordurado foram 13,80, 16,49 e 17,84% respectivamente, apresentando diferença  
466 significativa. Valores semelhantes foram observados por Martínez et al. (2012) (16,75-16,89%)  
467 para mucilagem de cacau – substância gelatinosa de estrutura complexa, que interage com a água,  
468 aumentando de volume e formando uma solução viscosa presente no invólucro de muitas sementes.  
469 Enquanto, Torres-Moreno et al. (2015) encontraram resultados variáveis para fibra (11,30 a  
470 19,47%) que podem ser justificados pela diversidade regional das amêndoas. Ferreira et al. (2015)  
471 em farinha de resíduos de frutas e vegetais (laranja, maracujá, melancia, alface, abobrinha, cenoura,  
472 espinafre, hortelã, inhame e pepino) encontraram valor superior de fibra bruta (21,5%), devido a  
473 grande variedade de frutas e vegetais utilizados.

474 Os resultados dos minerais majoritários estão apresentados na **Tabela 2.4**. Em comparação  
475 aos dados reportados para amêndoas de cacau não torradas do Equador e Gana (TORRES-  
476 MORENO et al., 2015) e em amêndoas submetidas a diferentes métodos e tempos de torrefação  
477 (DJIKENG et al., 2018), os valores de cálcio, magnésio e ferro foram semelhantes em ambas as  
478 amostras, enquanto potássio, fósforo, manganês, e zinco foram similares apenas para a amêndoa e  
479 encontravam-se superiores no resíduo. Já o conteúdo de cobre foi superior e o de sódio inferior para  
480 ambas as amostras. Valério et al. (2015) observaram no resíduo de semente de urucum teor superior  
481 ao do presente estudo para sódio (3561 mg/100g), potássio (7077 mg/100g), manganês (25  
482 mg/100g) e inferior para cálcio (11 mg/100g) e cobre, ferro e magnésio (3 mg/100g).

483 De acordo com as recomendações da Ingestão Dietética de Referência- DRIs (2000), para  
484 suprir as necessidades diárias de minerais de um adulto é necessário de resíduo desengordurado  
485 cerca de 570 g para cálcio; em relação ao ferro 57 g para homens e 121 g para mulheres; magnésio-  
486 50 g para homens e 36 g para mulheres; manganês- 28 g para homens e 23 g para mulheres;  
487 fósforo- 68 g de resíduo; zinco- 72 g para homens e 100 g para mulheres; potássio- 215 g de  
488 resíduo. Os grãos de cacau contêm vários minerais que têm papel importante em diferentes funções

489 do organismo, como várias reações enzimáticas, produção de energia, transmissão de impulsos  
490 nervosos e múltiplas reações biológicas. Assim como em outras plantas, a diferença no conteúdo  
491 mineral entre grãos de cacau reflete as características minerais do solo em que os frutos cresceram  
492 (TORRES-MORENO et al., 2015).

493 Na **Tabela 2.5** estão apresentados os resultados da composição de aminoácidos presentes na  
494 proteína do resíduo gerado do processamento da amêndoa de cacau e na **Figura 2.3S** o perfil  
495 cromatográfico desses aminoácidos. A composição de aminoácidos é uma importante propriedade  
496 química das proteínas, pois determina seu valor nutricional. O organismo humano é capaz de  
497 sintetizar somente 11 dos 20 aminoácidos, sendo que os demais são considerados essenciais, e  
498 portanto devem ser obtidos a partir da ingestão de alimentos fontes.

499 **Tabela 2.5** – Composição em aminoácidos da proteína de resíduo desengordurado gerado do processamento da amêndoa de cacau

Aminoácidos	Amêndoa		Resíduo		FAO/WHO <sup>‡</sup>			Score QS <sup>†</sup>	
	(mg/g)	%	(mg/g)	%	(mg/g proteína)	Amêndoa	Resíduo	Amêndoa	Resíduo
Treonina	6,10 ± 3,15	2,92	9,36 ± 0,07	2,58	23	48,14	44,44	2,1	1,9
Valina	9,05 ± 0,16	4,32	13,11 ± 0,05	3,62	39	71,42	62,24	1,8	1,6
Metionina	1,59 ± 0,30	0,76	2,13 ± 0,10	0,59	16	12,55	10,11	0,8	0,6
Isoleucina	5,22 ± 0,23	2,49	7,26 ± 0,42	2,01	30	41,20	34,47	1,4	1,1
Leucina	8,62 ± 0,22	4,12	10,89 ± 0,22	3,01	59	68,03	51,70	1,2	0,9
Fenilalanina	7,94 ± 0,22	3,79	10,02 ± 0,30	2,77	38 (Phe+Tyr)	62,66	47,57	1,6	1,3
Lisina	3,13 ± 0,13	1,50	2,87 ± 0,01	0,79	45	24,70	13,63	0,5	0,3
Histidina	2,52 ± 0,06	1,20	3,55 ± 0,09	0,98	15	19,89	16,85	1,3	1,1
Triptofano	nd		Nd		5	-	-	-	-
Arginina	6,07 ± 2,40	2,90	15,55 ± 5,98	4,29	-	-	-	-	-
Cisteína	nd		Nd		-	-	-	-	-
Tirosina	7,81 ± 0,60	3,73	9,24 ± 1,03	2,55	-	-	-	-	-
Glicina	7,12 ± 0,30	3,40	11,89 ± 0,52	3,28	-	-	-	-	-
Glutamina	LQ	-	LQ	-	-	-	-	-	-
Prolina	9,21 ± 0,20	4,40	12,97 ± 0,12	3,58	-	-	-	-	-
Alanina	4,91 ± 0,40	2,35	7,84 ± 0,13	2,17	-	-	-	-	-
Asparagina	LQ	-	LQ	-	-	-	-	-	-
Ácido aspártico	11,56 ± 3,20	5,52	25,85 ± 2,28	7,14	-	-	-	-	-
Glutamina	28,54 ± 5,90	13,64	57,03 ± 2,03	15,75	-	-	-	-	-
Serina	7,32 ± 0,40	3,50	11,08 ± 1,12	3,06	-	-	-	-	-
<b>Total AE</b>	<b>44,17</b>	<b>-</b>	<b>59,19</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Total ANE</b>	<b>82,54</b>	<b>-</b>	<b>151,45</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Relação AE/ANE</b>	<b>0,54</b>	<b>-</b>	<b>0,39</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>

500 \*Resultados expressos em média ± desvio padrão de três análises independentes. <sup>‡</sup>Requerimento de aminoácidos essenciais (mg/g proteína) para estimar a qualidade de uma  
501 proteína (FAO/WHO/UNU Expert Consultation on Protein and Amino Acid Requirements in Human Nutrition. Geneva, 2002). <sup>†</sup>Relação entre a recomendação de requerimento  
502 do aminoácido essencial (FAO/WHO, 2002) pela quantidade do aminoácido encontrado na proteína avaliada. AE, aminoácidos essenciais. ANE, aminoácidos não-essenciais.  
503 LQ, abaixo do limite de quantificação. n.d., não determinado.



504 A proteína presente no resíduo apresentou como aminoácido limitante (score, QS < 1,0) a  
505 metionina, leucina e lisina, enquanto que a amêndoa apresentou deficiência de metionina e lisina,  
506 como reportado em outros estudos (KRATZER et al., 2009; LOPES, PEZOA-GARCÍA, AMAYA-  
507 FARFÁN, 2008). Todos os demais aminoácidos essenciais encontravam-se com quantidades  
508 superiores as recomendações, com destaque para a treonina que mostrou uma quantidade de 90%  
509 superior ao exigido para uma proteína de boa qualidade (FAO/OMS, 2002). Os resultados  
510 encontrados sugerem o resíduo como uma boa fonte dos aminoácidos essenciais, treonina, valina,  
511 isoleucina, fenilalanina e histidina, sobretudo para os indivíduos que não consomem produtos de  
512 origem animal e possuem como fonte primária de proteína o consumo de grãos e cereais. Isso  
513 porque há limitação dos aminoácidos sulfurados (especialmente metionina) em alimentos de origem  
514 vegetal. Portanto, a utilização do resíduo como ingrediente de produtos pode melhorar o  
515 fornecimento desses aminoácidos.

516 Os resultados do perfil de ésteres metílicos de ácidos graxos das farinhas integrais do  
517 resíduo e da amêndoa de cacau estão apresentados na **Tabela 2.6**. Os ácidos graxos mais  
518 importantes quantitativamente apresentaram diferença significativa entre o resíduo e a amêndoa, em  
519 ambos os métodos de quantificação, respectivamente, foram o ácido palmítico (25,4 e 26,1%), ácido  
520 esteárico (34,0 e 34,9%), ácido oleico (34,7 e 33,9%). Resultados semelhantes foram encontrados  
521 por Torres-Moreno et al. (2015) para amêndoas de cacau não torradas do Equador e Gana,  
522 respectivamente, para o palmítico (27,6 e 25%), esteárico (33,8 e 36,4%), oleico (34,7 e 34,3%) que  
523 confirmaram a influência da origem geográfica na composição de ácidos graxos das amêndoas de  
524 cacau. Resultados semelhantes para os ácidos graxos mais importantes quantitativamente também  
525 foram reportados para manteiga de cacau (ŻYŻELEWICZ et al., 2014b; WANG e MALEKY,  
526 2018), chocolate (ŻYŻELEWICZ et al., 2018; TORRES-MORENO et al., 2015) e amêndoas de  
527 cacau não torradas. O total de ácidos graxos saturados e poliinsaturados mostrou diferença  
528 significativa entre as amostras, em ambos os métodos de quantificação.

529

**Tabela 2.6** – Composição em ácidos graxos da fração lipídica de resíduo integral gerado do processamento da amêndoa de cacau

Ácido graxo	Amêndoa		Resíduo	
	(mg/g de lipídeo)	(%)	(mg/g de lipídeo)	(%)
Mirístico (C14:0)	0,79 ± 0,04 <sup>a</sup>	0,14 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,68 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,12 ± 0,01 <sup>a</sup>
Palmítico (C16:0)	143,14 ± 0,11 <sup>a</sup>	26,06 ± 0,04 <sup>a</sup>	137,45 ± 0,90 <sup>b</sup>	25,35 ± 0,04 <sup>b</sup>
Palmitoleico (C16:1 Δ <sup>7</sup> cis) ω-9	1,51 ± 0,04 <sup>a</sup>	0,27 ± 0,01 <sup>a</sup>	1,61 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,29 ± 0,01 <sup>a</sup>
Margárico (C17:0)	1,87 ± 0,08 <sup>a</sup>	0,34 ± 0,01 <sup>a</sup>	2,13 ± 0,09 <sup>a</sup>	0,36 ± 0,02 <sup>a</sup>
Estearico (C18:0)	191,68 ± 0,35 <sup>a</sup>	34,90 ± 0,04 <sup>a</sup>	186,65 ± 0,83 <sup>b</sup>	34,01 ± 0,04 <sup>b</sup>
Oleico (C18:1 Δ <sup>9</sup> cis) ω-9	186,47 ± 0,42 <sup>a</sup>	33,94 ± 0,05 <sup>a</sup>	187,03 ± 0,72 <sup>a</sup>	34,26 ± 0,07 <sup>a</sup>
Linoleico (C18:2 Δ <sup>9,12</sup> cis) ω-6	14,26 ± 0,11 <sup>b</sup>	2,59 ± 0,02 <sup>b</sup>	17,65 ± 0,53 <sup>a</sup>	3,23 ± 0,01 <sup>a</sup>
α-Linolênico (C18:3 Δ <sup>9,12,15</sup> cis) ω-3	1,13 ± 0,04 <sup>a</sup>	0,20 ± 0,01 <sup>a</sup>	1,19 ± 0,05 <sup>a</sup>	0,22 ± 0,01 <sup>a</sup>
Eicosanóico (C20:0)	6,29 ± 0,13 <sup>b</sup>	1,14 ± 0,02 <sup>b</sup>	8,81 ± 0,35 <sup>a</sup>	1,49 ± 0,06 <sup>a</sup>
Beénico (C22:0)	Nd	nd	1,38 ± 0,06	0,23 ± 0,01
Ácido graxo não identificado	-	0,42 ± 0,02 <sup>a</sup>	-	0,44 ± 0,01 <sup>a</sup>
Σ SFA	343,77 <sup>a</sup>	62,58 <sup>a</sup>	337,1 <sup>b</sup>	61,56 <sup>b</sup>
Σ MUFA	187,98 <sup>a</sup>	34,21 <sup>a</sup>	188,64 <sup>a</sup>	34,55 <sup>a</sup>
Σ PUFA	15,39 <sup>b</sup>	2,79 <sup>b</sup>	18,84 <sup>a</sup>	3,45 <sup>a</sup>

530

531

532

\*Resultados expressos em média ± desvio padrão de três análises independentes. Diferentes letras na mesma linha indicam diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ( $P < 0,05$ ). SFA, ácidos graxos saturados. MUFA, ácidos graxos monoinsaturados. PUFA, ácidos graxos poliinsaturados. n.d., não determinado.

533 O resíduo apresentou um perfil mais saudável, com menor teor de saturados e maior de  
534 insaturados (61,7% e 38%) comparado à amêndoa (62,6% e 37%). Valores similares foram  
535 reportados por Torres-Moreno et al. (2015) para amêndoas de cacau não torradas do Equador e  
536 Gana, respectivamente, 62,28 e 63,24% de saturados totais e 37,69 e 36,74% de insaturados totais.  
537 A prevalência de ácidos graxos saturados sobre os insaturados é considerada negativa do ponto de  
538 vista nutricional, pois os ácidos graxos saturados cujo comprimento de cadeia é C12:0 - C16:0 têm  
539 sido associados à doença cardiovascular. No entanto, tem sido sugerido em ensaios clínicos que o  
540 ácido graxo saturado - C18:0 apresenta efeitos neutros sobre o colesterol total e lipoproteínas de  
541 baixa densidade (LDL) séricos, não diminui as lipoproteínas de alta densidade (HDL) e podem ter  
542 efeitos sobre os lipídios similares aos ácidos oleico e linoleico, que já mostraram ter efeitos  
543 preventivos na doença cardiovascular (TORRES-MORENO et al., 2015).

544 Os ácidos graxos saturados mais predominantes nas amostras foram o C16:0 e o C18:0, e os  
545 insaturados o C18:1n9c seguido do C18:2n6c - ácido linoleico, presente em menor quantidade e que  
546 também mostrou diferença significativa, (3,2%) para o resíduo e (2,6%) para a amêndoa. Não houve  
547 diferença significativa entre as amostras para os outros ácidos graxos e o perfil geral foi similar ao  
548 já observado na literatura (TORRES-MORENO et al., 2015).

549

### 550 3.3 Compostos bioativos e atividade antioxidante

551 Os resultados de quantificação dos compostos bioativos e atividade antioxidante do resíduo  
552 e da amêndoa de cacau estão apresentados na **Tabela 2.7**. Os compostos fenólicos tendem a  
553 acumular-se nas plantas devido ao seu papel potencial na proteção contra radiações ultravioleta,  
554 atuando como atrativos na dispersão de frutos e como produtos químicos de defesa contra  
555 patógenos e predadores (CONTRERAS-CALDERÓN et al., 2011). Muitas pesquisas têm sido  
556 conduzidas sobre os benefícios nutricionais e de saúde do cacau e do chocolate, destacando as  
557 propriedades antioxidantes desses produtos, que são responsáveis principalmente pela prevenção de

558 doenças cardiovasculares e atividades anticancerígenas. Dessa forma, a determinação do teor de  
 559 compostos fenólicos e da capacidade antioxidante, tornaram-se uma necessidade na avaliação do  
 560 potencial bioativo de qualquer material derivado de plantas (BELŠČAK-CVITANOVIĆ et al.,  
 561 2015).

562 Para todas as análises houveram diferença significativa entre o resíduo e a amêndoa, exceto  
 563 para o DPPH. Os valores de fenólicos totais e flavonoides totais obtidos para o resíduo e a amêndoa  
 564 respectivamente, foram (59,36 mg CE/g e 19,87 mg CE/g) e (87,32 mg CE/g e 23,25 mg CE/g).  
 565 Resultados inferiores foram observados por Belščak et al. (2009) para licor de cacau em equivalente  
 566 de ácido gálico (33,50 mg GAE/g de fenólicos totais e 16,60 mg GAE/g de flavonoides totais),  
 567 entretando, esses autores ressaltam que os fenólicos totais e consequentemente os flavonoides totais  
 568 variam de acordo com a subespécie do cacau, origem geográfica, grau de maturação (época de  
 569 colheita) e condições pós-colheita, como fermentação, secagem, torrefação, processamento e  
 570 armazenamento.

571

572 **Tabela 2.7** – Compostos bioativos presentes no resíduo desengordurado gerado do processamento  
 573 da amêndoa de cacau e sua atividade antioxidante

Parâmetros*	Amêndoa	Resíduo	Razão R/A
<i>Compostos bioativos</i>			
Fenólicos totais (mg EC/g)	87,32 ± 0,08 <sup>a</sup>	59,36 ± 0,08 <sup>b</sup>	0,68 ( $P < 0,01$ )
Flavonoides totais (mg EC/g)	23,25 ± 0,04 <sup>a</sup>	19,87 ± 0,04 <sup>b</sup>	0,85 ( $P < 0,05$ )
<i>Ensaio de atividade antioxidante</i>			
DPPH (µM Trolox/g)	35,19 ± 0,05 <sup>a</sup>	34,50 ± 0,44 <sup>a</sup>	0,98 ( $P > 0,05$ )
FRAP (µM FeSO <sub>4</sub> /g)	159,02 ± 0,84 <sup>a</sup>	138,10 ± 0,13 <sup>b</sup>	0,87 ( $P < 0,05$ )
ABTS (µM Trolox/g)	345,43 ± 2,53 <sup>a</sup>	217,70 ± 1,11 <sup>b</sup>	0,63 ( $P < 0,01$ )

574 \*Resultados expressos em média ± desvio padrão de três análises independentes. Diferentes letras na mesma linha  
 575 indicam diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ( $P < 0,05$ ).

576

577 Uma diminuição acentuada de fenólicos ocorre durante a fermentação, secagem e torrefação  
578 de grãos de cacau devido a reações de oxidação enzimática e não enzimática (Gültekin-Özgüven,  
579 Berktaş e Özçelik, 2016). Esses mesmos autores obtiveram para grãos de cacau não torrados e  
580 torrados, respectivamente 78 e 28 mg EC/g para fenólicos totais e 45 e 10 mg EC/g para  
581 flavonoides totais. Hu, Kim e Baik (2016) também observaram decréscimo nos teores destes  
582 compostos para amêndoas de cacau não torradas e torradas, respectivamente 55,58 e 36,21 mg  
583 EAG/g para fenólicos totais e 38,07 e 15,55 mg EC/g para flavonoides totais. Djikeng et al. (2018)  
584 reportaram valores semelhantes em amêndoas submetidas a diferentes métodos e tempos de  
585 torrefação que variaram entre 62 a 85 mg EAG/g de fenólicos totais, sendo os menores valores  
586 relacionados às maiores temperaturas de torrefação, pois em altas temperaturas compostos fenólicos  
587 de baixo peso molecular são facilmente volatilizados. Em um estudo de Brito et al. (2017) em  
588 amêndoas de cacau cultivadas no Brasil, durante a fermentação também foram obtidos resultados  
589 similares para os compostos fenólicos totais, variando entre 77,31 a 53,26 mg EC/g até o sétimo dia  
590 de fermentação. Caporaso et al. (2018) analisando grãos de cacau fermentados e não torrados  
591 obtidos de uma série de países produtores: Brasil, Camarões, Equador, Gana, Indonésia, Costa do  
592 Marfim, México, Nigéria e Venezuela, obtiveram conteúdo de fenólicos totais variando entre 6,4 a  
593 213,9 mg de ácido ferúlico/g sendo a média 85,5 mg de ácido ferúlico/g. Em um estudo de  
594 Elkhatim, Elagib e Hassan (2018) com frutas cítricas foram obtidos para fenólicos totais nas cascas,  
595 77,3 mg EAG/g de toranja, 49,8 mg EAG/g de limão e 35,6 mg EAG/g de laranja e nas partes  
596 internas desperdiçadas (polpa e sementes) foram encontrados valores entre 19,2 e 16,2 mg EAG/g  
597 de amostra; para flavonoides totais foram obtidos nas cascas, 80,8 mg EC/g de toranja, 59,9 mg  
598 EC/g de limão e 83,3 mg EC/g de laranja e nas partes internas desperdiçadas (polpa e sementes)  
599 foram encontrados valores em cerca de 40 mg EC/g de amostra.

600

601 Os resultados dos ensaios de inibição de radicais exercido pelo compostos presentes no  
resíduo e na amêndoa para DPPH (34,50 e 35,19  $\mu$ M Trolox/g), FRAP (138,10 e 159,02  $\mu$ M

602 FeSO<sub>4</sub>/g) e ABTS (217,70 e 345,43 µM Trolox/g), respectivamente (**Tabela 2.7**). A capacidade  
603 antioxidante inferior do resíduo em comparação à amêndoa pode ser devido à perda de compostos  
604 fenólicos pela torrefação (HU, KIM e BAIK, 2016). Belščak-Cvitanović et al. (2015) analisando  
605 chocolates com açúcar reduzido formulados com adoçantes naturais como alternativas de sacarose  
606 encontraram valores de DPPH que variaram entre 15 a 35 µmol trolox/g, resultados de FRAP entre  
607 50 a 100 µmol Fe<sup>2+</sup>/g, e ABTS entre 55 a 85 µmol trolox/g. Resultados semelhantes de ABTS  
608 foram reportados por Caporaso et al. (2018) variando entre 20,9 a 472,3 µmol trolox/g, obtendo  
609 também valores como 350 µmol trolox/g sendo a média 208,8 µmol trolox/g. Todorovic et al.  
610 (2015) verificaram para chocolate a média de 142,5 µM trolox/g na análise de FRAP e para pó de  
611 cacau utilizado para produzir o chocolate, a média de 246,7 µM trolox/g na análise de ABTS. Já  
612 Contreras-Calderón et al. (2011) encontraram para semente de cupuaçu (fruto pertencente à mesma  
613 família do cacau) 94,8 µmol trolox/g para FRAP e 145 µmol trolox/g para ABTS.

614         Martínez et al. (2012) para casca da vagem de cacau observaram valor similar para DPPH -  
615 33,93 µM trolox/g. Tanto o ABTS quanto o DPPH podem ser utilizados na avaliação antioxidante,  
616 contudo, o ABTS foi relatado como mais sensível aos compostos fenólicos geralmente  
617 apresentando menor erro analítico comparado ao DPPH. A variação da atividade antioxidante dos  
618 grãos de cacau está associada às diferentes origens geográficas (CAPORASO et al., 2018). Os  
619 diferentes resultados encontrados aos da literatura podem ser explicados pela possível ocorrência de  
620 interações entre os compostos fenólicos e proteínas, polissacarídeos e alcaloides, tanto na forma não  
621 oxidada como na oxidada, assim como pelo método de não seletividade ou interferências que  
622 muitas vezes ocorrem em ensaios colorimétricos (BELŠČAK-CVITANOVIĆ et al., 2015).

623         Os resultados de quantificação dos compostos fenólicos e metilxantinas presentes no resíduo  
624 e na amêndoa de cacau estão apresentados na **Tabela 2.8** e o perfil cromatográfico na **Figura 2.4S**.  
625 Os resultados de epicatequina, cafeína e teobromina, respectivamente, apresentaram diferença  
626 significativa entre as amostras, para o resíduo (0,608; 1,89 e 15,315 mg/g) e para a amêndoa (0,769;

627 1,36 e 11,684 mg/g). Já nos resultados de catequina não houveram diferença significativa entre o  
 628 resíduo (0,783 mg/g) e a amêndoa (0,756 mg/g), apesar de ser verificado um leve acréscimo. Para o  
 629 ácido gálico os valores encontram-se abaixo do limite mínimo de detecção, não possibilitando a  
 630 quantificação.

631

632 **Tabela 2.8** – Fenóis monoméricos e metilxantinas presentes no resíduo desengordurado gerado do  
 633 processamento da amêndoa de cacau

Parâmetros*	Amêndoa	Resíduo	Razão R/A
<i>Fenólicos (mg/g)</i>			
Ácido gálico	LQ	LQ	-
Catequina	0,75 ± 1,40 <sup>a</sup>	0,78 ± 0,01 <sup>a</sup>	1,04 ( $P > 0,05$ )
Epicatequina	0,76 ± 3,60 <sup>a</sup>	0,60 ± 0,01 <sup>b</sup>	0,79 ( $P < 0,05$ )
<i>Metilxantinas (mg/g)</i>			
Cafeína	1,36 ± 0,02 <sup>b</sup>	1,89 ± 0,06 <sup>a</sup>	1,40 ( $P < 0,01$ )
Teobromina	11,68 ± 0,29 <sup>b</sup>	15,32 ± 0,39 <sup>a</sup>	1,31 ( $P < 0,01$ )

634 \*Resultados expressos em média ± desvio padrão de três análises independentes. Diferentes letras na mesma linha  
 635 indicam diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ( $P < 0,05$ ). LQ, abaixo do limite de quantificação.

636

637 A degradação da epicatequina pode ser em resultado da reação de epimerização de  
 638 epicatequina para catequina que ocorre durante o tratamento térmico, em altas temperaturas de  
 639 torrefação, podendo contribuir com o aumento da catequina, atribuído também à degradação das  
 640 procianidinas em suas unidades de monômeros livres de flavan-3-ols, como catequina e  
 641 epicatequina (QUIROZ-REYES e FOGLIANO, 2018). Resultados semelhantes foram reportados  
 642 por Belščak et al. (2009) para catequina em licor de cacau e chocolate (0,59 mg/g), epicatequina em  
 643 chocolate (0,75 mg/g) e chocolate em pó (0,68 mg/g), teobromina em licor de cacau (11 mg/g) e pó  
 644 de cacau (15 mg/g) e cafeína em pó de cacau (1,5 mg/g). Belščak-Cvitanović et al. (2015)

645 analisando chocolates com açúcar reduzido formulados com adoçantes naturais como alternativas  
646 de sacarose encontraram 0,60 e 0,62 mg/g de epicatequina nas amostras. Hu, Kim e Baik (2016)  
647 observaram para amêndoas de cacau não torradas 11,50 mg/g de teobromina. Todorovic et al.  
648 (2015) verificaram para chocolate a média de 12,9 mg/g de teobromina, para o pó de cacau a média  
649 de 0,666 mg/g de catequina e de 1,054 mg/g. Quiroz-Reyes e Fogliano (2018) observaram para os  
650 grãos da variedade Forastero torrados à 150 °C, 0,6 mg/g de catequina e 0,5 mg/g de epicatequina.  
651 Em uma pesquisa de Oliveira et al. (2018) analisando extrato de casca de jabuticaba foi observado  
652 valores inferiores ao do presente estudo para catequina (0,58 mg/g) e epicatequina (0,10 mg/g). Os  
653 compostos fenólicos são moléculas antioxidantes potentes que podem atenuar alguns processos  
654 inflamatórios (QUIROZ-REYES e FOGLIANO, 2018). Os fenólicos do cacau têm sido relatados  
655 como compostos bioativos, com propriedades antioxidantes, antirradicais e anticarcinogênicas  
656 enquanto as metilxantinas têm efeitos fisiológicos em vários sistemas do corpo, incluindo os  
657 sistemas nervoso central, cardiovascular, gastrointestinal, respiratório e renal (BELŠČAK et al.,  
658 2009). O conteúdo de metilxantinas depende da variedade do cacau e é influenciado pelo processo  
659 de fermentação e além de efeitos psicofarmacológicos, metilxantinas de produtos derivados de  
660 cacau, especialmente a teobromina, e em menor grau, a cafeína, podem ter um papel na redução da  
661 glicose plasmática (TODOROVIC et al., 2015).

662

#### 663 **4 CONCLUSÃO**

664 O resíduo oriundo do processamento (torrefação e descascamento) da amêndoa de cacau apresenta  
665 composição centesimal promissora, especialmente no conteúdo de proteína com quantidades de  
666 cinco aminoácidos essenciais superiores às recomendações e lipídios totais. Assim como, perfil de  
667 ácidos graxos com menor teor de saturados e maior de insaturados comparado à amêndoa e  
668 elevados teores de minerais individuais. Compostos fenólicos e metilxantinas foram verificados em  
669 concentrações expressivas tal quanto os fenólicos e flavonoides totais e a atividade antioxidante por  
670 DPPH, FRAP e ABTS. Dessa forma, o resíduo oriundo do processamento da amêndoa de cacau



671 apresenta características nutricionais e funcionais, além de outros parâmetros favoráveis para  
672 aplicação como ingrediente e/ou suplemento em produtos alimentícios.

673

## 674 AGRADECIMENTOS

675 À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo financiamento da bolsa ao  
676 primeiro autor e à AMMA<sup>®</sup> Chocolate por ceder gentilmente as amostras desse estudo.

677

678

## 679 DECLARAÇÃO DE CONFLITO DE INTERESSE

680 Todos os autores declaram não haver conflito de interesse com relação à pesquisa descrita, à  
681 publicação do resultado e às questões financeiras.

682

## 683 REFERÊNCIAS

684

685 ACIERNO, V.; YENER, S.; ALEWIJN, M.; BIASIOLI, F.; VAN RUTH, S. Factors contributing to the  
686 variation in the volatile composition of chocolate: Botanical and geographical origins of the cocoa beans, and  
687 brand-related formulation and processing. **Food Research International**, v. 84, p. 86-95, 2016.

688

689 ACOSTA, N.; VRIEZE, J. D.; SANDOVAL, V.; SINCHE, D.; WIERINCK, I.; RABAEY, K. Cocoa  
690 residues as viable biomass for renewable energy production through anaerobic digestion. **Bioresource  
691 Technology**, v. 265, p. 568-572, 2018.

692

693 ADJIN-TETTEH, M.; ASIEDU, N.; DODOO-ARHIN, D.; KARAM, A.; AMANIAMPONG, P. N.  
694 Thermochemical conversion and characterization of cocoa pod husks a potential agricultural waste from  
695 Ghana. **Industrial Crops and Products**, v. 119, p. 304-312, 2018.

696

697 AOAC: ASSOCIATION OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY. **Official methods of analysis**. 17 ed.  
698 AOAC International, Arlington, 2000.

699

700 ASCRIZZI, R.; FLAMINI, G.; TESSIERI, C.; PISTELLI, L. From the raw seed to chocolate: Volatile  
701 profile of Blanco de Criollo in different phases of the processing chain. **Microchemical Journal**, v. 133, p.  
702 474-479, 2017.

703

704 BELŠČAK-CVITANOVIĆ, A.; KOMES, D.; DUJMOVIĆ, M.; KARLOVIĆ, S.; BIŠKIĆ, M.; BRNČIĆ,  
705 M.; JEŽEK, D. Physical, bioactive and sensory quality parameters of reduced sugar chocolates formulated  
706 with natural sweeteners as sucrose alternatives. **Food Chemistry**, v. 167, p. 61-70, 2015.

707

708 BELŠČAK, A.; KOMES, D.; HORŽIĆ, D.; GANIĆ, K. K.; KARLOVIĆ, D. Comparative study of  
709 commercially available cocoa products in terms of their bioactive composition. **Food Research  
710 International**, v. 42, n. 5-6, p. 707-716, 2009.

711

- 712 BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant  
713 power”: the FRAP assay. **Analytical Biochemistry**, v. 239, n. 1, p. 70-76, 1996.  
714
- 715 BERTAZZO, A.; COMAI, S.; BRUNATO, I.; ZANCATO, M.; COSTA, C. V. L. The content of protein and  
716 non-protein (free and protein-bound) tryptophan in *Theobroma cacao* beans. **Food Chemistry**, v. 124, n. 1,  
717 p. 93-96, 2011.  
718
- 719 BLIGH, E.C.; DYER, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of**  
720 **Biochemistry and Physiology**, v. 37, p. 911-917, 1959.  
721
- 722 BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. L. W. T. Use of a free radical method to  
723 evaluate antioxidant activity. **LWT-Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.  
724
- 725 BRITO, B. N. C., CHISTÉ, R. C., PENA, R. S., GLORIA, M. B. A., LOPES, A. S. Bioactive amines and  
726 phenolic compounds in cocoa beans are affected by fermentation. **Food Chemistry**, v. 228, p. 484-490,  
727 2017.  
728
- 729 CAMPOS-VEGA, R.; NIETO-FIGUEROA, K. H.; OOMAH, B. D. Cocoa (*Theobroma cacao* L.) pod husk:  
730 renewable source of bioactive compounds. **Trends in Food Science & Technology**, 2018.  
731 <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.09.022>.  
732
- 733 CAPORASO, N.; WHITWORTH, M. B.; FOWLER, M. S.; FISK, I. D. Hyperspectral imaging for non-  
734 destructive prediction of fermentation index, polyphenol content and antioxidant activity in single cocoa  
735 beans. **Food Chemistry**, v. 258, p. 343-351, 2018.  
736
- 737 CONTRERAS-CALDERÓN, J.; CALDERÓN-JAIMES, L.; GUERRA-HERNÁNDEZ, E.; GARCÍA-  
738 VILLANOVA, B. Antioxidant capacity, phenolic content and vitamin C in pulp, peel and seed from 24  
739 exotic fruits from Colombia. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 2047-2053, 2011.  
740
- 741 COPETTI, M. V.; IAMANAKA, B. T.; FRISVAD, J. C.; PEREIRA, J. L.; TANIWAKI, M. H. Mycobiota of  
742 cocoa: from farm to chocolate. **Food Microbiology**, v. 28, n. 8, p. 1499-1504, 2011.  
743
- 744 DEUS, V. L.; SILVA, M. B. C. E.; MACIEL, L. F.; MIRANDA, L. C. R.; HIROOKA, Elisa Y.; SOARES,  
745 S. E.; FERREIRA, E. S.; BISPO, E. S. Influence of drying methods on cocoa (*Theobroma cacao* L.):  
746 antioxidant activity and presence of ochratoxin A. **Food Science and Technology**, 2018.  
747 <https://doi.org/10.1590/fst.09917>  
748
- 749 DJIKENG, F. T.; TEYOMNOU, W. T.; TENYANG, N.; TIENCHEU, B.; MORFOR, A. T.; TOUKO, B. A.  
750 H.; HOUKETCHANG, S. N.; BOUNGO, G. T.; KARUNA, M. S. L.; NGOUFACK, F. Z.; WOMENI, H. M.  
751 Effect of traditional and oven roasting on the physicochemical properties of fermented cocoa beans. **Heliyon**,  
752 v. 4, n. 2, p. e00533, 2018.  
753
- 754 Dietary reference intakes- DRI. **Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference**  
755 **Intakes**, Food and Nutrition Board, Institute of Medicine. 2000.  
756
- 757 ELKHATIM, K. A. S.; ELAGIB, R. A. A.; HASSAN, A. B. Content of phenolic compounds and vitamin C  
758 and antioxidant activity in wasted parts of Sudanese citrus fruits. **Food Science & Nutrition**, v. 6, p. 1214–  
759 1219, 2018.  
760
- 761 FERREIRA, M. S. L.; SANTOS, M. C. P.; MORO, T. M. A.; BASTO, G. J.; ANDRADE, R. M. S.;  
762 GONÇALVES, E. C. B. A. Formulation and characterization of functional foods based on fruit and  
763 vegetable residue flour. **Journal of food science and technology**, v. 52, n. 2, p. 822-830, 2015.  
764
- 765 GIROTTO, F.; ALIBARDI, L.; COSSU, R. Food waste generation and industrial uses: A review. **Waste**  
766 **Management**, v. 45, p. 32–41, 2015.

- 767  
768 GRILLO, G.; BOFFA, L.; BINELLO, A.; MANTEGNA, S.; CRAVOTTO, G.; CHEMAT, F.; DIZHBITE,  
769 T.; LAUBERTE, L.; TELYSHEVA, G. Cocoa bean shell waste valorisation; extraction from lab to pilot-  
770 scale cavitation reactors. **Food Research International**, 2018.  
771 <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.08.057>.  
772  
773 GÜLTEKİN-ÖZGÜVEN, M.; BERKTAŞ, I.; ÖZÇELİK, B. Change in stability of procyanidins, antioxidant  
774 capacity and in-vitro bioaccessibility during processing of cocoa powder from cocoa beans. **LWT-Food**  
775 **Science and Technology**, v. 72, p. 559-565, 2016.  
776  
777 HERALDY, E.; LESTARI, W. W.; PERMATASARI, D.; ARIMURTI, D. D. Biosorbent from tomato waste  
778 and apple juice residue for lead removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 1201–  
779 1208, 2018.  
780  
781 HU, S.; KIM, B.; BAIK, M. Physicochemical properties and antioxidant capacity of raw, roasted and puffed  
782 cacao beans. **Food Chemistry**, v. 194, p. 1089-1094, 2016.  
783  
784 International Cocoa Organization. **Production of cocoa beans**. ICCO Quarterly Bulletin of Cocoa Statistics,  
785 XLII, 2016.  
786  
787 JOSEPH, J. D.; ACKMAN, R. G. Capillary column gas chromatographic method for analysis of  
788 encapsulated fish oils and fish oil ethyl esters: collaborative study. **Journal of AOAC International**, v. 75,  
789 n. 3, p. 488-506, 1992.  
790  
791 KONGOR, J. E.; HINNEH, M.; VAN DE WALLE, D.; AFOAKWA, E. O.; BOECKX, P.; DEWETTINCK,  
792 K. Factors influencing quality variation in cocoa (*Theobroma cacao*) bean flavour profile—A review. **Food**  
793 **Research International**, v. 82, p. 44-52, 2016.  
794  
795 KRATZER, U.; FRANK, R.; KALBACHER, H.; BIEHL, B.; WÖSTEMEYER, J.; VOIGT, J. Subunit  
796 structure of the vicilin-like globular storage protein of cocoa seeds and the origin of cocoa-and chocolate-  
797 specific aroma precursors. **Food Chemistry**, v. 113, n. 4, p. 903-913, 2009.  
798  
799 KUMAR, K.; YADAV, A. N.; KUMAR, V.; VYAS, P.; DHALIWAL, H. S. Food waste: a potential  
800 bioresource for extraction of nutraceuticals and bioactive compounds. **Bioresources and Bioprocessing**. v.  
801 4, p. 1-14, 2017.  
802  
803 LOPES, A. S.; PEZOA-GARCÍA, N. H.; AMAYA-FARFÁN, J. Qualidade nutricional das proteínas de  
804 cupuaçu e de cacau. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 263-268, 2008.  
805  
806 LU, F.; RODRIGUEZ-GARCIA, J.; VAN DAMME, I.; WESTWOOD, N.; SHAW, L.; ROBINSON, J. S.;  
807 WARREN, G.; CHATZIFRAGKOU, A.; MASON, S. M.; GOMEZ, L.; FAAS, L.; BALCOMBE, K.;  
808 SRINIVASAN, C.; PICCHIONI, F.; HADLEY, P.; CHARALAMPOPOULOS, D. Valorisation strategies  
809 for cocoa pod husk and its fractions. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, 2018. doi:  
810 10.1016/j.cogsc.2018.07.007.  
811  
812 MARTÍNEZ, R.; TORRES, P.; MENESES, M. A.; FIGUEROA, J. G.; PÉREZ-ÁLVAREZ, J. A.; VIUDA-  
813 MARTOS, M. Chemical, technological and in vitro antioxidant properties of cocoa (*Theobroma cacao* L.)  
814 co-products. **Food Research International**, v. 49, n. 1, p. 39-45, 2012.  
815  
816 MICIĆ, D. M.; OSTOJIC, S. B.; SIMONOVIC, M. B.; PEZO, L. L.; SIMONOVIC, B. R. Thermal behavior  
817 of raspberry and blackberry seed flours and oils. **Thermochimica Acta**, v. 617, p. 21-27, 2015.  
818  
819 MILANEZ, J. T.; NEVES, L. C.; COLOMBO, R. C.; SHAHAB, M.; ROBERTO, S. R. Bioactive  
820 compounds and antioxidant activity of buriti fruits, during the postharvest, harvested at different ripening  
821 stages. **Scientia Horticulturae**, v. 227, p. 10-21, 2018.

- 822  
823 NAKAIE, C. R.; OLIVEIRA, E.; VICENTE, E. F.; JUBILUT, G. N.; SOUZA, S. E. G.; MARCHETTO, R.;  
824 CILLI, E. M. Solid-phase peptide synthesis in highly loaded conditions. **Bioorganic Chemistry**, v. 39, p.  
825 101–109, 2011.  
826  
827 OKIYAMA, D. C. G.; NAVARRO, S. L. B.; RODRIGUES, C. E. C. Cocoa shell and its compounds:  
828 Applications in the food industry. **Trends in Food Science & Technology**, v. 63, p. 103-112, 2017.  
829  
830 OLIVEIRA, F. C.; MARQUES, T. R.; MACHADO, G. H. A.; CARVALHO, T. C. L.; CAETANO, A. A.;  
831 BATISTA, L. R.; CORRÊA, A. D. Jaboticaba skin extracts: phenolic compounds and antibacterial activity.  
832 **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 21, e2017108, 2018.  
833  
834 QUIROZ-REYES, C. N.; FOGLIANO, V. Design cocoa processing towards healthy cocoa products: The  
835 role of phenolics and melanoidins. **Journal of Functional Foods**, v. 45, p. 480-490, 2018.  
836  
837 RAMOS, C. L.; DIAS, D. R.; MIGUEL, M. G. C. P.; SCHWAN, R. F. Impact of different cocoa hybrids  
838 (*Theobroma cacao* L.) and *S. cerevisiae* UFLA CA11 inoculation on microbial communities and volatile  
839 compounds of cocoa fermentation. **Food Research International**, v. 64, p. 908-918, 2014.  
840  
841 RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C.  
842 Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology**  
843 **and Medicine**, v. 26, n. 9-10, p. 1231-1237, 1999.  
844  
845 REDCORN, R.; FATEMI, S.; ENGELBERTH, A. S. Comparing End-Use Potential for Industrial Food-  
846 Waste Sources. **Engineering**, v. 4, p. 371–380, 2018.  
847  
848 RODRIGUEZ-CAMPOS, J.; ESCALONA-BUENDÍA, H. B.; CONTRERAS-RAMOS, S. M.; OROZCO-  
849 AVILA, I.; JARAMILLO-FLORES, E.; LUGO-CERVANTES, E. Effect of fermentation time and drying  
850 temperature on volatile compounds in cocoa. **Food Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 277-288, 2012.  
851  
852 SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. Analysis of total phenols and other  
853 oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. In: **Methods in Enzymology**.  
854 Academic press, 1999. p. 152-178.  
855  
856 TODOROVIC, V.; REDOVNIKOVIC, I. R.; TODOROVIC, Z.; JANKOVIC, G.; DODEVSKA, M.;  
857 SOBAJIC, S. Polyphenols, methylxanthines, and antioxidant capacity of chocolates produced in Serbia.  
858 **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 41, p. 137-143, 2015.  
859  
860 TORRES-MORENO, M.; TORRESCASANA, E.; SALAS-SALVADÓ, J.; BLANCH, C. Nutritional  
861 composition and fatty acids profile in cocoa beans and chocolates with different geographical origin and  
862 processing conditions. **Food Chemistry**, v. 166, p. 125-132, 2015.  
863  
864 TRAN, P. D.; VAN DE WALLE, D.; DE CLERCQ, N.; DE WINNE, A.; KADOW, D.; LIEBEREI, R.;  
865 MESSENS, K.; TRAN, D. N.; DEWETTINCK, K.; VAN DURME, J. Assessing cocoa aroma quality by  
866 multiple analytical approaches. **Food Research International**, v. 77, p. 657-669, 2015.  
867  
868 VALÉRIO, M. A.; RAMOS, M. I. L.; BRAGA NETO, J. A.; MACEDO, M. L. R. Annatto seed residue  
869 (*Bixa orellana* L.): nutritional quality. **Food Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 326-330, 2015.  
870  
871 WANG, H.; MALEKY, F. Effects of cocoa butter triacylglycerides and minor compounds on oil migration.  
872 **Food Research International**, v. 106, p. 213-224, 2018.  
873  
874 WENZEL, J.; SAMANIEGO, C. S.; WANG, L.; NELSON, L'S.; KETCHUM, K.; AMMERMAN, M.;  
875 ZAND, A. Superheated liquid and supercritical denatured ethanol extraction of antioxidants from Crimson  
876 red grape stems. **Food Science & Nutrition**, v. 3, n. 6, p. 569–576, 2015.

- 877  
878 ŻYŻELEWICZ, D.; KRYSIAK, W.; NEBESNY, E.; BUDRYN, G. Application of various methods for  
879 determination of the color of cocoa beans roasted under variable process parameters. **European Food**  
880 **Research and Technology**, v. 238, n. 4, p. 549-563, 2014a.
- 881  
882 ŻYŻELEWICZ, D.; BUDRYN, G.; KRYSIAK, W.; ORACZ, J.; NEBESNY, E.; BOJCZUK, M. Influence  
883 of roasting conditions on fatty acid composition and oxidative changes of cocoa butter extracted from cocoa  
884 bean of Forastero variety cultivated in Togo. **Food Research International**, v. 63, p. 328-343, 2014b.
- 885  
886 ŻYŻELEWICZ, D.; BUDRYN, G.; ORACZ, J.; ANTOLAK, H.; KREGIEL, D.; KACZMARSKA, M. The  
887 effect on bioactive components and characteristics of chocolate by functionalization with raw cocoa beans.  
888 **Food Research International**, v. 113, p. 234-244, 2018.

## 889 MATERIAL SUPLEMENTAR

890

891 **Figura 2.2S** – Material botânico utilizado no estudo. Amêndoa (A), nibs (B), testa (C) e resíduo

892 do processamento da amêndoa de cacau

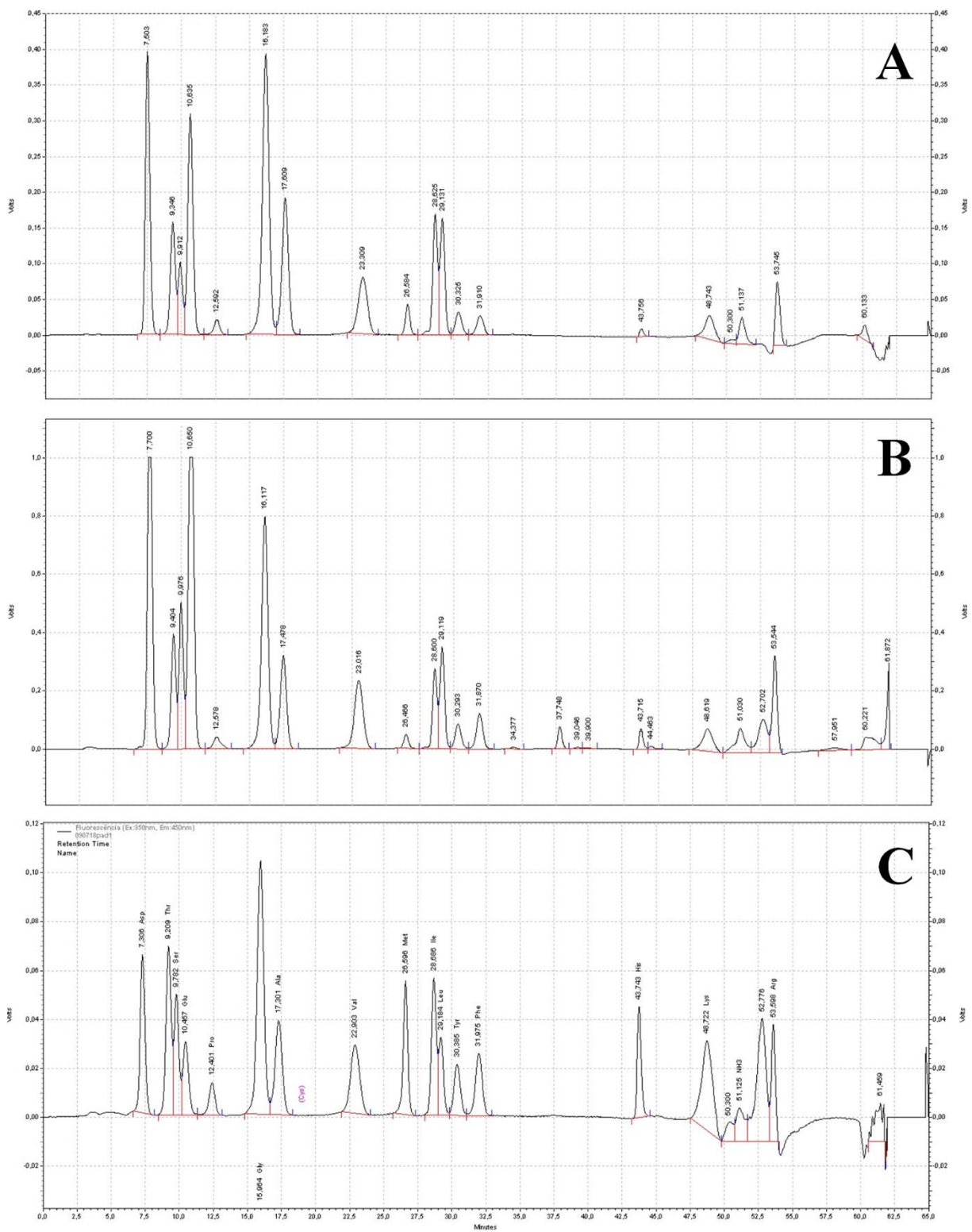


893

894 *Fonte: Autorial própria*

895

896 **Figura 2.3S** – Perfil cromatográfico de aminoácidos da amêndoa (A), resíduo (B) do  
 897 processamento da amêndoa de cacau e padrão (C)

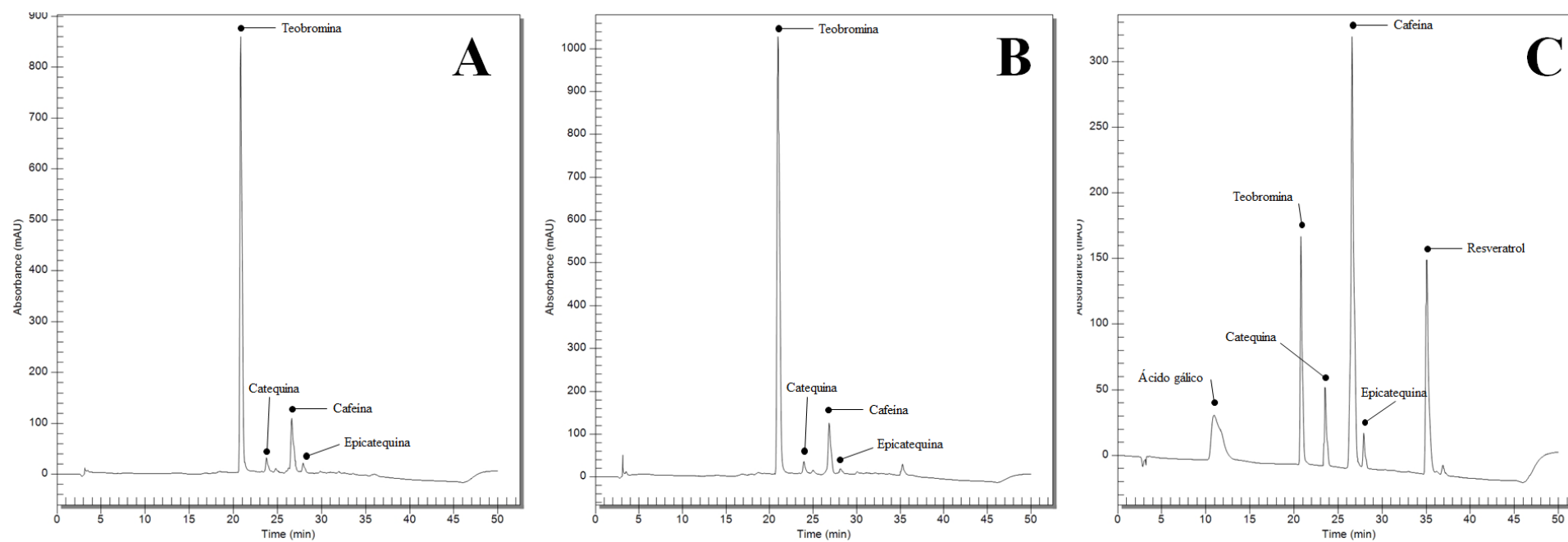


898

899

Fonte: Autoria própria

**Figura 2.4S** – Perfil cromatográfico dos compostos fenólicos e metilxantinas da amêndoa (A), resíduo (B) do processamento da amêndoa de cacau e padrão (C)



*Fonte: Autoria própria*