



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

TAMIRES RAMOS FERREIRA

**ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DE AMÊNDOAS COM
POTENCIAL PARA CACAU FINO PRODUZIDOS COM
DIFERENTES VARIEDADES DE CACAU**

UFBA

SALVADOR

2024



TAMIRES RAMOS FERREIRA



**ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DE AMÊNDOAS COM
POTENCIAL PARA CACAU FINO PRODUZIDOS COM
DIFERENTES VARIEDADES DE CACAU**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos (PGAli) da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Prof. Dr. Sérgio Eduardo Soares

Orientador

UFBA

SALVADOR

2024

Dados internacionais de catalogação-na-publicação
(SIBI/UFBA/Biblioteca Universitária Reitor Macedo Costa)

Ferreira, Tamires Ramos.

Análises físico-químicas de amêndoas com potencial para cacau fino produzidos com diferentes variedades de cacau / Tamires Ramos Ferreira. - 2024.
83 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Eduardo Soares.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Faculdade de Farmácia, Salvador, 2024.

1. Cacau - Bahia. 2. Cacau - Pará. 3. Cacau - Melhoramento genético. 4. Cacau - Avaliação sensorial. 3. Cacau - Análise. I. Soares, Sérgio Eduardo. II. Universidade Federal da Bahia. Faculdade de Farmácia. III. Título.

CDD - 633.743

CDU - 633.74



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

TERMO DE APROVAÇÃO

TAMIRES RAMOS FERREIRA

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DE AMÊNDOAS COM POTENCIAL PARA CACAU FINO PRODUZIDOS COM DIFERENTES VARIEDADES DE CACAU

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos 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 18 de JUNHO de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Dr. SERGIO EDUARDO SOARES (ORIENTADOR)
Universidade Federal da Bahia (UFBA, BA)

Dr.ª ADRIANA CRISTINA REIS FERREIRA (EXAMINADORA)
Centro de Inovação do Cacau (CIC, BA)

Dr. JESUS NAZARENO SILVA DE SOUZA (EXAMINADOR)
Universidade Federal do Pará (UFPA, PA)

Dedico este trabalho,

*À minha mãe, ao meu pai, toda minha família, amigos e
pessoas que fizeram parte dessa caminhada.*

Meus agradecimentos,

À Deus por ser base de fé, vida, aprendizados e bênçãos vividos. Aos meus pais por todo amor, suporte e compreensão. Às amigas, Nayone, Lorena e Ana Gabriella por todo apoio, incentivo, coragem, conselhos, estarem comigo em toda essa caminhada e por sempre vibrarem por cada conquista.

Aos colegas de turma pelo apoio e resiliência durante todas as etapas do Mestrado em meio à pandemia. Em especial, Morena e Wilton pela amizade e momentos compartilhados. Ao amigo Pedro Lordelo pelo incentivo e apoio ao ingresso dessa jornada. Às parceiras de pesquisa Lívia, Marizânia e Lusiene pela ajuda, em especial Joelaine e Manuela pela parceria, amizade construída e momentos especiais. Aos amigos e colegas de Laboratório Lapaac (Fabiana, Biane, Gabrielle, Victória, Jéssica, Cecília, Lorena, Jaff, Johnnie, Eiji) e à Lene por toda ajuda, parceria, amizade, incentivo e todos os momentos compartilhados dentro e fora do laboratório, que contribuíram na minha jornada e realização deste trabalho.

Ao meu orientador Dr. Sergio Soares pelo suporte, paciência e ensinamentos. Ao Dr. Leonardo Maciel por toda ajuda, apoio, parceria e sempre atencioso. À Priscila Oliveira pelo apoio, sempre atenciosa e solícita.

Ao laboratório Lapaac, onde pude preparar e analisar minhas amostras, em especial ao coordenador e prof. Ederlan Ferreira, pela valorosa contribuição da análise de fenólicos, por todo apoio, suporte e ensino. Aos laboratórios Lapesca (profa. Carolina Souza), Laboratório Multifuncional (prof. Claudio Vaz e Jaqueline), Bromatologia (profa. Maria Eugênia, Maria e Luciana) e Laboratório Lapim pela parceria para realização das análises (utilização dos equipamentos e/ou fornecimento de materiais).

Ao CETAB e equipe, em especial ao Paulo Mesquita pela parceria das análises dos compostos voláteis. À Adriana Reis e à Laysa, pela receptividade e por contribuírem para a realização da análise de fenólicos em Ilhéus. Ao CIC pelo fornecimento das amostras de cacau para realização da pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pela bolsa de estudos concedida (nº do processo: BOL0178/2021). Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Federal da Bahia pela oportunidade de realização do mestrado.

RESUMO

Após a crise cacaueteira que se abateu no Brasil devido à vassoura de bruxa, a busca pela seleção de variedades de cacau que fossem resistentes às pragas abriu portas para a criação de melhoramento genético das variedades já existentes. As plantações de cacau na Bahia sofreram modificações genéticas contendo outras variedades como Catongo, considerado mutação albina do Forastero e com potencial sensorial e físico-químico para produção de cacau fino. Somado a esses esforços pela retomada econômica cacaueteira, abriu-se um leque de estudos e iniciativas para melhorar a produção do cacau a fim de torná-lo um produto de alta qualidade e inserido no mercado internacional. A qualidade do cacau está atrelada a variáveis condicionantes presentes em todo seu plantio e etapas de produção. Neste contexto, o trabalho visa ratificar a potência cacaueteira existente no Sul da Bahia para a produção do cacau fino através da caracterização dos parâmetros físico-químicos em amêndoas fermentadas e secas de cacau selecionadas de diferentes variedades (Catongo, Ponta Verde e Parazinho) produzidos nas regiões Sul da Bahia e no Pará. Compostos de interesse para cacau fino foram investigados em amêndoas de cacau fermentadas e secas através da análise dos compostos fenólicos monoméricos e poliméricos, metilxantinas, ácidos graxos e compostos voláteis. Os resultados mostram que os cacaos Catongo da Bahia apresentam altos teores de teobromina ($21,85 \text{ mg.g}^{-1}$; $22,40 \text{ mg.g}^{-1}$), epicatequina ($4,38 \text{ mg.g}^{-1}$; $9,12 \text{ mg.g}^{-1}$) e polifenóis ($56,20 \text{ mg.g}^{-1}$; $132,99 \text{ mg.g}^{-1}$) em comparação com as amêndoas brancas do cacau Ponta Verde do Pará ($16,26$; $1,95$; $25,33 \text{ mg.g}^{-1}$) e amêndoas roxas de Parazinho da Bahia ($20,30$; $2,06$; $22,17 \text{ mg.g}^{-1}$), respectivamente. Perfil de ácidos graxos diferiram estatisticamente entre as amostras, sendo Catongo Bahia da Fazenda Leolinda com melhor perfil de insaturados (SFA/UFA 1,70%). Composição volátil apresentou compostos de aroma fino em todas as amostras, diferentes perfis aromáticos e ausência de off-flavours.

Palavras-chave: Cacau. Fermentação. Fenólicos. Compostos Voláteis. Ácidos graxos.

ABSTRACT

Due to a cocoa crisis caused by witchcraft's broom in Brazil, researchers began selecting cocoa varieties that were resistant to shade. This led to genetic improvements in existing varieties. Cocoa plantations in Bahia were genetically modified to include other varieties such as Catongo, an albino mutation of Forastero. These genetic modifications have sensorial and physicochemical potential, which can be used to produce fine cocoa. In addition to these efforts for the economic recovery of the cocoa sector, a range of studies and initiatives were opened to improve cocoa production with the aim of making it a high-quality product and inserted into the international market. The quality of cocoa is determined by various factors present during the planting and production process. In this context, the work aims to ratify the existing cocoa power in southern Bahia for cocoa production through the characterization of physicochemical parameters in fermented and dried cocoa beans selected from different varieties (Catongo, Ponta Verde and Parazinho) produced in the southern regions of Bahia and Pará. Monomeric and polymeric phenolic compounds, methylxanthines, fatty acids, and volatile compounds were analyzed to investigate compounds of interest in fermented and dried cocoa beans. The results show that Catongo cocoas from Bahia have high levels of theobromine (21.85 mg.g⁻¹; 22.40 mg.g⁻¹), epicatechin (4.38 mg.g⁻¹; 9.12 mg. g⁻¹; 9.12 mg.g⁻¹) and polyphenols (56.20 mg.g⁻¹; 132.99 mg.g⁻¹) compared to white cocoa beans Ponta Verde do Pará (16.26; 1.95; 25.33 mg .g⁻¹) and purple almonds from Parazinho da Bahia (20.30; 2.06; 22.17 mg.g⁻¹), respectively. The fatty acid profile varied significantly between the samples. CATBAJT had the best unsaturated profile (SFA/UFA 1.70%). The volatile composition showed fine aroma compounds in all samples, different aromatic profiles, and the absence of off-flavors.

Keywords: *Cocoa. Fermentation. Phenolics. Volatile Compounds. Fat acids.*

LISTA DE FIGURAS

<i>CAPÍTULO I.....</i>	12
Figura 1 Produção mundial de amêndoas de cacau (toneladas)	17
Figura 2 Estados produtores de amêndoas de cacau do Brasil (toneladas)	18
Figura 3 Produção de amêndoas de cacau do Brasil (toneladas)	18
Figura 4 Cacau infectado pela Vassoura-de-bruxa	19
Figura 5 Cacau Catongo in natura	23
Figura 6 Cacau Catongo fermentado e após secagem	23
Figura 7 Parte interna das sementes de cacau cruas de diferentes variedades	27
Figura 8 Metilxantinas do cacau	29
Figura 9 Estrutura molecular das Procianidinas do cacau	30
Figura 10 Estrutura molecular dos flavonóis de cacau	31
Figura 11 Tipos de aromas presentes nas amêndoas de cacau	32
 <i>CAPÍTULO II.....</i>	
Figura 1 Dendrograma de análise de agrupamento hierárquico associado ao mapa de calor dos perfis de VOCs das quatro variedades de cacau	78

LISTA DE TABELAS

<i>CAPÍTULO II</i>	46
Tabela 1 Condições cromatográficas em gradiente usado na separação dos compostos fenólicos e metilxantinas no HPLC UV-VIS	53
Tabela 2 Parâmetros utilizados para curva dos padrões de compostos fenólicos e metilxantinas (ANEXO)	81
Tabela 3 Compostos fenólicos e metilxantinas presentes nas amêndoas fermentadas e secas de diferentes variedades e regiões geográficas	56
Tabela 4 Valores médios dos compostos fenólicos oligoméricos	60
Tabela 5 Composição dos ácidos graxos das amêndoas de cacau fermentadas e secas (%)	63
Tabela 6 Compostos voláteis presentes nas amêndoas de cacau fermentadas e secas das variedades analisadas expressos em percentual (%)	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CATBA	Catongo da Bahia Fazenda Lagedo D'Ouro
CATBAJT	Catongo da Bahia Fazenda Leolinda
CIC	Centro de Inovação do Cacau
ICCO	International Cocoa Organization
PAZBA	Parazinho da Bahia
PVPA	Ponta Verde (Pará)

SUMÁRIO

<i>CAPÍTULO I – Análise físico-química de amêndoas com potencial para cacau fino produzidos com diferentes variedades de cacau</i>	12
1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1 Cacau no contexto produção e comercialização	16
3.2 Histórico do Cacau no Sul da Bahia	18
3.3 Novas variedades clonais do cacau	20
3.4 Cacau Catongo	22
3.5 Cacau Fino	24
3.6 Características do Cacau	26
3.7 Compostos Fenólicos e Metilxantinas	28
3.8 Ácidos Graxos presentes no cacau	31
3.9 Compostos voláteis presentes no cacau	32
REFERÊNCIAS	34
<i>CAPÍTULO II – Estudo comparativo do cacau de sementes brancas produzidos no Brasil: Potenciais Cacau Tipo Fino Sul Da Bahia</i>	46

Capítulo I

Análises físico-químicas de amêndoas com potencial para cacau fino produzidos com diferentes variedades de cacau.

1 INTRODUÇÃO

A amêndoa de cacau (*Theobroma cacao* L.) é matéria-prima base utilizada para produção de nibs, manteiga de cacau e chocolate, produtos apreciados mundialmente e de grande demanda, não somente pelas suas características organolépticas, mas também devido aos seus benefícios à saúde (Pedan et al., 2017; Torres-Moreno et al., 2015). A qualidade das amêndoas de cacau está diretamente relacionada a complexidade de sabores e aromas únicos advindas do processo fermentativo e secagem, que expressam suas características intrínsecas (Aprotosoiaie et al., 2016).

A composição dos atributos sensoriais e propriedades nutricionais presentes nas amêndoas de cacau é formada por metilxantinas (cafeína e teobromina), compostos fenólicos polifenóis, flavonóis (catequina, epicatequina), compostos voláteis, frações lipídicas, carboidratos e proteínas, que se diferenciam de acordo com a variedade genética do cacaueiro, bem como sua localização geográfica e manejo em toda etapa de beneficiamento (Cooper et al., 2008; Aprotosoiaie et al., 2016). Essa diferença de compostos e variáveis interferem na formação de sabor e aroma, características importantes para classificação do cacau no mercado mundial.

Além dessas características, as amêndoas de cacau ganham destaque quanto ao seu valor nutricional e benefícios à saúde associados ao teor de compostos fenólicos como polifenóis (Cinar et al., 2021; Cooper et al., 2008; Pedan et al., 2017). Flavonóis catequina e epicatequina são os mais abundantes e possuem propriedades antioxidantes, antiinflamatórias, vasodilatadoras, antimicrobianas, analgésicas, dentre outras (Efraim et al., 2010; Quiroz-Reyes & Fogliano, 2018; Cinar et al., 2021).

Forastero, Criollo e Trinitario são as três principais variedades genéticas de cacau mundialmente comercializada. Por muito tempo o cacau brasileiro foi considerado como bulk, pela variedade Forastero. Suas características físico-químicas e sensoriais as classificam como cacau “bulk” (sem aroma) ou fino (aromático/superior) (Santos et al., 2015; Żyżelewicz et al., 2016). Esta última definição agrega a origem, genética e qualidade fermentativa do cacau. Em razão da infestação da doença “Vassoura de bruxa” pelo fungo *Moniliophthora perniciosa* que se abateu na Bahia século passado (Barel, 2005; Santos et al., 2015), as plantações de cacau na Bahia sofreram modificações genéticas e novas variedades clonais foram desenvolvidas visando resistência ao fungo e produtividade. Hoje, a região Sul da Bahia possui variedades híbridas e clones de cacau de qualidade superior e com grande potencial fino permitindo a retomada econômica cacaueira do estado e do país (Santos et al., 2015).

Comercialização de amêndoas de cacau fino atende um nincho de mercado mundial equivalente a menos de 5%. Recentemente, o Brasil está entre os países produtores exportadores de cacau de sabor fino, com sua capacidade máxima de produção e ocupa a sétima posição mundial. No ano de 2022, a Bahia contribuiu com 40,07% da produção de cacau, correspondendo a cerca de 109.748 toneladas de amêndoas de cacau como o segundo estado maior produtor (IBGE, 2022).

Dentre as diversidades genótípicas de cacau, há o cultivar Catongo, considerado mutação do Forastero e com potencial sensorial e físico-químico para produção de cacau fino (Leite et al., 2013; Das Virgens et al., 2020). O cacau Catongo é uma das variedades presentes no Sul da Bahia e destaca-se pela coloração branca dos cotilédones da semente por não apresentar o característico pigmento antociânico, comumente encontrado nas outras espécies. Ainda há poucos estudos explorando a qualidade dessa variedade e seu potencial no comércio mundial (Cruz et al., 2013; Maciel et al., 2017; Collin et al., 2023).

A partir deste contexto do panorama atual do cacau brasileiro na inserção no mercado mundial visto reconhecimento produtivo de qualidade superior compreende-se a necessidade de avaliar o potencial genotípico regional Sul da Bahia em produção de cacau fino, desmistificando variedades Forastero tipo Bulk através da análise dos parâmetros físico-químicos do cacau produzido nessa região. Diante disso, este trabalho objetiva analisar as características físico-químicas de diferentes amostras de amêndoas fermentadas e secas de cacau tipo Forastero cultivadas em diferentes estados e regiões do Sul da Bahia visando contribuir para sua caracterização e estabelecimento do seu potencial como cacau fino.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Diante da importância da valorização do cacau brasileiro no cenário mundial e do seu aperfeiçoamento de classificação da qualidade, este trabalho apresenta-se com o objetivo analisar, mediante análises físico-químicas como parâmetros de qualidade, amêndoas de cacau fermentadas e secas selecionadas de diferentes variedades (Catongo, Ponta Verde e Parazinho) produzidos nas regiões Sul da Bahia e no Pará para auxiliar na caracterização de cacau fino, visando contribuir para expansão do conhecimento das suas características e potenciais relacionados com a qualidade de um cacau fino comercial.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Determinar o perfil de ácidos graxos nessas amostras;
- ✓ Determinar o perfil de compostos voláteis;
- ✓ Quantificar os compostos fenólicos monoméricos (catequina e epicatequina), metilxantinas (teobromina e cafeína) e o perfil dos fenólicos poliméricos;
- ✓ Fazer correlação dos dados obtidos nas amêndoas para estabelecer parâmetros para classificação do cacau fino e diferenças existentes entre as amostras obtidas em diferentes regiões produtoras;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

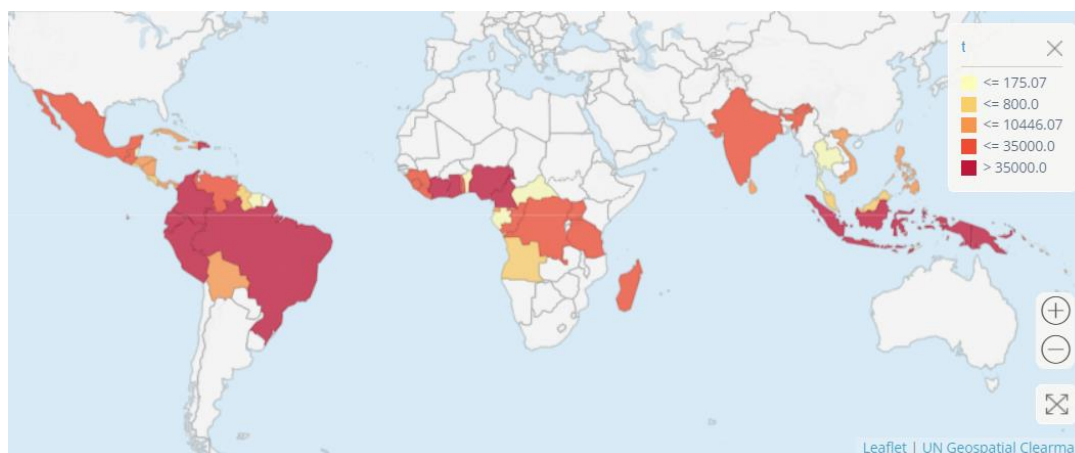
3.1 Cacau no contexto produção e comercialização

O cacauieiro (*Theobroma cacao* L.) é uma espécie de planta frutífera pertencente à família Malva (Malvaceae) e gênero *Theobroma*. Denominada *Theobroma cacao* L. a partir de 1753 (Efraim, 2009; Lopes et al., 2011; Silva Neto, 2001), tem origem advinda da Bacia Amazônica, centro de sua diversidade (Alves, 2002; Motamayor et al., 2002). Por ser uma árvore típica dos trópicos úmidos, seu desenvolvimento e cultivo são favoráveis ao ambiente quente e úmido em um limite geográfico compreendido entre os paralelos 20°N e 20°S (Batalha, 2009).

O cacau (*Theobroma cacao* L.) é um fruto cultivado globalmente em regiões tropicais úmidas, compreendendo a América Central e do Sul, África e Ásia (Batalha, 2009). Toda essa extensão territorial de capacidade produtiva de cacau demonstra a adaptabilidade do cacauieiro ao meio a partir da domesticação de sua ampla variedade de genótipos (Araque et al. 2012).

Costa do Marfim, Gana, Nigéria, Equador, Indonésia, Camarões e Brasil são os países que detém a maior produção de cacau (Teye et al., 2013). Em 2023, a produção mundial de cacau foi de 4996 milhões de toneladas, sendo Costa do Marfim o maior produtor correspondendo a quase metade desta produção (2241 milhões de toneladas) (ICCO, 2023). Dentre os países produtores, o Equador destaca-se como uma das áreas de maior cultivo de cacau fino, tendo a variedade Nacional caracterizada cacau fino diante de seu sabor (Afoakwa et al., 2008).

Figura 1 – Produção de amêndoas de cacau (toneladas)

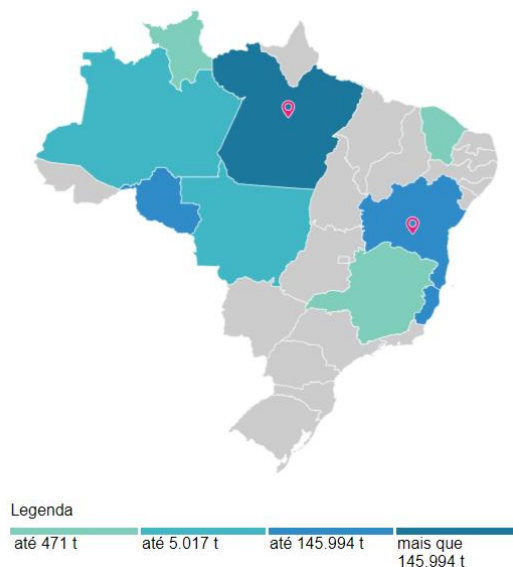


Fonte: FAO, 2022.

O Brasil ocupa a 7ª posição de produção cacaueira, produzindo 220 toneladas (ICCO, 2023). Entretanto, deste volume, aproximadamente 5 a 10% do cultivo de cacau é do tipo

fino. Recentemente, o país entrou para o roll de países produtores e exportadores mundiais de cacau fino (ICCO, 2020). Os estados que cultivam, responsáveis pela produção e comercialização do cacau no Brasil são Amazonas, Roraima, Pará, Bahia, Espírito Santo, Rondônia, Minas Gerais e Mato Grosso (Figura 2) (IBGE, 2022).

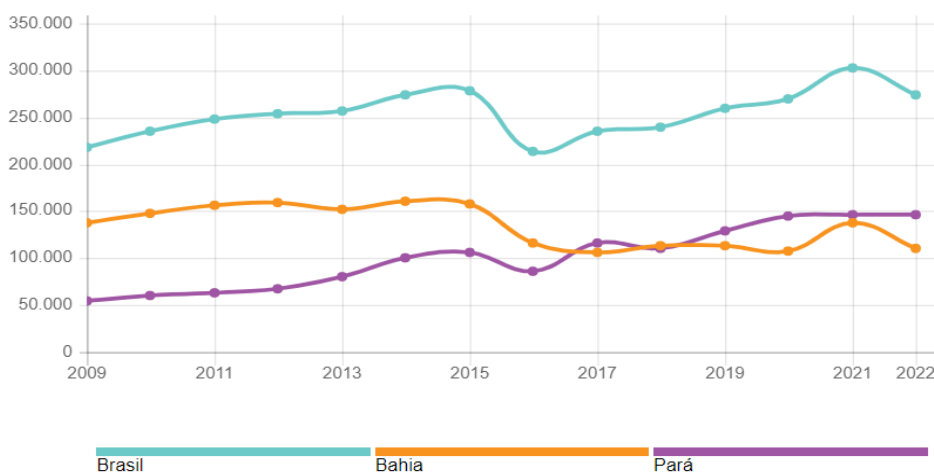
Figura 2 – Estados produtores de amêndoas de cacau do Brasil (toneladas)



Fonte: IBGE, *Produção Agrícola 2022*. IBGE, 2023

A maior produção de cacau do Brasil compete aos estados da Bahia e do Pará, oscilando ao longo dos anos (Figura 3), representando cerca de 95% da produção nacional. Atualmente, o estado do Pará é o maior produtor de cacau do país. A região Sul da Bahia é a segunda maior produtora de amêndoas de cacau.

Figura 3 – Produção de amêndoas de cacau (toneladas)



Fonte: IBGE, *Produção Agrícola 2022*. IBGE, 2023.

No final de 2023, os estados produtores de cacau Rondônia, Pará e Bahia ganharam o V Concurso Nacional de melhor cacau do país, considerado um cacau de excelente qualidade comercial. Recentemente, produtores da Bahia e Pará foram premiados internacionalmente como melhor cacau tipo fino inseridos entre as melhores amêndoas do mundo no concurso Cacao of Excellence Awards (CEA, 2023). Isso demonstra as potencialidades do cacau brasileiro frente ao comércio mundial de cacau e os esforços de uma produção de qualidade retomando seu lugar de destaque após longos anos de baixa em razão do acometimento da doença de Vassoura-de-Bruxa.

3.2 Histórico do Cacau no Sul da Bahia

Historicamente, cacau na Bahia foi notado em 1655 por D. Vasco de Mascarenhas que relatou sobre o fruto ao capitão-mor Grão-Pará. Os primeiros cultivos no Sul da Bahia foram em 1746 no município de Canavieiras a partir de mudas Forasteiro recebidas do Pará pelo colonizador francês Luiz Frederico Warneau. Sete anos depois, o cultivo iniciou em Ilhéus, onde até hoje reina a cultura do cacau sendo local de referência cacaueira (Heine, 2004; Sanches, 2006).

Ao longo dos anos o cacau foi se tornando um valioso produto comercial e assim inicia-se as primeiras exportações em 1860, para a América do Norte. Em ascensão, nas décadas iniciais do século XX, o cacau passou a ser um produto relevante para a exportação da Bahia modificando o cenário socioeconômico da região e do país (Monteiro et al., 2009).

Por volta de 1989, o acometimento da propagação da doença denominada “Vassoura de Bruxa” nas plantações de cacau do Sul da Bahia comprometeu acentuadamente a produção de cacau do país, gerando grandes prejuízos econômicos e ambientais (Monteiro et al., 2009). Por anos, esteve inicialmente confinada a região Amazônica e posteriormente se disseminou rapidamente na Bahia e no Espírito Santo em 1989 em razão das favoráveis condições climáticas do local e baixo nível de resistência dos cacaueiros encontrados (Lopes et al., 2011; Sodré et al., 2017). Na época, o Brasil era o segundo maior produtor mundial de cacau e tal acontecimento prejudicou mais de 90% da produção de cacau deixando o Brasil um país exportador para importador de cacau.

A vassoura-de-bruxa é causada pelo fungo *Moniliophthora perniciosa* e considerada uma das doenças mais devastadoras do cacau (MEINHARDT et al., 2008). Após a infestação na planta, as flores hipertrofiam originando frutos com aspectos deformados de “morango”, de baixa resistência. Quando os frutos jovens são infectados, há mudança do aspecto para

mais alongado, enquanto os adultos apresentam manchas negras e rígidas, sendo assim denominados “podridão negra” (Figura 3) (SCARPARI, 2005).

Figura 4 – Cacau infectado pela Vassoura-de-bruxa



Fonte: Senar, 2018

A partir da introdução desse fitopatógeno nas plantações cacaueiras do Brasil, houve a necessidade de preservar a base genética do cacau, intensificação de estudos e buscas por variedades de cacau que permitissem criar novos genótipos para obtenção de maior resistência à doença e, ao mesmo tempo, maior rendimento e produtividade (Efraim et al., 2010).

De acordo com Monteiro et al., 2009, a primeira variedade híbrida na Bahia rumo à resistência do fungo foi originária de clones Scavina 6 (SCA6) e ICS1, classificados por serem resistentes e produtivos. Cacau híbrido é originado a partir do cruzamento entre plantas diferentes para obtenção de ambas características. Além de ter maior resistência à vassoura-de-bruxa, a variedade Scavina é considerada cacau fino por possuir notas aromáticas florais em sua polpa e grão (Afoakwa, 2008; Kadow et al., 2013).

Entretanto, esse híbrido não foi muito promissor pela susceptibilidade ao fungo *Ceratocystis cacaofunesta* e não tão resistente ao *Moniliophthora perniciosa*. A partir deste, a Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira (CEPLAC), em conjunto com fazendeiros e pesquisadores, iniciou programa de melhoramento genético participativo para seleção de cultivares parentais, critérios de informações agronômicas e genéticas para ampliar a diversidade cacaueira com plantas altamente resistentes a Vassoura-de-Bruxa e de boa produtividade (Pires, 2003; Lopes et al., 2011).

O germoplasma criado pela CEPLAC objetivou a criação de cultivares híbridas clonais que fossem resistentes à vassoura-de-bruxa, além de obter coleções e programas de melhoramento genético (Bartley, 2005). Variedades clonais selecionadas do Banco Ativo de Germoplasma da CEPLAC e de áreas de produtores foram substituídas pelos cacaueiros infectados e multiplicadas por meio da prática da enxertia (Monteiro e Ahnert, 2012). Essas técnicas estratégicas e esforços em prol da recuperação cacaueira resultou em interessantes

genótipos de cacau e permitiu o surgimento de cultivares mutantes naturais (a exemplo do Catongo), que são cultivados até o momento.

Em adição, a adoção de técnicas de utilização de clones autocompatíveis e manejos em blocos monoclonais se tornou uma prática eficiente por permitirem que os genótipos de cacau sejam plantados em blocos separados evitando compatibilidade sexual entre as cultivares, obtendo melhor controle varietal (Ahnert e Eskes, 2018).

O estado da Bahia e o Brasil têm-se beneficiado por essa maior diversidade genética pela possibilidade de obtenção de diferentes grupos genéticos em suas culturas e desenvolvimento de clones e híbridos de cacau resistentes à vassoura-de-bruxa. Esses clones apresentam elevada relação inter-genética devido à predominância de cruzamentos de Scavina 6 com outros clones (Ahnert e Eskes, 2018).

Embora a susceptibilidade à doença em variedades locais de cacau da Bahia ter sido relatada em Lopes et al., 2011, no estudo de Marssaro et al., 2020, foram encontrados 32 genótipos de cacau menos susceptíveis, indicando resultados positivos do melhoramento genético e ampliação da diversidade genética da região. Marssaro et al., 2020, baseado no estudo de Bejamim et al., 2016, também trazem à reflexão a permanência da origem genética em novas culturas em razão do surgimento de novas espécies de cacau por cruzamentos aleatórios com clones resistentes, como o Scavina-6, que foram distribuídos pela CEPLAC.

Apesar do constante aprimoramento genético do cacau, os produtores vêm aprendendo a conviver com a vassoura-de-bruxa e outras doenças de modo a minimizar riscos de perda da produção. Nos dias atuais, muitas fazendas produtoras de cacau utilizam mudas advindas dessa revolução genética cacaueira e as aprimoram com técnicas agrícolas de enxertia visando aprimoramento de sua produção, resistência a pragas e um cacau de qualidade quanto as suas características bioquímicas e sensoriais para melhor comercialização (Lavanhole et al., 2019).

No estado da Bahia, a produção cacaueira constitui uma importante atividade agrícola brasileira. A diversidade genética do cacau é baseada pela recombinação genética e, naturalmente, pelo mecanismo de polinização. Boa parte desse material genético do cacau encontra-se em bancos de germoplasmas sob responsabilidade do CEPLAC. Um banco está localizado na Bahia e outro no Pará, juntos correspondendo a mais de 3.000 acessos, onde cerca de 90% desse material silvestre foi coletado nas bacias Amazônicas do país (Lopes et al., 2011, Monteiro e Ahnert 2012).

3.3 Variedades e novas cultivares de cacau

O cacau possui diversas variedades que são classificadas de acordo com suas características botânicas (tamanho da planta, das folhas, formato e cor dos frutos, dimensões das sementes e quantidade de polpa, dentre outras especificidades como captação solar, resistência a pragas e fatores ambientais) (Monteiro et al., 2009). Essas características dão particularidades sensoriais e físico-químicas ao cacau (Afoakwa et al., 2008; Elwers et al., 2009).

A base genotípica do cacau compreende três variedades, Forastero, Trinitário e Criollo. Dessas, o Forastero é a variedade correspondente a maior produção e comercialização de cacau no mundo (Monteiro et al., 2009). O cacau Trinitário é uma hibridização do Forastero e Criollo (Elwers et al., 2009). Entretanto, há diversas subvariedades de cacau originadas a partir dessas. Ao longo do tempo, a hibridização permitiu a obtenção de novas cultivares inseridas no mesmo grupo genético, conferindo importantes diferenciações. De acordo com o estudo realizado por Motamayor et al., (2008) foi possível identificar nove subvariedades do grupo Forasteiro: Amelonado, Contamana, Curaray, Guiana, Iquitos, Marañon, Nacional, Nanay e Purús, demonstrando uma ampla diversidade genética do cacau.

O cacau Forasteiro é a variedade que dá bagagem para mais subtipos de cacau nas plantações cacaueiras da Bahia e região Amazônica (Beckett, 2009; Souza, 2010). Forasteiro possui alta resistência às doenças, boa produtividade, apresenta formato oval, sementes achatadas, cotilédones cor violeta mais intenso e marrons escuros após fermentadas, fermentação mais prolongada e produz cacau rico em manteiga, com alto teor de fenólicos, sabores adstringentes e ácidos, comuns e notas menos aromáticas (Beckett, 2009; Monteiro et al., 2009). Contudo, suas subvariações vêm desmistificando alguns parâmetros de qualidade dessa espécie (Castro-Alayo et al., 2019).

Criollo é considerado um cacau de ótima qualidade possui aroma e sabor suave, com baixo amargor, sendo um excelente produto para produção de cacau fino (Castro-Alayo et al., 2019). Porém, possuem baixa resistência a doenças, pragas e rendimento. Suas sementes são grandes, arredondadas, cotilédones mais claros ou brancos, polpa doce e fermentação mais curta (Bartley, 2005; Elwers et al., 2009). Já o Trinitário, híbrido das duas variedades citadas anteriormente, contém características das duas espécies, geralmente com maior resistência a pragas e sabor e aroma suave e frutado (Efraim, 2004), também é notado pela produção de cacaos de alta qualidade, com possui cotilédones variando coloração branca a violeta-pálida (Pires, 2003; Beckett, 2009).

Na Bahia, a maioria das espécies de cacau são originárias do Scavina -6 (Monteiro et al., 2009). Descendentes de Forasteiro há variedades como Pará/Parazinho, Maranhão,

Catongo. A cultivar Parazinho, a exemplo, é um híbrido Forasteiro originário do Pará e cultivado na Bahia conhecido como um cacau comum (Bulk) apresentando sabor adstringente, amargo, ácido, aroma cacau e ácido, sementes roxas e longa fermentação. Além dessas, há outras variedades como BN34, PS1319, CEPEC2002, Ipiranga I, PH16, que aos poucos foram descobertas, diagnosticadas por processos mutantes e/ou naturais e sendo caracterizadas demonstrando potenciais de qualidade e valor comercial (Soares e Ferreira, 2019).

Além dessas cultivares, é possível encontrar outras que ampliam a diversidade genética da Bahia diante das constantes pesquisas e esforços de ampliação genotípica. Identificar as origens genéticas e a diversidade dos genótipos é relevante para nortear novas possibilidades de cruzamentos de cacau visando resistência a doenças, produtividade, rentabilidade e atributos de qualidade. Nesse contexto, essa diversidade cacauífera favorece um leque de qualidade físico-química e sensorial que permite impulsionar o cacau como um alimento e produto de grande versatilidade e potencialidade para toda a rede produtiva e comercial de cacau fino.

A variabilidade até então conhecida e estudada das populações brasileiras de cacau não perpassa toda a amplitude de variação inerente ao *Theobroma cacao* existente no Brasil. Existe uma ampla variação de características notórias que vem sendo descobertas tais como cacaos com presença ou ausência de pigmentos antociânicos em diferentes peças florais, frutos, sementes e folhas, que se diferenciam daquelas relativas a fruto e semente. Dentre essas, têm-se o Catongo da Bahia e Ponta Verde, do Pará.

O cacau Ponta Verde é um clone do cacau Catongo, oriundo da região transamazônica, produzido no estado do Pará. Quanto às suas características, pode ser tipo rugoso ou liso (vagem), possuem sementes brancas, mas também pode conter roxas. Ainda há poucos dados disponíveis a respeito dessa cultivar, sendo informações encontradas em sites de produção e de produtores locais.

3.4 Cacau Catongo

O cacau Catongo é considerado uma mutação albina espontânea do genótipo Forastero (Batalha, 2009). Na Bahia, foi encontrado pela primeira vez na localidade de Pirangi, hoje nomeada Itajuípe, em meados da década de 1930, na fazenda Catongo, sendo assim denominado (Dantas Neto et al., 2005).

Apesar de apresentar sementes brancas semelhantes ao tipo Criollo, o Catongo foi incorporado à população Forastero por possuir características deste fruto como casca dura e

conter mais de 30 sementes por fruto (Batalha, 2009). Os cotilédones das sementes do Catongo são brancos devido à ausência de gene expressivo para pigmento antociânico em razão de um inibidor enzimático responsável pelo bloqueio de enzimas sintetizantes de antocianinas, que confere coloração violeta/ roxa às demais variedades de cacau (Figura 5) (Bartley, 2005).

Figura 5 – Cacau Catongo in natura



Fonte: lajedodoouro.com.br/ <https://forumdocacau.com.br>

Figura 6 – Cacau Catongo fermentado e após secagem



Fonte: cacausulbahia.org/; Da autora, 2023.

Por ser uma variedade altamente suscetível à vassoura-de-bruxa e de mediana resistência à “podridão parda” boa parte das pesquisas relacionadas a este cacau são voltados a estudos genéticos, como planta controle parâmetro para estudos destas doenças (Benjamin et al. 2016; Marssaro et al., 2020; Pimenta Neto et al. 2018; Meraz-Perez et al., 2021).

De acordo com Batalha, 2009, o cacau Catongo é um cacau de elevada acidez, maior quantidade de ácido graxo insaturados oleico (35,72%) e linoleico (30,8%) em suas amêndoas quando comparado a variedades amelonadas, sendo mais saudáveis e podendo obter uma especial qualidade na manteiga de cacau. Sensorialmente, o mesmo estudo relata que a variedade apresenta sabor mais doce e menor sabor cacau.

Santana et al., 2020 verificaram que o Catongo é conhecido por safra temporã, o que implica maior notoriedade de genes recessivos para antocianina em sua reprodução. O estudo contribui para embasar conhecimento técnico na busca de reconhecimento de Denominação de Origem – Catongo Sul da Bahia.

Ainda com de poucos estudos acerca das características físico-químicas desta cultivar, algumas pesquisas apontam o Catongo com características semelhantes ao cacau Criollo quanto a qualidade e potencial comercial das suas amêndoas de cacau tipo fino. Alguns estudos revelam que as sementes de Catongo possuem potenciais para cacau fino (Cruz et al., 2013; Leite et al., 2013; Maciel et al., 2017, Deus et al., 2018, Deus et al., 2020, Das Virgens et al., 2020).

Seu potencial fino tem sido notório em seus chocolates com sabores mais suaves e em suas amendoas premiadas nacional e internacionalmente. É um genótipo que produz amêndoas e chocolate mais claros, suaves e com notas florais e nozes, sabor doce (Ferreira, 2017) e também vem sendo notado quanto aos possíveis benefícios á saúde diante das elevadas concentrações de teobromina e antioxidantes (Leite et al., 2013; Deus et al., 2018).

3.5 Cacau fino

O Anexo “C” do Acordo Internacional do Cacau conceitua a seguinte definição funcional para cacau fino:

“Cacau fino é definido como cacau livre de defeitos de sabor, ao mesmo tempo que fornece um perfil de sabor complexo que reflete a experiência do produtor e o “terroir”, ou a sensação do ambiente específico onde o cacau é cultivado, fermentado e seco. O cacau fino que cumpra estes critérios básicos também pode oferecer uma importante diversidade genética, bem como um património histórico e cultural.” (ICCO, 2010)

Nesta definição, a condição para a não inclusão de “defeitos de sabor” inclui a não detecção de off-flavours, relatados como notas mofadas, sujas, defumadas ou excessivamente fermentadas, como podres e pútridas. Também vale ressaltar que não entra para a definição amêndoas de cacau provenientes de fermentações artificiais ou modificadas, com adição de aromatizantes.

Em 2019, o Brasil foi inserido na lista de países exportadores 100% de cacau fino e aroma, reconhecido pela Organização Internacional do Cacau (ICCO). Esta relevante certificação imprimiu o esforço e trabalho de toda cadeia produtora de cacau do país, bem como das instituições Ceplac (Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira) e CIC (Centro de Inovação do Cacau) na busca de retomar o valor e a qualidade do cacau brasileiro. Vale ressaltar que esta certificação é conferida pela ICCO desde 1972, o que reforça uma

relevante conquista para o Brasil em mostrar a potencialidade das suas amêndoas de cacau através dos estudos genéticos realizados para recuperação das plantações de cacau após acometimento da Vassoura-de-bruxa.

Para o comércio mundial de cacau e chocolate, a definição de cacau fino se baseia majoritariamente em suas características sensoriais, identificado pelos seus sabores diferenciados, como florais, frutados, amadeirados, herbais, amendoados, entre outros. A comercialização de cacau tipo fino é um nincho que agrega alto valor às amêndoas de cacau com venda que pode chegar até 10 vezes mais comparado ao valor base de cacau comum. Entretanto, não há um critério fixo para estabelecimento desse valor, estando ele estabelecido pelos próprios produtores, baseado em seus custos produtivos e características de qualidade de suas amêndoas (Sánchez et al., 2020).

Apesar da definição descrita pela ICCO para cacau de sabor fino, este conceito ainda continua sendo debatido para que possa ser usado como referencial para determinação de um cacau classificado como tal. Dos Santos et al., 2015 relatam que o conceito tem diferentes perspectivas de interesses (ICCO, indústrias e pesquisadores). Entretanto, o atributo aroma é ponto chave para um consenso. Tipicamente, critérios de origem genética, características morfológicas, sabor das amêndoas de cacau, compostos e aspectos químicos, níveis de fermentação, processo de secagem, acidez, presença de sabores indesejados, percentual de bolor interno e níveis de impurezas são aceitos e empregados para avaliar a qualidade do cacau de sabor fino.

Na definição do Anexo C (ICCO), ao englobar o “terroir”, leva-se em consideração a origem do cacau, ambiente natural da região que é produzido, englobando, além do clima, solo, altitude, também todo seu processo pós-colheita que conferirá particulares características sensoriais ao cacau produzido naquela região e seus subprodutos como o chocolate.

A partir desse conceito e dos estudos que relacionam compostos presentes no cacau com a localização geográfica (Fanning et al., 2023), houve crescente interesse na rastreabilidade da origem geográfica e produtora do cacau, permitindo maior conhecimento acerca de sua produção, origem e qualidade. Com isso pode-se criar e conceber Indicação Geográfica (IG) e Identificação de Procedência (IP) para alguns cacaos produzidos em Rondônia, Linhares (ES), Pará e região Sul da Bahia, sendo importante estratégia comercial e de inovação das origens de cacau.

No Brasil, em especial a região Sul da Bahia, os cacaos considerados tipo fino apresentam atributos que podem ser intrínsecos à região produtora, sendo um fator importante para agregação de valor. Atualmente, busca-se a Denominação de Origem (DO) para o cacau

Sul da Bahia, onde baseada na Lei nº 9.279, de 14 de maio de 1996, é o nome geográfico de país, cidade, região ou localidade de seu território, que designe produto ou serviço cujas qualidades ou características se devam exclusiva ou essencialmente ao meio geográfico, incluídos fatores naturais e humanos. A solicitação deve incluir descrição das características intrínsecas do cacau e das qualidades, sendo estas exclusivas em razão do meio geográfico ou fatores naturais e humanos.

3.6 Características do Cacau

Quanto às suas características botânicas, o cacaueiro pode medir 5, 10 e até 20 metros de altura e copa medindo em torno de 4 metros de diâmetro, dependendo do modo de cultivo (Batalha, 2009; Silva Neto, 2001). O rendimento máximo acontece a partir do oitavo ano, 4 anos após início dos primeiros frutos. A partir desse início produtivo, vagens maduras de cacau podem ser encontradas durante todo o ano, com quantidades relativas às estações produtivas (Silva Neto, 2001).

As pequenas flores do cacaueiro brotam nos troncos e ramos da árvore e podem ser cor-de-rosa ou brancas, a depender da variedade do cacau. Após cinco a seis meses, as flores originam os frutos (Barel, 2012). Seu fruto, o cacau, possui forma oval alongada ou esférica variando de 12 a 30 cm, superfície da casca lisa ou esפה (rugosa) e coloração externa das vagens variando do verde para amarelo/laranja/vermelho durante o amadurecimento. O cacau contém de 20 a 40 sementes que são revestidas por uma polpa branca, adocicada e mucilaginosa (Batalha, 2009). Tais características podem variar pela ampla diversidade genética e serem influenciadas por questões ambientais (Bartley, 2005; Schawe et al., 2013).

A parte interna das sementes de cacau é constituída de um embrião (gérmen) e dois cotilédones envoltos pela testa. Os cotilédones são formados por duas células. As cores internas da semente in natura podem variar do branco ao violeta, determinada pela sua variedade genotípica (Figura 7) (Batalha, Beckett, 2009). Já externamente, a polpa é formada por tecido vegetal composto de células esponjosas de cor branca com características adocicada e mucilaginosa, em que é constituída de fibra pectina, proteínas, carboidratos (glicose, sacarose e frutose), água, ácido cítrico e sais inorgânicos (Batalha; Becket, 2009).

Figura 7 – Parte interna das sementes de cacau cruas de diferentes variedades



Fonte: Fórum do cacau (2019). <https://forumdocacau.com.br>

A constituição química dos compostos presentes nas sementes de cacau e seus teores são inerentes ao fruto e à sua variedade. A depender da variedade genética, a polpa e sementes podem ter mais ou menos acidez, dulçor, adstringência, amargor, bem como variar o quantitativo de seus compostos fenólicos e nutricionais (Afoakwa et al., 2008; Kongor et al., 2016).

Determinantes geográficos, condições botânicas e ambientais também influenciarão no quantitativo desses compostos que, por sua vez, são importantes substratos para as reações químicas que ocorrem durante a sua transformação em amêndoas de cacau (denominação atribuída após a perda germinativa das sementes) na etapa de fermentação e secagem (Aprotosoia et al., 2016; Oracz et al., 2015). Essas modificações químicas são fundamentais por propiciarem formação e/ou liberação de compostos relevantes para as características organolépticas do cacau (Becket, 2009; Kongor et al., 2016).

Os mecanismos fermentativos ocorrem naturalmente em razão de um processo microbiológico espontâneo com ação de leveduras, bactérias ácido acéticas e ácido lácticas (Macêdo et al., 2013; Castro-Alayo et al., 2019). Durante a fermentação, com a difusão dos compostos gerados para os cotilédones, há também ação de enzimas proteolíticas, polifenoloxidase (PPO) e glicosidases. Com a morte do gérmen, PPO e glicosidases oxidam e hidrolisam compostos fenólicos polifenóis (catequinas, epicatequina, procianidinas, antocianinas), respectivamente (Beckett, 2009). Consequentemente, há uma redução na concentração e mudanças de proporção desses compostos. Há polimerização de (-)-Epicatequina com (+)-catequina ou antocianina e formação de polímeros de alto peso molecular (taninos) ocasionando mudanças na cor das amêndoas de cacau (Albertini et al., 2015). Essas reações ocasionarão mudanças de cor (violeta ao marrom) e a complexação de polifenóis com peptídeos redução da adstringência e amargor nas amêndoas de cacau (Efraim et al., 2011; Aprotosoia et al., 2016).

A secagem, etapa seguinte à fermentação, contribui para a redução da umidade das amêndoas de cacau, interrupção gradual do processo fermentativo, volatilização de compostos

aromáticos, desenvolvimento de precursores de sabor, continuidade da formação da cor marrom das amêndoas de cacau, redução do amargor, adstringência e acidez, bem como a preservação dessas características físicas e fisiológicas (Beckett, 2009; Efraim et al., 2011).

A oxidação polifenólica iniciada na fermentação continua na secagem, levando a redução de polifenóis poliméricos e consequentemente da adstringência. A reação acontece até que haja redução da umidade e da ação enzima PPO (Efraim, 2004; Camu et al., 2008; Di Mattia et al., 2013).

3.7 Compostos Fenólicos e Metilxantinas

Os compostos fenólicos e metilxantinas do cacau são parâmetros importantes para compreensão da qualidade de suas amêndoas. Conferem características sensoriais e nutricionais importantes para o cacau. As metilxantinas (teobromina, cafeína e teofilina) são classificados como alcaloides. Os fenólicos possuem em sua estrutura molecular anéis aromáticos com grupos hidroxilos (fenóis) onde o quantitativo de anéis fenóis e suas estruturas ligantes determinarão sua classificação. No cacau estão presentes os seguintes compostos fenólicos: ácidos fenólicos, polifenóis flavonóis (catequina e epicatequina), taninos (hidrolisáveis e condensados, procianidinas), antocianinas, dentre outros (Efraim et al., 2011).

Estes compostos, como resultado metabólito secundário de plantas, podem ter suas concentrações dependentes das características genéticas e estruturais da planta e do meio biótico por serem gerados em resposta a estresses a radiação ultravioleta e mecanismos de defesa contra pragas, fungos, dentre outros fatores como maturação do fruto (Martini et al., 2008).

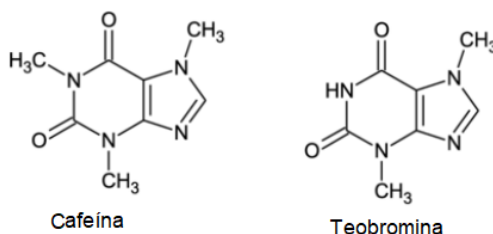
Metilxantinas

Metilxantinas teobromina e cafeína são os principais alcaloides presentes no cacau e contribuem para formação do sabor do cacau, mas com efeitos diferentes (Bartella et al., 2019; Franco et al., 2013). São metabolitos secundários responsáveis pelo amargor do cacau e atuam em vários sistemas do corpo com efeitos fisiológicos positivos para a saúde renal, cardiovascular, estimulantes do sistema nervoso central, distúrbios metabólicos dietéticos como diabetes, obesidade e inflamações intestinais (Afoakwa et al., 2008; Jean-Marie et al., 2021)

A teobromina (3,7-dimetilxantina) é o alcaloide de maior concentração no cacau, com até 1,5% do peso seco, podendo variar de 9,79 mg.g⁻¹ a 24,28 mg.g⁻¹ (Hernández-Hernández et al., 2018) em amêndoas fermentadas e secas, a depender da genética, localização e etapas

de beneficiamento. Enquanto que a cafeína (1,3,7-trimetilxantina) é encontrada em pequenas quantidades, média de 0,15% (Aprosoaie et al., 2016). Seu conteúdo dependerá da variedade e das condições fermentativas.

Figura 8 – Metilxantinas do cacau



Fonte: Adaptado Maciel et al., 2017

Durante a fermentação, com a difusão de metabólitos nos cotilédones e das atividades enzimáticas, contribui para a polimerização de polifenóis, diminuindo sua solubilidade, adstringência e amargor das amêndoas de cacau. Essa reação auxilia na liberação de metilxantinas do grão (Batista et al., 2016).

Melo et al., 2021 observaram tendência reducional de metilxantinas e flavonóis catequina e epicatequina em amêndoas roxas de cacau ao longo da fermentação. Entretanto, esse comportamento dependerá da variedade e reações enzimáticas fermentativas. No estudo de Cruz et al., 2015, ao compararem condições fermentativas de 3 tipos de cacau, verificaram que na variedade Catongo não houve um comportamento “padrão” das metilxantinas e epicatequina durante a fermentação. Teobromina e cafeína aumentaram ao longo da fermentação 9% e 36% respectivamente, bem como a epicatequina, não havendo diferença significativa entre esses teores antes e após fermentação.

Polifenóis

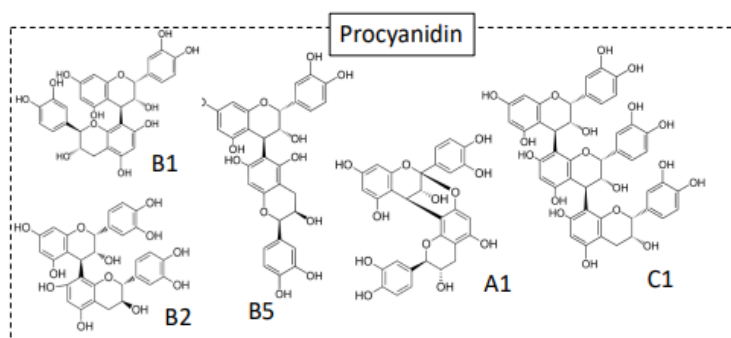
Os polifenóis são compostos antioxidantes com propriedades benéficas para a saúde, como modulação da microbiota intestinal (Jean-Marie et al., 2021) e associados a conferência de sabor amargo e adstringência nas sementes de cacau (Oracz et al., 2015). São mais abundantes em cacau in natura, armazenados nos cotilédones, e seus teores são reduzidos após a fermentação e seguintes etapas de beneficiamento do cacau (Afoakwa et al., 2008). Reduções de até 90% de polifenóis nas primeiras 48 horas de fermentação são relatadas (Albertini et al., 2015). Efraim (2004), com adição de substâncias inibidoras enzimáticas do cacau no processo fermentativo, comprovou a atividade da PPO e glicosídeos na degradação dos polifenóis, obtendo amêndoas com alto teor desses compostos ao final do processo.

No cacau in natura, esses compostos compreendem flavonóis, proantocianidinas e antocianinas, aproximadamente 37%, 58% e 4%, respectivamente (Efraim, 2011). Assim como os demais compostos presentes no cacau, seu teor pode variar sob influência da variedade botânica, origem geográfica, condições climáticas, técnicas de cultivo e processamentos pós-colheita.

Elevados teores de polifenóis em amêndoas fermentadas de Catongo (91,67 mg.g⁻¹) já foram detectados anteriormente comparado ao Parazinho (59,41 mg.g⁻¹) em material amostral das variedades de cacau Sul da Bahia (Soares, Reis, 2019).

As procianidinas são compostos oligoméricos formados por monômeros epicatequina e catequina. Podem ser apresentados por dímeros (B1, B2, B4, B5), trímeros (C1), tetrâmeros (A1), pentâmeros, hexâmeros, heptâmeros, octâmeros, nonâmeros, decâmeros, de acordo com seu peso molecular e grau de polimerização (Robbins et al., 2012).

Figura 9. Estrutura molecular das Procianidinas do cacau



Fonte: Adaptado de Jean-Marie et al., 2021

Flavonóis

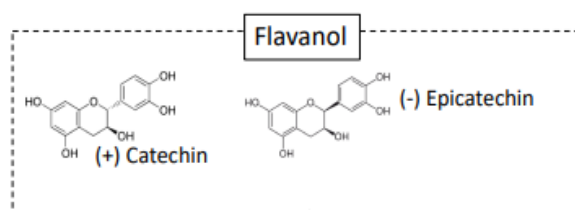
Os flavonóis do cacau são presentes na forma monomérica (catequina e epicatequina) ou polimérica (proantocianidinas). Nos monoméricos, a epicatequina é o composto de maior teor no cacau (cerca de 35% de teor de compostos fenólicos do cacau Forasteiro não fermentado) (Shahidi e Naczki, 2003; Efraim, 2011). Catequina e epicatequina são compostos notórios à saúde pelas propriedades antiinflamatórias, antioxidantes, vasodilatadoras, dentre outras (Quiroz-Reyes e Fogliano, 2018).

Durante a fermentação, esses compostos sofrem alterações em razão das reações bioquímicas. São solúveis em água, sensíveis ao processamento térmico, à degradação enzimática e oxidação não enzimática (Liu et al., 2021). Com o aumento da temperatura, pode haver uma epimerização da (-)-epicatequina em (-)-catequina e (+)-catequina em (+)-epicatequina (Alean et al., 2022; Liu et al., 2021; Urbńska et al., 2019). Após a fermentação,

há uma tendência reducional desses compostos. Entretanto, esse comportamento poderá ser relativo à variedade do cacau e das condições fermentativas (Cruz et al., 2015).

Molecularmente, possuem estrutura composta por esqueleto policíclico de 15 átomos de carbono na forma C₆C₃C₆ e são classificados de acordo com o estado de oxidação do anel central, onde diferentes grupos “R” caracterizam cada composto de antocianinas (figura 11) (Brilhante et al., 2012).

Figura 10. Estrutura molecular dos flavonóis do cacau



Fonte: Adaptado de Jean-Marie et al., 2021

As antocianinas são subgrupos bioflavonoides antioxidantes responsáveis pela cor das sementes que variam do vermelho ao roxo (Afoakwa et al., 2008; Ramos-Escudero, 2021). Sua estabilidade depende da concentração, pH, oxigênio e temperatura (Lopes et al., 2007). Durante a fermentação e secagem, são hidrolisadas em antocianidinas pelas enzimas e se polimerizam (Efraim et al., 2011). Entretanto, nem todo cacau contém esse composto pigmentoso, como as variedades Criollo, Catongo e Ponta Verde.

3.8 Ácidos Graxos presentes no cacau

O cacau é um alimento com elevado teor de gordura, um parametro comercial importante para produção de manteiga de cacau e chocolate (Afoakwa, 2007). A sua qualidade é baseada na constituição dos ácidos graxos, frações lipídicas que, no cacau predominam o ácido esteárico, o ácido oleico e o ácido palmítico, os quais correspondem a aproximadamente 90% do total dos ácidos graxos, seguindo-se o ácido linoleico e o ácido araquídico (Torres-Moreno et al., 2015).

Os ácidos graxos normalmente encontrados nas amêndoas fermentadas e secas são: C12:0 (ácido láurico), C14:0 (ácido mirístico), C16:0 (ácido palmítico), C16:1 (ácido palmitoléico), C17:0 (ácido margarico), C18:0 (ácido esteárico), C18:1n9 cis (ácido oleico), C18:2n6 cis (ácido linoléico), C18:3n3 (ácido α -linolênico) e C20:0 (ácido araquídico).

Assim como os demais componentes físico-químicos presentes no cacau, o perfil lipídico será influenciado pela variedade, localização geográfica e fatores climáticos (Mustiga et al., 2019; Torres-Moreno et al., 2015, Carneiro et al., 2021).

A proporção desses ácidos graxos quanto à saturação das cadeias, posição na molécula de glicerol e comprimento da cadeia influenciará no ponto de fusão da manteiga de cacau e nas características físicas e sensoriais dos chocolates produzidos, sendo ideal sólido em temperatura ambiente e com ponto de derretimento ao paladar (Efraim, 2009; Bottari et al., 2018). Ácidos graxos com dupla ligação e configuração *cis* como o oleico e linoleico contribuem para redução do ponto de fusão e maciez, favorecendo percepções sensoriais com a liberação de aroma e sabor (Quast et al., 2011; Figueira et al., 2022).

3.9 Compostos Voláteis presentes no cacau

Os compostos voláteis presentes no cacau são compostos termolábeis responsáveis pela conferência de aroma. Segundo Barel, (2008), até a formação da amêndoa, há dois tipos de aroma: Constituição (presente na semente fresca, inerente à genética) e de Fermentação (formados de acordo com microrganismos atuantes na fermentação e outras reações) (Figura 13).

Figura 11. Tipos de aromas presentes nas amêndoas de cacau



Fonte: Adaptado Barel, 2008.

Os compostos voláteis são classificados em diferentes classes químicas como ácidos, álcools, ésteres, cetonas, aldeídos, pirazinas, lactonas, terpenos, dentre outras, com particulares propriedades físico-químicas (polaridade, volatilidade, solubilidade). Esses compostos são metabólitos produzidos durante fermentação pelas leveduras e bactérias a exemplo de diacetil, e 2,3- butanodiol, e continuam sua volatilização durante a secagem (Rodriguez-Campos et al., 2011; Craack et al., 2014; Papalexandratou et al., 2013).

A composição de compostos orgânicos voláteis no cacau, assim como sua concentração, está atrelada ao genótipo, origem e condições de fermentação e secagem (Hamdouche et al., 2019). Essas diferenciações fazem do cacau com alimento complexo que

pode possuir mais de 500 compostos voláteis de diversas classes químicas e com potenciais sensoriais a serem explorados (Batista et al., 2016; Hinnneh et al., 2018)

Castro-Alayo et al., 2019 relatam que 2-Heptanol, 2- pentanol, Phenylethyl alcohol, 2-Methylbutanal, 2- Phenyl-2-butenal, Ethyl octanoate, Ethyl phenylacetate, 2-Heptanone, 2-Phenylethyl acetate, 2-pentanone, 2- nonanone, 2- undecanone, Acetophenone, 2,3-Butanediol, Linalool, trans Linalool oxide (pyranoid), cis Linalool oxide (furanoid), 1,3-Butanediol, 2,3- Butaandiol, Ethyl decanoate, β -myrcene fazem parte dos compostos voláteis consideramos aromas finos do cacau de acordo com os estudos de Batista et al. (2016), Magalhaes da Veiga Moreira et al. (2017), Crafack et al. (2014), Visintin et al. (2017), que conferem notas aromáticas especiais como frutadas, herbais, florais, dentre outras.

REFERÊNCIAS

- AFOAKWA, E. O., PATERSON, A., FOWLER, M. Fatores que influenciam as qualidades reológicas e texturais em chocolate - uma revisão. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, p. 290-298, 2007
- AFOAKWA, E. O., PATERSON, A., FOWLER, M. Formação de sabor e caráter no cacau e no chocolate: uma revisão crítica. **Critical comments on Food Science and Nutrition**, v. 48 (9), p. 840 - 857, 2008, 10.1080 / 10408390701719272
- AGUIAR, M. E. A. et al. Indicação Geográfica do Cacau de Tomé-Açu como Indutora do Desenvolvimento e da Proteção de Comunidades Locais. **Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional**, [s.l.], v. 17, n. 3, 2021.
- AHNERT D, ESKES AB (2018) Desenvolvimentos em programas de melhoramento de cacau na África e nas Américas. In: Umaharan P (ed) Alcançando o cultivo sustentável de cacau, 1ª ed. **Burleigh Dodds Science Publishing Limited**, Trinidad e Tobago, pp 1–44
- ALBERTINI, B., SCHOUBBEN, A., GUARNACCIA, D., PINELLI, F., DELLA VECCHIA, M., RICCI, M., ... BLASI, P. (2015). Efeito da fermentação e secagem sobre polifenóis do cacau. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 63(45), 9948–9953.
<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b01062>
- ALEAN, J. *et al.* (2022). Proposta de método para avaliar a oxidação in situ de polifenólicos durante a secagem do cacau Tecnologia de Secagem.
- ALEAN, F. CHEJNE, B. ROJANO. Degradação de polifenóis durante o processo de secagem do cacau. **J. Food Eng.**, 189 (2016), pp.99-105 <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2023.112979>
- ALVES, S. A. M. Epidemiologia da vassoura de bruxa (*Crinipellis pernicios* (STAHEL) SINGER) em cacauzeiros enxertados em Uruçuca, Ba. 2002. 70 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba – SP, 2002.
- APROTOSOAIÉ, A. C., LUCA, S. V., MIRON, A. Química de sabor de produtos de cacau e cacau – uma visão geral. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 1, p. 73-91, 2016.

ARAQUE O, JAIMEZ RE, TEZARA W, CORONEL I, URICH R, ESPINOZA W (2012) Fotossíntese comparativa, relações hídricas, crescimento e taxas de sobrevivência em cultivares juvenis de cacau crioulo (*Theobroma cacao*) durante as estações seca e chuvosa. **Expl Agric** 48:513–522. <https://doi.org/10.1017/S0014479712000427>

BAREL, M. (2016). **Du cacao au chocolat: l'épopée d'une gourmandise. Quae.**

BAREL, M. **Du cacao au Chocolat, l'épopée d'une gourmandise.** [S.l.]: Éditions Quae, 2008.

BAREL, MICHEL. **Le commerce du cacao dans le Monde.** chocolat et confiserie magazine – sept-oct 2005 – n° 410. Paris.

BARTELLA, L., DI DONNA, L., NAPOLI, A., SICILIANO, C., SINDONA, G.; MAZZOTTI, F. A Método rápido para o ensaio de alcaloides metilxantinas: teobromina, teofilina e cafeína, em produtos de cacau e fármacos por espectrometria de massa em tandem com spray de papel. **Food Chem.** 2019, 278, 261–266.

Bartley BGD (2005) **A diversidade genética do cacau e sua utilização.** Publicação CABI, Reino Unido

BATALHA, P. G. Caracterização do cacau catongo de São Tomé e Príncipe. Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, Portugal, 2009. 70 f. Mestrado (Mestre em Engenharia de Alimentos), 2009.

BATISTA, N.N., RAMOS, C.L., DIAS, D.R., PINHEIRO, A.C.M., SCHWAN, R.F. O impacto das culturas iniciadoras de levedura sobre as comunidades microbianas e compostos voláteis na fermentação do cacau e os atributos sensoriais resultantes do chocolate. **J. Food Sci. Technol.** 53, 1101e1110, 2016.

BECKETT, S. T. (2009). **Industrial chocolate manufacture and use.** 4 ed. London: Chapman and Hall, 20-23.

BENJAMIN, CS, LUZ, EDMN, SANTOS, WO E PIRES, JL. Famílias e pais de cacau selecionados como resistentes à infecção natural de *Moniliophthora perniciosa*. **Crop Breeding and Applied Biotechnology**, 16, 141-146, 2016. <https://doi.org/10.1590/1984-70332016v16n2a21>

BOTTARI, E., FESTA, M.R., MAZZONI, S. Comparação entre cacau e chocolate: caracterização e teor de ácidos graxos. **Natural Product Research**, 2018. DOI: 10.1080/14786419.2018.1499597

CAMU, N., DE WINTER, T., ADDO, S. K., TAKRAMA, J. S., BERNAERT, H., & DE VUYST, L. Fermentação de amêndoas de cacau: influência das atividades microbianas e concentrações de polifenóis no sabor do chocolate. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88(13), 2288–2297, 2008. <https://doi.org/10.1002/jsfa.3349>

CARNEIRO, J. P. ; SOUZA, C. O. ; ALVES, J. C. ; FERREIRA, A. C. R. ; SANTANA, J. J.; ROCHA, L. L. ; SOARES, S. E. Análise multivariada de parâmetros químicos do cacau: uma contribuição para a denominação de origem. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, p. 110360-110380, 2021.

CARRILLO, L.R, LONDOÑO-LONDOÑO J., GIL, A. Comparação de polifenóis, metilxantinas e atividade antioxidante em grãos de Theobroma cacao de diferentes áreas cultivadas com cacau na Colômbia. **Alimentos Res. Int.**, 60, 273-280, 2014.10.1016/j.foodres.2013.06.019

CASTRO-ALAYO, E.M., IDROGO-VÁSQUEZ G., SICHE, R., CARDENAS-TORO, F.P. (2019). Formação de precursores de compostos aromáticos durante a fermentação de cacau Criollo e Forastero. **Heliyon**, 5 (1), e01157. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01157>

CEA. **Cacao of Excellence Awards – Best 50 Edition 2023** ISBN: 978-92-9255-308-1. Disponível em:< [Cacao of Excellence Awards - Best 50 Edition 2023 Booklet.pdf](#) (cacaoofexcellence.org) >. Acesso em: 20 mar 2023.

CINAR, Z.Ö., ATANASSOVA, M.,TUMER, T.B., CARUSO, G., ANTIKA, G., SHARMA, S., SHARIFI-RAD, J., PEZZANI, R. (2021). Papel das cascas de cacau e feijão de cacau na saúde humana: uma revisão atualizada. *Journal of Food Composition and Analysis*, 103, 104115. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104115>

COLLIN, S.; FISETTE, T.; PINTO, A.; SOUZA, J.; ROGEZ, H. (2023). Discriminação de compostos aromáticos em cinco genótipos de grãos de cacau de dois estados brasileiros: Catongo Querosene Branco, FL89 (Bahia), Forasteros IMC67, PA121 e P7 (Pará). **Molecules**, 28, 1548. <https://doi.org/10.3390/molecules28041548>

COOPER, K. A, DONOVAN, J. L., WATERHOUSE, A. L., & WILLIAMSON, G. (2008). Cocoa and health: a decade of research. *The British Journal of Nutrition*, 99(1), 1–11. <https://doi.org/10.1017/S0007114507795296>

CRAFACK, M., KEUL, H., ESKILDSEN, C.E., PETERSEN, M.A., SAERENS, S., BLENNOW, A., SKOVMAND-LARSEN, M., SWIEGERS, J.H., PETERSEN, G.B., HEIMDAL, H., NIELSEN, D.S. Impact of starter cultures and fermentation techniques on the volatile aroma and sensory profile of chocolate. *Food Res. Int.* 63, 306e316, 2014.

CRUZ, J. F. M., LEITE, P. B., SOARES, S. E., BISPO, E. S. (2013). Avaliação do processo fermentativo de diferentes cultivares de cacau produzidas no Sul da Bahia, Brasil. *Jornal Africano de Biotecnologia*, 12(33), 5218-5225. <http://dx.doi.org/10.5897/AJB2013.12122>.

CRUZ, J. F. M., LEITE, P. B. , SOARES, S. E., BISPO, E. S. (2015). Bioactive compounds in different cocoa (*Theobroma cacao*, L) cultivars during fermentation. *Food Sci. Technol*, 35 (2). <https://doi.org/10.1590/1678-457X.6541>

DANTAS NETO A, CORRÊA RX, MONTEIRO WR, LUZ EDMN, GRAMACHO KP AND LOPES UV (2005) Caracterização de uma população de cacauzeiro para mapeamento de genes de resistência à vassoura-de-bruxa e podridão-parda. *Fitopatologia Brasileira* 30: 380-386.

DAS VIRGENS, I.A., PIRES, T.C., DE SANTANA, L.R.R., SOARES, S.E., MACIEL, L.F., FERREIRA, A.C.R., BIASOTO, A.C.T. AND BISPO, E.D.S. (2020), Relationship between bioactive compounds and sensory properties of dark chocolate produced from Brazilian hybrid cocoa. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 56: 1905-1917. <https://doi.org/10.1111/ijfs.14820>

DEUS, V.L., BISPO, E.S., FRANCA, A.S., GLÓRIA, M.B.A. (2020). Influence of cocoa clones on the quality and functional properties of chocolate – Nitrogenous compounds, *LWT*, 134, 110202. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110202>.

DEUS, V.L., DE CERQUEIRA E SILVA, MB, MACIEL, L.F., FERREIRA, E.S., BISPO, E.S. (2018). Influence of drying methods on cocoa (*Theobroma cacao* L.): Antioxidant activity and presence of ochratoxin A. *Food Science and Technology (Brazil)*, 38, 278–285. <https://doi.org/10.1590/fst.09917>

DI MATTIA, C., MARTUSCELLI, M., SACCHETTI, G., SCHEIRLINCK, I., BEHEYDT, B.; MASTROCOLA, D., PITTIA, P. Efeito da fermentação e secagem sobre procianidinas, atividade antirradicalar e propriedades redutoras de amêndoas de cacau. **Food Bioprocess Technol.** v.6, p.3420–3432. 2013.

DOS SANTOS, A. M., DOS SANTOS G. B. M., DOS SANTOS P. B. M. (2015). **Cacau Fino: Produção, Consumo e Tecnologia. Cacaucultura: estrutura produtiva, mercados e perspectivas / organizadoras:** Andréa da Silva Gomes, Mônica de Moura Pires. – Ilhéus, BA. Editus, 2015, 229 – 272.

EFRAIM, P. Contribuição à melhoria de qualidade de produtos de cacau no Brasil, através da caracterização de derivados de cultivares resistentes à vassoura-de-bruxa e de sementes danificadas pelo fungo. 2009. 208 f. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

EFRAIM, P. **Estudo para minimizar as perdas de flavonóides durante a fermentação de cacau para produção de chocolate.** 2004. 114 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas.

EFRAIM, P., PEZOA-GARCÍA, N. H., JARDIM, D. C. P., NISHIKAWA, A., HADDAD, R., & EBERLIN, M. N. (2010). Influência da fermentação e secagem de amêndoas de cacau no teor de compostos fenólicos e na aceitação sensorial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 30, 142–150.

ELWERS, S., ZAMBRANO, A., ROHSIUS, C., LIEBEREI, R. (2009). Differences between the content of phenolic compounds in Criollo, Forastero and Trinitario cocoa seed (*Theobroma cacao* L.). **Eur. Food Res. Technol.**, 229 (6), 937-948

FANNING, E., EYRES, G., FREW, R., KEBEDE, B. (2023). Relacionando atributos de qualidade do cacau à sua origem por meio de indicações geográficas. **Food Control**, 151, 109825. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2023.109825>

FERREIRA, ADRIANA, C. R. Indicação de Procedência Sul da Bahia. Beneficiamento de cacau de qualidade superior. Editora: PTCSB, Ilhéus, Bahia: 2017, 76.

FAO - Food And Agriculture Organization of the United Nations. Crops and livestock products. Production quantities of cocoa seeds by country, 2022. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>. Acesso em: 27/11/2023.

FRANCO R, OÑATIBIA-ASTIBIA A, MARTÍNEZ-PINILLA E. Benefícios para a saúde das metilxantinas no cacau e no chocolate. **Nutrients**. 2013 Oct 18;5(10):4159-73. doi: 10.3390/nu5104159.

HAMDOUCHE, Y., MEILE, J.C., LEBRUN, M., GUEHI, T., BOULANGER, R., TEYSSIER, C., MONTET, D. (2019). Impacto do torneamento, armazenamento das vagens e tempo de fermentação na ecologia microbiana e composição volátil de amêndoas de cacau. **Food Research International**, 119, 477-491, <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.01.001>

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

Hernández-Hernández, C., Viera-Alcaide, I., Sillero, A. M. M., Fernández-Bolaños, J., Rodríguez-Gutiérrez, G. (2018). Compostos bioativos em genótipos mexicanos de cotilédones e casca de cacau. **Food Chemistry**, 240, 831-839. 10.1016/j.foodchem.2017.08.018

HINNEH, M., SEMANHYIA, E., VAN DE WALLE, D., DE WINNE, A., TZOMPA-SOSA, D.A., SCALONE, G.L.L., *et al.* (2018). Avaliando a influência do armazenamento de vagens nos perfis de açúcar e aminoácidos livres e as implicações em alguns sabores voláteis relacionados à reação de Maillard em grãos de cacau Forastero. **Food Research International**, 111. 10.1016/j.foodres.2018.05.064

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento sistemático da produção agrícola. Produção Agrícola, 2022. IBGE, 2023. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ba/pesquisa/15/0?tipo=ranking&ano=2022&indicador=11897&localidade1=15> Acesso em: 20 dez. 2023.

ICCO (2021) **Boletim Trimestral de Estatísticas do Cacau**. <https://www.icco.org/may-2021-quarterly-bulletin-of-cocoa-statistics/> . Acesso em 20 dez. 2023.

ICCO (International Cocoa Organization). **Annual Report**, 2017, London United Kingdom. Disponível em: www.icco.org. Acesso em: 27/11/2023

ICCO International Cocoa Organization, **A Working Definition of Fine or Flavour Cocoa English. Annex “C”, 2010**. Disponível em: < <https://www.icco.org/wp-content/uploads/FFP-5-2-Rev.1-A-Working-Definition-of-Fine-or-Flavour-Cocoa-English.pdf>>.

ICCO International Cocoa Organization. (2023) **Quarterly Bulletin of Cocoa Statistics**, https://www.icco.org/wp-content/uploads/Production_QBCS-L-No.-1.pdf Acesso em 20 dez. 2023.

JEAN-MARIE, E., BEREAU, D., ROBINSON, J.-C. (2021). Benefits of Polyphenols and Methylxanthines from Cocoa Beans on Dietary Metabolic Disorders. **Foods**, 10, 2049. <https://doi.org/10.3390/foods10092049>

KADOW, D., BOHLMANN, J., PHILLIPS, W., LIEBEREI, R. (2013). Identificação dos principais componentes finos ou aromatizantes em dois genótipos do cacau (Theobroma cacao L.). **Journal of Applied Botany and Food Quality** 86, 90 - 98, DOI:10.5073/JABFQ.2013.086.013

KONGOR, J.E., HINNEH, M., VAN DE WALLE, D., AFOAKWA, E.O., BOECKX, P., DEWETTINCK, K. (2016). Fatores que influenciam a variação da qualidade no perfil de sabor do feijão de cacau (Theobroma cacao) - uma revisão. **Food Research International**, 82, 44 - 52

KRÄHMER, A., ENGEL, A.; KADOW, D., ALI, N.; UMAHARAN, P., KROH, L. W., & SCHULZ, H. Rápido e limpo — Determinação de parâmetros de qualidade bioquímica em cacau usando espectroscopia no infravermelho próximo. **Food Chemistry**, v. 181, p. 152–159, 2015.

LAVANHOLE, D.F., ARANTES, S.D., ARANTES, L.O., SOUZA, C.A.S., BANDO, S.C.P., CERRI NETO, B., CRAQUE, J. (2019). Ecofisiologia da germinação dos genótipos de *Theobroma cacao* EU. Iheringia, Série Botânica, 74:1-10.

LEITE, P.B.; MACIEL, L.F.; OPRETZKA, L.C.F.; SOARES, S.E.; DA SILVA BISPO, E. (2013). Compostos fenólicos, metilxantinas e atividade antioxidante em massa de cacau e chocolates produzidos a partir de cultivares de cacau resistentes e não resistentes à "vassoura-de-bruxa". **Ciênc. Agrotec.** 3, 244–250.

LOPES UV, MONTEIRO WR, PIRES JL, CLEMENT D, YAMADA MM, GRAMACHO KP (2011) Melhoramento do cacau na Bahia, Brasil: estratégias e resultados. **Crop Breed Appl Biotechnol** S1:73–81. <https://doi.org/10.1590/S1984-70332011000500011>

LOPES, U. V.; MONTEIRO, W. R.; PIRES, J. L.; CLEMENT, D.; YAMADA, M. M.; GRAMACHO, K. P. Cacaucultura na Bahia: estratégias e resultados. **Crop Breeding and Applied Biotechnology**, v 11, p 73-81. 2011. <https://doi.org/10.1590/S1984-70332011000500011>

MACÊDO, A. S. L. et al. Estudo prospectivo da fermentação do cacau (*Theobroma cacao* L.) sob o enfoque em pedidos de patentes depositados no mundo entre 1899 a 2012. *Revista GEINTEC-Gestão, Inovação e Tecnologias*, v. 3, n. 5, p. 362-371, 2013.

MACIEL, L.F., FELICIO, A.L.S.M. & HIROOKA, E.Y. (2017). Bioactive compounds by UPLCPDA in different cocoa varieties (*Theobroma cacao* L.) developed in the southern region of Bahia, Brazil. **British Food Journal**, 119, 2117-2127. <http://dx.doi.org/10.1108/BFJ09-2016-0423>

MACIEL, OLIVEIRA & NEIDE MARIA MICHELLAN, KIOURANIS & EICHLER, MARCELO & LINHARES, QUEIROZ. (2017). Chocoquímica: construindo conhecimentos acerca do chocolate por meio do método de aprendizagem cooperativa Jigsaw. **Química Nova na Escola**. 39. 10.21577/0104-8899.20160085.

MAGALHAES DA VEIGA MOREIRA, I., DE FIGUEIREDO VILELA, L., DA CRUZ PEDROSO MIGUEL, M., SANTOS, C., LIMA, N., FREITAS SCHWAN, R., 2017. Impact of a microbial cocktail used as a starter culture on cocoa fermentation and chocolate flavor. **Molecules** 22, 766.

MARSSARO, A.L., MONTEJO-DÍAZ, A., MONTAÑO-ORELLANA, V.M., LUZ, E.D.M.N., CORRÊA, R.X. (2020). Resistência à vassoura de bruxa em plantas adultas e progênies de variedades locais de cacau no Sul da Bahia. *Bragantia*, Campinas, v. 79, n. 4, p.546-557. <https://doi.org/10.1590/1678-4499.20200341>

MARTINI, M.; LENCI, C.; FIGUEIRA, A.; TAVARES, D. Localização das Reservas de Cotilédones de *Theobroma grandiflorum* (Willd. Ex Spreng.) K. Schum., T. Subincanum

Mart., T. Bicolor Bonpl. e suas analogias com *T. Cacao* L. **Braz. J. Bot.** 2008 , 31 , 147–154.
<https://doi.org/10.1590/S0100-84042008000100013>

MEINHARDT, L. W.; RINCONES, J.; BAILEY, B. A.; AIME, M. C.; GRIFFITH, G. W.; ZHANG, D.; PEREIRA, G. A. G. Moniliophthora perniciosa, the causal agent of witches' broom disease of cacao: what's new from this old foe. **Molecular Plant Pathology**, v. 9, p. 577–588, 2008.

MELO TS, PIRES TC, ENGELMANN JVP, MONTEIRO ALO, MACIEL LF, BISPO EDS. (2021). Avaliação do teor de compostos bioativos em amêndoas de cacau durante o processo fermentativo. **J Food Sci Technol.** 58(5):1947-1957. doi: 10.1007/s13197-020-04706-w.

MERAZ-PÉREZ, I.M., CARVALHO, M.R., SENA, K.F., LOPES, Y.J.S, JUNIOR, A.E., LOPES, U.V., SANTOS FILHO, L.P. DOS, ARAÚJO S.A., SOARES, V.L.F., PIROVANI, C.P., GRAMACHO, K.P. (2021). Patossistema Moniliophthora perniciosa-vagem de cacau: estratégias de defesa estruturais e ativadas contra o estabelecimento de doenças. **Fisiol. Mol. Planta Pathol.** 101656, [10.1016/j.pmpp.2021.101656](https://doi.org/10.1016/j.pmpp.2021.101656)

MONTEIRO WR, AHNERT D (2012) Melhoramento genético do cacaueiro. In: Valle RR (ed) Ciência, tecnologia e manejo do cacaueiro, 2ª ed. CEPLAC/CEPEC, Brasília/Itabuna, p 688

MONTEIRO, W. R.; LOPRES, U. V.; CLEMENT, D. Melhoramento genético em cacau. Nas culturas de árvores de platagem de reprodução: espécies tropicais, p. 589- 626, Berlin-
Springer, 2009. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-71201-7_16.

MOTAMAYOR, J. C.; LACHENAUD, P.; MOTA, J. W. S.; LOOR, R., KUHN, D. N.; BROWN, J. S.; SCHNELL, R. J. Diferenciação geográfica e genética populacional do achocolateiro (*Theobroma Cacao* L.). **PLoS ONE**, v.3, n.10, p.1-9, 2008.

MUSTIGA G. M., et al. (2019). Identificação de fatores climáticos e genéticos que controlam o teor de gordura e a composição de ácidos graxos do feijão *Theobroma cacao* L. **Frontiers in Plant Science**, 10. 10.3389/fpls.2019.01159

ORACZ, J., NEBESNY, E., ŻYŻELEWICZ, D. Alterações na composição de flava-3-óis, antocianinas e flavanóis de amêndoas de cacau de diferentes grupos de *Theobroma cacao* L. afetadas pelas condições de torra. **European Food Research and Technology**, 241 (5) (2015), pp. 663-681. 10.1007/s00217-015-2494-y

PEDAN, V.; FISCHER, N.; BERNATH, K.; HÜHN, T.; ROHN, S. (2017). Determinação de proantocianidinas oligoméricas e sua capacidade antioxidante em diferentes etapas de fabricação de chocolate utilizando a metodologia NP-HPLC-online-DPPH., **Food Chemistry**, v. 214, p. 523- 532.

PEREIRA, V. M., et al. (2012). Genetic diversity between improved banana diploids using canonical variables and the Ward-MLM method. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.47, n.10, p.1480-1488.

PIMENTA NETO, A. A., Laranjeira, D., Pires, J.L., Newman Luz, E.D.M. et al. (2018). Seleção de progênie de cacau para resistência à vassoura-de-bruxa. **Tropical Plant Pathology** (43):381-388

PIRES JL (2003) Avaliação Quantitativa e molecular de germoplasma para o melhoramento do cacaueiro com ênfase na produtividade, qualidade de frutos e resistência a doenças. Tese de Doutorado. Viçosa, UFV, 342 p.

QUIROZ-REYES, C. N., & FOGLIANO, V. (2018). Projetar o processamento do cacau para produtos de cacau saudáveis: O papel dos fenólicos e melanoidinas. **Journal of Functional Foods**, 45 (January), 480–490. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2018.04.031>

RAMOS-ESCUADERO, F., CASIMIRO-GONZALES, S., FERNÁNDEZ-PRIOR, A., CHÁVEZ, K.C., GÓMEZ-MENDOZA, J., FUENTE-CARMELINO, L., MUÑOZ, A.M. (2021). *Cor, ácidos graxos, compostos bioativos e capacidade antioxidante total em amêndoas comerciais de cacau (Theobroma cacao L.)*, **LWT**, 147

ROBBINS, R.J., LEONCZAK, J., LI, J., JOHNSON, J. C., COLLINS, T., KWIK-URIBE, C., SCHMITZ, H.H., COLLABORATORS. (2012). Determinação do teor de Flavanol e Procianidina (por Grau de Polimerização 1–10) de Extratos de Chocolate, Licores de Cacau, Pós e Flavanol de Cacau por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência em Fase Normal: Estudo Colaborativo, **Journal of AOAC INTERNATIONAL**, 95(4), 1153–1160

RODRIGUEZ-CAMPOS et al (2011). Efeito do tempo de fermentação e da temperatura de secagem sobre compostos voláteis em cacau. **Food Chemistry**, 132.

doi:10.1016/j.foodchem.2011.10.078

SANCHES, C. L. G. Murcha-de-ceratocystis (ceratocystis cacao funesta) no Sul da Bahia: metodologia para seleção de genótipos de cacaueiro resistentes e estudos preliminares descritivos do patógeno. 2006. 208 f. Tese (Mestrado em Produção Vegetal) – Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, Bahia, 2006.

SÁNCHEZ, K., BACCA, J., ARÉVALO-SÁNCHEZ, L., ARGUELLO, H., & CASTILLO, S. (2020). Classificação das Amêndoas de Cacau com Base no seu Nível de Fermentação utilizando Informações Espectrais. **TecnoLógicas**, 24(50), 1–17.

SANTOS ESL, CERQUEIRA-SILVA CBM, MORI GM, AHNERT D, MELLO DLN, PIRES JL, CORRÊA RX, SOUZA AP (2015) Estrutura genética e diversidade molecular de cacaueiros estabelecidos como variedades locais por mais de dois séculos: a história genética de Plantações de Cacau na Bahia, Brasil. **PLoS ONE**

10:e0145276. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0145276>

SENAR, Serviço Nacional de Aprendizagem Rural. **Cacau: produção, manejo e colheita** / Serviço Nacional de Aprendizagem Rural – Brasília: Senar, 2018, ISBN: 978-85-7664-197-1

SCARPARI, L. M.; MEINHARDT, L. W.; MAZZAFERA, P.; POMELLA, A. W. V.; SCHIAVINATO, M. A.; CASCARDO, J. C. M.; PEREIRA, G. A. G. Alterações bioquímicas durante o desenvolvimento da vassoura-de-bruxa: a mais importante doença do cacau no Brasil causada por *Crinipellis pernicios*. **Journal of Experimental Botany**, v. 56, n. 413, p. 865–877, 2005.

SCHAWWE, C. C. et al. Gene flow and genetic diversity in cultivated and wild cacao (*Theobroma cacao* L.) in Bolivia. **American Journal of Botany**, v. 100, n. 11, p. 2271-2279, 2013.

SHAHIDI, F.; NACZK, M.. Phenolics in food and nutraceuticals. Boca Raton, FL, USA: CRC Press. 2003.

SILVA NETO, P. J. **Sistema de Produção de cacau para a Amazônia brasileira**. Belém, PA. CEPLAC. 125 p, 2001.

SOARES, S.E., FERREIRA, A.C.R. (2019). Características de Qualidade do Cacau Sul da Bahia. 28, ISBN: 978-85-93727-03-0. <https://forumdocacau.com.br/wp-content/uploads/2019/05/Cartilha-Cacau.pdf>

SODRÉ, G. A. ed. 2017. Cultivo do cacaueiro no estado da Bahia. Ilhéus, BA, MAPA/Ceplac/Cepec. 126. ISBN: 978-85-99169-07-0

SOUZA, A. S. L. Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa de chocolates amargos. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB, 2010.

TEYE, C.; HUANG, X.; DAI, H.; CHEN, Q.. Diferenciação rápida de amêndoas de cacau de Gana por espectroscopia FT-NIR acoplada à classificação multivariada. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. v.114, p.183–189. 2013.

TORRES-MORENO, M., TORRESCASANA, E., SALAS-SALVADÓ, J., BLANCH, C., (2014). Composição nutricional e perfil de ácidos graxos em amêndoas de cacau e chocolates com diferentes origens geográficas e condições de processamento, **Food Chemistry**, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.141>

URBAŃSKA B, KOWALSKA J. (2019). Comparação do conteúdo total de polifenóis e atividade antioxidante do chocolate obtido de grãos de cacau torrados e não torrados de diferentes regiões do mundo. **Antioxidantes**. 8(8):283. <https://doi.org/10.3390/antiox8080283>

Visintin, S., Ramos, C.L., Batista, N.N., Dolci, P., Schwan, R.F., Cocolin, L., 2017. Impacto das culturas iniciadoras de *Saccharomyces cerevisiae* e *Torulaspora delbrueckii* na fermentação de amêndoas de cacau. **Int. J. Food Microbiol.** 257, 31e40

ŻYŻELEWICZ, D., KRYSIAK, W., ORACZ, J., SOSNOWSKA, D., BUDRYN, G., & NEBESNY, E. (2016). Influência das condições do processo de torra no teor de polifenóis em amêndoas, nibs e chocolates. **Food Research International**, 89(2), 918–929. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.03.026>.

Capítulo II

Manuscrito: Estudo comparativo do cacau de sementes brancas produzidos no Brasil:

Potenciais cacau tipo fino Sul da Bahia.

**ESTUDO COMPARATIVO DO CACAU DE SEMENTES BRANCAS PRODUZIDOS
NO BRASIL: POTENCIAIS CACAU TIPO FINO SUL DA BAHIA.**

Tamires Ramos Ferreira¹; Manuela Barreto¹; Livia Ribeiro Amorim²; Adriana Cristina Reis Ferreira⁴; Paulo R.R. Mesquita⁵; Cláudio Vaz Di Mambro Ribeiro³; Carolina Oliveira de Souza¹; Ederlan de Souza Ferreira¹; Leonardo Fonseca Maciel²; Sérgio Eduardo Soares¹

¹ Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA, Brasil.

² Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA, Brasil.

³ Laboratório Multifuncional I, Faculdade de Medicina Veterinária, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA, Brasil

⁴ Centro de Inovação do Cacau (CIC), Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus – BA, Brasil

⁵ Centro Tecnológico Agropecuária do Estado da Bahia (Cetab), Salvador – Bahia, Brasil.

Periódico a ser submetido (1ª submissão): <i>Incluir o nome e ISSN do periódico</i>
Maior percentil (Scopus): https://www.scopus.com/sources
Periódico a ser submetido (2ª submissão): <i>Incluir o nome e ISSN do periódico</i>
Maior percentil (Scopus): https://www.scopus.com/sources

***Corresponding author:** Nome completo do autor correspondente (Afiliação institucional dos autores. Endereço, CEP, Cidade, País. Phone: ++55 16 3301-9669. E-mail: [endereço eletrônico](#)

RESUMO

Cultivares de cacau originais do Sul da Bahia e Pará têm ganhado destaque internacional pelo padrão de qualidade tipo fino e personalidade de suas amêndoas. Analisar a composição química e notas aromáticas são fatores essenciais na determinação da qualidade de amêndoas de cacau. Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi analisar a composição fenólica, teor de metilxantinas, perfil de ácidos graxos e compostos orgânicos voláteis de amêndoas de cacau fermentadas e secas de diferentes variedades (Catongo, Ponta Verde e Parazinho) produzidos em diferentes regiões do Brasil como parâmetros de qualidade para cacau tipo fino. De acordo com os resultados obtidos, as amêndoas de cacau Catongo do Sul da Bahia tiveram elevados teores de epicatequina ($4,38 \text{ mg. g}^{-1}$; $9,12 \text{ mg. g}^{-1}$), teobromina ($21,85 \text{ mg. g}^{-1}$; $22,40 \text{ mg. g}^{-1}$) e polifenóis totais ($56,20 \text{ mg. g}^{-1}$; $132,99 \text{ mg. g}^{-1}$). Perfil ácidos graxos diferiram geograficamente em função dos genótipos. Os perfis voláteis diferiram entre mesma variedade de diferentes fazendas produtoras, mas também apresentaram grupamentos semelhantes e permitiram identificar compostos de interesse para cacau tipo fino como 2-heptanona, 2-nonanona, linalol, (E)-linalool oxide, 2,3- Butanediol, 2-fenil-2-butenal, Etil fenilacetato, 2-feniletil acetato, Etil decanoato, Acetofenona, β –Mircene e feniletil álcool. Características físico-químicas das amêndoas do cacau Sul da Bahia e Pará evidenciam alta qualidade para mercado de cacau fino.

Palavras-chaves: Cacau; amêndoas fermentadas; polifenóis; ácidos graxos; compostos voláteis.

1 INTRODUÇÃO

O cacau (*Theobroma cacao*) é um dos alimentos mais importantes de produção agrícola no Brasil. O país ocupa a sétima posição mundial, sendo Equador, Gana e Costa do Marfim os três maiores produtores (ICCO, 2023). Os estados da Bahia e do Pará são os maiores produtores do país (IBGE, 2023).

O Brasil entrou, recentemente, para a lista de países produtores exportadores de cacau de sabor fino, com capacidade máxima para essa categoria (ICCO, 2023). A região Sul da Bahia, tem ganhado destaque no roll internacional de cacau tipo fino pela produção através do seu maior produto, o chocolate, chegando a ganhar prêmios de melhor cacau do mundo e estando entre os 50 melhores cacaos de excelência mundial (Das Virgens et al., 2020; CEA, 2023).

As principais variedades de cacau são Forastero, Trinitário e Criolo, sendo os dois últimos considerados cacau fino e Forastero bulk (Santos et al., 2015; Żyżelewicz et al., 2016). Essas classificações são de acordo com a capacidade aromática e de sabor do cacau e chocolate pela presença de compostos que conferem determinadas características (Cevallos-cevallos et al., 2018). Cacau tipo fino é notado por conter particularidades organolépticas atribuídas às suas origens geográficas como notas e sabores frutados, florais, herbais, madeira, nozes e caramelo. O que difere do cacau tipo bulk, considerado não muito atrativo sensorialmente (ICCO, 2023). Entretanto, há exceções como cacau Nacional do Equador que, apesar de ser originado Forastero, é conhecido por ter caráter fino (Samaniego et al., 2020). Outras variações genéticas do grupo Forastero foram descobertas por Motamayor et al., (2008)

Modificações genéticas nas plantações de cacau da Bahia, aliado a técnicas de enxertia, permitiu surgimento de novas variedades derivadas com grandes potenciais aromáticos e com compostos de interesse, que tem conquistado seu espaço no mercado de cacau fino. (Santos et al., 2015; Deus et al., 2020, Cruz et al., 2013; Collin et al., 2023).

Além dessas características, a constituição físico-química do cacau também é relevante para sua qualidade (Efraim, 2011). Vários fatores intrínsecos e extrínsecos contribuem para o teor fenólico, volátil e lipídico no cacau: solo, terroir, clima, variedade genética, seleção e maturação do fruto, tempo de fermentação, secagem e reações bioquímicas envolvidas nesses processos (Aprotosoiaie et al., 2016; Dang & Nguyen, 2019; Urbanska e Kowalska, 2019; Samaniego et al., 2020).

A fermentação e secagem são etapas primárias do processamento das sementes de cacau para amêndoas, importantes para formação de precursores do sabor (Afoakwa et al., 2008). Na fermentação, a ação de bactérias, leveduras e atividades enzimáticas modulam condições de pH e temperatura de acordo com o consumo de substratos presentes nas sementes do cacau (Camu et al., 2008; Cruz et al., 2015; Batista et al., 2016). Teor e tipo de compostos fenólicos (monoméricos e poliméricos), metilxantinas e compostos voláteis serão dependentes das reações fermentativas (Efraim et al., 2010; Batista et al., 2016; Rottiers et al., 2019). Reduções de até 90% de polifenóis nas primeiras 48 horas de fermentação são relatadas (Albertini et al., 2015). Outros processos também são responsáveis por essa perda (Efraim et al., 2010; Bordiga et al., 2015). A secagem é responsável por finalizar reações advindas da fermentação, redução de umidade e volatilização de compostos aromáticos das amêndoas de cacau (Rodriguez-Campos et al., 2011; Efraim et al., 2011).

Compostos fenólicos monoméricos (flavonóis catequina e epicatequina) e metilxantinas (teobromina e cafeína) conferem características amargas, enquanto os poliméricos (taninos) adstringência ao cacau (Elwers et al., 2009; Efraim et al., 2011, Fayeulle et al., 2020). A qualidade aromática advém da diversidade química dos compostos voláteis (Cevallos-cevallos et al., 2018). Ácidos graxos também são contribuintes para qualidades organolépticas do cacau, bem como textura e propriedades reológicas. A composição dessas frações lipídicas é de grande interesse para a indústria, pois a qualidade está diretamente ligada ao seu comportamento para produção de chocolates pelas propriedades térmicas e estruturais, além da contribuição nutricional (Afoakwa, 2010; Torres-Moreno et al., 2014).

Todos esses componentes do cacau são parâmetros importantes para sua qualidade. Os tipos de compostos e suas concentrações variam de acordo com o genótipo, origem geográfica, condições ambientais, solo e etapas do modo produtivo (Oracz et al., 2015).

Atualmente, poucos dados da composição fenólica, lipídica e aromática volátil das amêndoas fermentadas e secas dos cacaos do Brasil, em especial variedade Catongo, são relatados (Cruz et al., 2013; Maciel et al., 2017; Collin et al., 2023). Estudos sobre as características químicas e sensoriais do cacau do Catongo tem sido crescente (Cruz et al., 2013; Leite et al., 2013; Maciel et al., 2017, Deus et al., 2018, Deus et al., 2020, Das Virgens et al., 2020). Cacau Catongo é uma mutação genética espontânea do Forastero Baixo Amazonas, com sementes brancas pelo baixo teor de antocianinas (semelhante ao cacau Criolo) (Santos et al., 2015). Já o Parazinho, também originado do Forastero, possui sementes roxas (Deus et al., 2020).

Apesar dos estudos anteriores relatarem a presença destes compostos nas amêndoas de cacau fermentadas e secas em diferentes variedades e países (Febrianto et al., 2021), há, ainda, particularidades quanto a quantidade desses compostos e sua predominância de sabor e aroma. Tais características são importantes para o aperfeiçoamento da qualidade do cacau em suas respectivas regiões produtoras. Analisar as variedades de cacau, bem como as genéticas cultivadas nas diferentes regiões geográfica do Brasil permite traçar suas potencialidades rumo a um cacau de qualidade superior do tipo fino exportação, que agrega valor ao produto final.

Vista importância dos parâmetros de qualidade para o cacau Sul da Bahia e do Pará, este trabalho teve como objetivo auxiliar na caracterização química dos compostos fenólicos, teor de metilxantinas, compostos orgânicos voláteis e perfil de ácidos graxos em amêndoas de

cacau fermentadas e secas de diferentes cultivares de cacau “Forastero” do Brasil, os tipos Catongo, Ponta Verde e Parazinho, em distintas regiões geográficas para cacau tipo fino.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Produtos químicos e reagentes

Teobromina (CAS 83-67-0), (-)-epicatequina (CAS 490-46-0), catequina (CAS 7295-85-4), cafeína (CAS 58-08-2), ácido gálico (CAS 149-91-7), ácido cafeico (CAS 331-39-5), benzaldeído (CAS 100-52-7), β linalool (CAS 78-70-6), ácido palmítico (CAS 57-10-3), beta myrcene (CAS 123-35-3), 2-heptanona (CAS 110-43-0), F.A.M.E. Mistura C4-C24 189-19, alcanos C7-C30 obtidos da empresa Sigma-Aldrich® (St. Louis, MO, USA) foram utilizados como padrões. Fluoreto de boro (BF₃) Sigma-Aldrich® (St. Louis, MO, USA), clorofórmio, acetona, éter de petróleo, isoctano, ácido acético glacial, metanol da Quemis Hexis Científica® (São Paulo, Brasil) e acetonitrila (J.T.Baker® Chihuahua, México) foram grau HPLC. Hidróxido de sódio, cloreto de sódio de grau analítico (Êxodo Científica®, São Paulo, Brasil).

2.2 Coleta e Preparo das amostras

As amostras de amêndoas de cacau fermentados e secos foram obtidas do Centro de Inovação do Cacau (CIC), localizado em Ilhéus, Bahia. As amostras foram escolhidas por apresentarem alto conteúdo de amêndoas brancas, em teste de corte, declaradas como Catongo da Bahia e Ponta Verde do Pará oriundas de fazendas produtoras do estado da Bahia e do Pará. Foram obtidas quatro amostras (500g cada), sendo duas amostras de cacau Catongo do Estado da Bahia (cada uma de diferentes fazendas da região sul da Bahia), um lote de amostra de cacau Ponta Verde do Estado do Pará e um lote amostral da variedade Parazinho, região Sul da Bahia. Uma das amostras de Catongo Bahia (CATBAJT) foi da Fazenda Leolinda (S 14°50'06.30”, WO 39°31'79.22”), localizada em Uruçuca na Região Sul da Bahia, Brasil. A segunda amostra de Catongo da Bahia foi da fazenda Lajedo do Ouro (S 14°06'15.2” WO 39°38'45.8”), da cidade de Ibirataia, região sul da Bahia. Neste artigo, as amostras são identificadas como: CATBA (Catongo Bahia fazenda Lajedo do Ouro); CATBAJT (Catongo Bahia Fazenda Leodinda); PVPA (Ponta Verde do Pará); PAZBA (Parazinho Bahia). As amêndoas de cacau foram derivadas de fermentação natural e secagem ao sol.

Aproximadamente, 100g das amêndoas de cacau de cada amostra foram descascadas manualmente, triturados, embaladas a vácuo e armazenadas a -20°C até as análises desse estudo e complementares.

O desengorduramento das amêndoas foi semelhante a Leite et al., (2013), com modificações: o cacau triturado foi desengordurado duas vezes com éter de petróleo na proporção (1:4 m/v) em agitador magnético sendo homogeneizado por 60 minutos em velocidade constante. Em cada procedimento o sobrenadante foi recolhido e filtrado em funil de Buchner com filtro de celulose (0.45 µm) acoplado em um sistema a vácuo. Após, o pó desengordurado foi seco em estufa com circulação de ar a 40°C para evaporação do solvente. As amostras desengorduradas foram tamizadas em peneira de inox 304 (Bertel, 500 mm/µm; 35 ABNT/ASTM; 32 mesh) para uniformização granulométrica do pó de cacau.

2.3 Extração e análise dos compostos fenólicos monoméricos e metilxantinas por HPLC

Extratos contendo os compostos fenólicos monoméricos e metilxantinas foram preparados a partir das amostras de pó de cacau desengordurado. Resumidamente, aproximadamente 0.1000 g da amostra foi pesado, transferido para um tubo tipo Falcon (15 mL), adicionado 10 mL da solução metanol-água (7:3, v/v) e mantido sob agitação vigorosa em vórtex por 5 minutos (Modelo AP56, Phoenix Luferco, São Paulo, Brasil). Em seguida, o material foi centrifugado (3500 rpm/10 minutos/24 °C) (MIKRO 220R, Hettich, Tuttlingen, Alemanha). O sobrenadante obtido foi filtrado em membrana de 0.22 µm (Millipore Corporation, Bedford, EUA), mantido em frasco âmbar com tampa vedante e imediatamente usado para análise cromatográfica (FANTOZZI; MONTEDORO, 1978).

Para a análise individual dos fenólicos, 10 µL do extrato de cada amostra em triplicada independente foram analisados em sistema de High-performance Liquid Chromatography (Model Flexar®, PerkinElmer, Massachusetts, USA) equipado com injetor Flow VI e detector UV-VIS. A coluna C18 (250 × 4.6 millimeters/5µm) foi mantida a 30 °C, com fluxo contínuo (1 mL/minuto) e o comprimento de onda em 280 nm foi usado para detecção. Um mix dos padrões foi preparado em solução metanol-água (7:3, v/v), e diluído em 11 concentrações. A curva de calibração foi construída usando: teobromina (1.12 – 306 mg.L⁻¹) com a equação $y = 81461x + 98225$ ($R^2 = 0.9998$), cafeína (0.47 – 64 mg.L⁻¹) com a equação $y = 227033x + 45685$ ($R^2 = 0.9998$), epicatequina (3.0 – 124 mg.L⁻¹) com a equação $y = 19240x - 9026.2$ ($R^2 = 0.9991$), catequina (1.63 – 16 mg.L⁻¹) com a equação $y = 21473x - 8683.8$ ($R^2 = 0.9881$), ácido cafeico (0.49 – 20 mg.L⁻¹) com equação $y = 93129x + 5849.5$ ($R^2 = 0.9995$), ácido gálico (0.98 – 25.6 mg.L⁻¹) com equação $y = 44121x - 38489$ ($R^2 = 0.9962$).

A eluição aconteceu ao longo do gradiente mostrado na Tabela 1, em que as fases móveis utilizadas foram acidificadas em água (Milli-Q®) com ácido acético a 0.1% (A) e acetonitrila com ácido acético a 0.1% (B). O tempo total de execução foi de 50 minutos. O método foi adaptado de Elwers et al., (2009) e otimizado para separar os compostos fenólicos do cacau.

Table 1. Condições cromatográficas em gradiente usado na separação dos compostos fenólicos e metilxantinas no HPLC UV-VIS.

Tempo (min)	Flow rate (mL.min ⁻¹)	Fase móvel A (%)	Fase móvel B (%)
2	1.0	100	0
10	1.0	92	8
30	1.0	88	12
1	1.0	20	80
2	1.0	20	80
1	1.0	100	0
4	1.0	100	0

2.4 Extração e análise dos compostos poliméricos Flavonóis

O processo de extração e análise dos compostos poliméricos Flavonóis foi realizado pelo método de Robbins et al., (2012).

Flavonóis (DP1-10) foram extraídos do pó das amostras de amêndoas de cacau fermentadas e secas, previamente desengorduradas, por meio de um sistema solvente de acetona aquosa acidificada AWAA (acetona, água Milli-Q e ácido acético) na proporção 70:29.5:0.5, respectivamente. Aproximadamente 0.1000 g desse pó desengordurado foi pesado em tubo falcon de 15 mL e adicionado 5 mL de AWAA, posteriormente agitado 2 min em vortex (VELP Scienfifica ®) a 24x100 RPM. Em seguida os tubos foram colocados em banho maria ultrassônico (Eco-sonics; Ultronique) a 50°C por 5 min, novamente agitado em vortex por 2 min e centrifugado por 5 min a 3000RPM. Finalmente, os extratos foram filtrados 0.45 PTFE, transferidos para frascos âmbar e imediatamente injetado no cromatógrafo HPLC de fase normal.

Cinco microlitros do extrato de cada amostra em triplicata foram injetados em HPLC (Agilent Technologies 1200 series, EUA), coluna Develosil Diol 100 Å (250 × 4.6 mm /5 µm). Foi utilizado detector de fluorescência com comprimento de onda para detecção de 230 nm e emissão a 321 nm. Taxa de fluxo a 1,0 mL/ min e temperatura da coluna mantida a 35 °C. As fases móveis foram acetonitrila com ácido acético 98:2 (v/v) (A) e metanol aquoso ácido acético 95:3:2 (v/v/v) (B). O tempo da corrida foi 76 minutos. A eluição aconteceu em gradiente com as condições descritas por Robbins et al., (2012).

A quantificação de flavanóides foi feita usando curva de calibração da solução padrão de () - epicatequina (0.12; 0.10; 0.08; 0.04; 0.02 mg/mL; $y = 44437x$; R^2 0.9872).

2.5 Ácidos Graxos

2.5.1 Preparação de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES)

A determinação dos lipídios das amostras de cacau fermentadas e secas foi realizada pelo método Bligh & Dyer (1959). A preparação dos FAMES por esterificação foi seguida de acordo com o método Khan e Scheinmann (1978). Cada amostra foi realizada em triplicata.

2.4.1 Condições cromatográficas

Os ácidos graxos das amostras de cacau fermentadas e secas foram determinados por Cromatografia Gasosa de acordo com o método de Kramer et al., (1997), com algumas modificações. Foi usado cromatógrafo modelo GC Focus (Thermo Scientific, Milão, Itália) equipado com detector de ionização de chama (CG-FID) e coluna capilar de sílica fundida SP-2560 (100 m x 25 mm x 0,2 μ m) Supelco, Bellefonte, Pensilvânia. Gás de arraste usado foi hidrogênio (1 ml/min) e nitrogênio como gás auxiliar.

As condições cromatográficas foram: temperaturas do detector e do injetor ajustadas em 250 °C, com proporção de divisão de 15:1; temperatura do forno a 70 °C por 4 min, aumentada em 13 °C/min até 175 °C, a mantendo por 27 min, aumentada em 4 °C/min até 215 °C e mantida por 31 min (Kramer et al., 1997). As injeções foram modo automático com volume de 1 μ L.

A identificação dos FAMES foi por meio comparativo do tempo de retenção dos picos das amostras com o tempo de retenção da mistura padrão F.A.M.E. Mistura C4-C24 189-19 (Sigma Aldrich, EUA). O teor de ácidos graxos individuais foi estimado com a porcentagem total de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) encontrados (Kramer et al., 1997). Os isômeros cis/trans 18:1 foram identificados pela ordem de eluição de acordo com as mesmas condições cromatográficas de Kramer et al., (1997).

2.6 Compostos Voláteis

2.6.1 Extração dos compostos voláteis

O preparo das amostras de cacau foi baseado em Rodriguez-Campos et al., (2011). Para extração dos compostos voláteis, as amêndoas de cacau foram descascadas, triturados e 2 g desse pó de cacau foram colocadas em frasco de vidro vial e submetidas ao processo de

Microextração Headspace em Fase Sólida (HS-SPME), técnica de espectrometria para Cromatografia Gasosa-Massa (GC-MS) (Rodriguez-Campos et al., 2011). A amostra foi equilibrada por 15 min a 60 °C. A fibra de divinilbenzeno/carboxeno/polidimentilsiloxano (DVB/CAR/PDMS), espessura 50/30 µm (SUPELCO®) foi então exposta por 30 min sob mesma temperatura. Após tempo de extração, a fibra foi inserida no injetor do cromatógrafo. Para haver a dessorção dos compostos voláteis, a mesma permaneceu por 3 min a 250 °C. Cada amostra de cacau foi preparada em triplicata.

2.6.2 Separação e Identificação de compostos voláteis

Os compostos voláteis das amêndoas fermentadas e secas foram analisados por Cromatografia Gasosa – Massa Espectrometria (GC-MS) (MODELO QP2010 PLUS, SHIMADZU®, JAPAN) (Figura 1), com coluna capilar HP-5MS (5% - fenilmetilpolissiloxano, 30.0 m x 0.25 mm I.D x 0.25 µm), RESTEK®, BELLEFONTE, USA. O gás de arraste utilizado foi Hélio (99.999%).

Para separação e identificação desses compostos nas amêndoas de cacau secas e fermentadas, foi utilizado um método com os seguintes parâmetros: 30 °C de temperatura de forno (mantida por 4 min), aquecimento de 0.5 °C min⁻¹ até 38 °C (durante 2 min), seguido de aquecimento a 3.0 °C min⁻¹ até 90 °C (mantido por 2 min), aquecimento de 4 °C min⁻¹ até 170 °C (mantido por 2 min), aquecimento de 30 °C min⁻¹ até 280 °C (mantido por 5 min) com corrida total de 72.00 min. Temperatura do injetor foi de 250 °C, em modo splitless, fluxo de 0.61 mL/min e corte de solvente de 3 min.

Os compostos foram identificados, registrados e contabilizados por comparação dos espectros de massas e índice de retenção relativo (IRL), a partir dos dados disponibilizados na biblioteca NIST 08/NIST 08s, colunas cromatográficas semelhantes e com padrões autênticos (SIGMAALDRICH®), quando disponíveis, avaliados por sobreposição cromatográfica da amostra com a do padrão. Os valores do IRL foram determinados usando uma série homóloga de n-alcanos C7–C30.

2.7 Análise estatística

Os dados estatísticos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) seguido de teste de Tukey em nível de significância de $p < 0,05$, realizado com software XLSTAT (versão 2022.4.1, Addinsoft, New York, EUA). Foi utilizado análise dos componentes

principais (PCA) e mapa de calor para nível de comparação dos compostos voláteis usando software MetaboAnalyst 5.0.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Fenólicos monoméricos, metilxantinas e poliméricos nas amêndoas de cacau

Metilxantinas (teobromina e cafeína) e compostos fenólicos do cacau são expressos na Tabela 3. Os teores de teobromina, cafeína e epicatequina variaram de acordo com o genótipo e localização. Amostras de amêndoas cacau das sementes brancas brasileiras variaram de 16,26 a 22,40 mg.g⁻¹ para teobromina, 1,95 a 9,12 mg.g⁻¹ para epicatequina, 0,57 a 0,93 mg.g⁻¹ de cafeína e 0,14 a 0,55 mg.g⁻¹ para catequina.

Tabela 3. Compostos fenólicos e metilxantinas presentes nas amêndoas fermentadas e secas de diferentes variedades e regiões geográficas

Amostras	Fenólicos (mg.g ⁻¹)		Metilxantinas (mg.g ⁻¹)	
	Catequina	Epicatequina	Teobromina	Cafeína
PAZBA	0,29±0,01 ^b	2,06±0,10 ^c	20,30±0,70 ^c	1,02±0,02 ^a
CATBA	0,25±0,00 ^b	9,12±0,18 ^a	22,40±0,18 ^a	0,59±0,03 ^c
CATBA JT	0,55±0,01 ^a	4,38±0,07 ^b	21,85±0,35 ^{a*}	0,56±0,02 ^c
PVPA	0,14±0,00 ^c	1,95±0,35 ^{c*}	16,26±0,41 ^b	0,93±0,05 ^b

Valores são expressos como média ± desvio padrão (n = 3). As mesmas letras nas colunas representam diferenças não significativas entre as amostras pelo teste de Tukey (p<0,05).

Amêndoas do cacau Catongo da Bahia apresentaram maiores teores para teobromina (21,85 mg.g⁻¹; 22,40 mg.g⁻¹) e epicatequina (4,38 mg.g⁻¹; 9,12 mg.g⁻¹) em relação ao Ponta Verde do Pará (16,26 mg.g⁻¹ teobromina; 1,95 mg.g⁻¹ epicatequina). Estatisticamente, não houve diferença significativa entre as quantidades de teobromina presentes nas amostras de cacau Catongo da Bahia de diferentes fazendas produtoras. Contudo, para epicatequina CATBA e CATBAJT diferiram significativamente entre si e em relação as amêndoas de cacau Ponta Verde do Pará e Parazinho.

Pela primeira vez tais teores de teobromina foram encontrados nas amêndoas de cacau fermentadas e secas da variedade Catongo e Parazinho da região Sul da Bahia. Essa metilxantina é o principal composto presente nas amêndoas do cacau (Hernandes-Hernandes et al., 2018). Deus et al., (2018) registraram alto teor de teobromina em amêndoas fermentadas (19,44 mg.g⁻¹) originadas do Sul da Bahia, tendo valores reduzidos variando entre 11,14-14,96 mg.g⁻¹ após processo de secagem a pleno sol. Menores valores foram achados por Maciel et al. (2017) em amêndoas fermentadas de Catongo. Distintos resultados obtidos podem estar atribuídos, além das variáveis existentes que envolvem o cacau e sua produção, às diferentes metodologias cromatográficas e reagentes utilizados para extração e detecção desses compostos. Hernandez-Hernandes et al., (2018) encontraram elevados

teores de teobromina em amêndoas fermentadas e secas de 26 genótipos mexicanos, variando de 9,79 mg.g⁻¹ a 24,28 mg.g⁻¹ com o melhor método de extração por eles testado. Em nosso estudo, a metodologia aplicada favoreceu maior extração e detecção desses compostos.

Em Parazinho, as concentrações foram 20,30 mg.g⁻¹, 1,02 mg.g⁻¹ e 2,06 mg.g⁻¹ para respectivamente teobromina, cafeína e epicatequina, sendo maiores do que Ponta Verde do Pará. Deus et al. (2018) registraram valores de 1,60-2,33 mg.g⁻¹ para cafeína em cacau Forastero. Observa-se que o Catongo Bahia apresenta menos cafeína, uma característica já notada em Cruz et al., (2013).

Anteriormente relatada como principal flavanol presente em amêndoas de cacau (Oracz et al., 2015; Quiroz-Reyes & Fogliano, 2018), a epicatequina é o segundo maior componente fenólico nas amêndoas (Hernandes-Hernandes et al., 2018). As amostras CATBAJT e CATBA tiveram maiores quantidades para epicatequina, sendo CATBA com maior valor (9,13 mg.g⁻¹). Ponta Verde e PAZBA, por sua vez, obtiveram quantidades bem inferiores em comparação e não diferindo estatisticamente entre si. Essa diferença quantitativa e estatística pode ser atribuída a atividade da polifenol oxidase (PPO) que, em sua ação de oxidação aos compostos fenólicos poliméricos, geram fenólicos monoméricos no meio durante a fermentação e secagem (Macedo et al., 2016). Um aumento de epicatequina da cultivar Catongo durante a fermentação foi observado por Cruz et al, (2015) supondo que estes compostos apresentaram maior atividade hidrolítica.

Para as amostras de Catongo da Bahia, valores de catequina foram inversamente proporcionais aos teores de epicatequina. Amostra CATBAJT apresentou maior quantidade (0,55 mg.g⁻¹) em relação às demais. Diferenças significativas foram encontradas entre as variedades e regiões. Teores de catequina em amêndoas fermentadas e secas podem variar de acordo com o genótipo dentre outros fatores como relatado por Hernandez-Hernandes et al., (2018), onde catequina variou de 0,47 mg.g⁻¹ a 6,02 mg.g⁻¹. No estudo realizado por Leite et al., (2013), teores de catequina nos nibs do cacau Catongo foram de 1,734 mg.g⁻¹, o que pode ser atribuído à epimerização da (-) - epicatequina no processo de torra em razão da elevada temperatura (Kothe et al., 2013; Ioannone et al., 2015; Quiroz-Reyes & Fogliano, 2018).

Por ser uma variedade susceptível a pragas, o Catongo pode ter altos teores de fenólicos e metilxantinas como mecanismo de defesa da planta ao estresse contra fungos e insetos, em meio a síntese resposta aumentada desses compostos (Leite et al., 2013). Além disso, características da planta quanto à proteção de irradiação solar somado ao teor de

antocianinas e maturidade da planta pode contribuir para diferenças em sua composição (De Araújo et al., 2017). Entretanto, a amostra do cacau clonal Ponta Verde do Pará teve menor quantidade. Isso pode ocorrer devido ao conjunto de fatores envolvidos nas diferenças geográficas, bem como condições da produção (Elwers et al., 2009; Leite et al., 2013; Samaniego et al., 2020).

Altos teores de metilxantinas e epicatequina estão associadas ao sabor amargo e adstringência do cacau, o que já é descrito e esperado em amêndoas de cacau fermentadas e secas (Aprotosoai et al., 2016; Febrianto e Zhu, 2020). Apesar dos seus teores serem reduzidos após os processos de torra e no chocolate (Fernandez-Romero et al. 2020; Faria et al., 2019, Oracz et al., 2015), a presença de uma maior concentração desses compostos em produtos de cacau pode ser um fator positivo no ponto de vista nutricional por trazerem benefícios à saúde como efeitos vasodilatadores auxiliando sistema cardiovascular e renal, estimuladores do sistema nervoso central, redução de estresse oxidativos, dentre outros (Efraim et al., 2011; Franco et al., 2013; Quiroz-Reyes & Fogliano, 2018; Cinar et al., 2021).

No cacau, flavonóis são reconhecidos como responsáveis pelo amargor e adstringência (Efraim et al., 2010; Fayeulle et al., 2020) e grãos de cacau não fermentados foram anteriormente associados a essas características devido ao alto teor de polifenóis (Misnawi et al., 2002). Durante a fermentação e secagem, esses compostos são reduzidos, contribuindo para melhor palatibilidade e formação de precursores de sabor mais agradáveis (Di Mattia et al., 2013).

Com relação aos teores de polifenóis totais, os resultados mostraram que a amostra de cacau Ponta Verde (25,33 mg.g⁻¹) não apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) com a variedade Parazinho da Bahia (22,17 mg.g⁻¹). Contudo, estas diferiram significativamente das amêndoas de Catongo Bahia de ambas fazendas, sendo CATBA a de maior quantidade deste composto (132.99 mg.g⁻¹).

Vários fatores podem intervir nas quantidades dos polifenóis (Alean et al., 2016). As amêndoas de cacau Catongo Sul da Bahia apresentaram concentrações de polifenóis significativamente maiores comparadas às demais amostras. Em correlação aos teores de epicatequina encontrados para as mesmas, pode-se atribuir essa quantidade à atividade da enzima polifenoloxidase (PPO) durante as etapas de fermentação, uma vez que ela é responsável por sua degradação (Cruz et al., 2015). No entanto, tal situação pareceu dependente do genótipo Catongo como relatado por Leite et al., (2013), onde também

encontrou epicatequina em Catongo maior do que outras variedades tipo Forastero e convencional.

Cruz et al., (2013) elucidam baixa atividade enzimática do cacau Catongo ao observar pequena variação do teor de fenólicos durante os tempos da fermentação, comparado as outras variedades. Ao considerarmos tal achado, podemos supor que a maior concentração polifenólica das amêndoas de cacau CATBA e CATBAJT encontrada em nosso estudo pode ter sido em função de uma menor degradação desses compostos pela menor atividade enzimática diante das condições fermentativas, incluindo acidez (pH) e temperatura (Macedo et al., (2016).

Análise dos compostos fenólicos oligoméricos são mostrados na Tabela 4.

403 **Tabela 4.** Valores médios dos compostos fenólicos oligoméricos.

mg/g	DÍMEROS	TRÍMEROS	TETRÂMEROS	PENTÂMEROS	HEXÂMEROS	HEPTÂMEROS	OCTÂMEROS	NONÂMEROS	DECÂMEROS	TOTAL
CATBA	16.12±0,80 ^a	12.57±1,35 ^a	15.28±1,59 ^a	14.24±1,35 ^a	12.55±1,22 ^a	10.12±1,20 ^a	12.10±1,44 ^a	16.23±2,66 ^a	16.69±3,13 ^a	132.99±13,86 ^a
CATBAJT	9.09±0,88 ^b	5.56±0,18 ^b	6.48 ±0,21 ^b	6.05 ±0,24 ^b	5.09±0,43 ^b	4.27 ±0,15 ^b	3.46 ±0,17 ^b	4.03±2,39 ^b	6.30±5,10 ^b	56.20±7,40 ^b
PVPA	5.84±0,19 ^{bc}	2.63±0,05 ^{bc}	3.27 ±0,05 ^c	2.54 ±0,06 ^c	2.21±0,05 ^c	1.70 ±0,04 ^c	1.31 ±0,05 ^c	1.07±0,03 ^b	0.00±0,00 ^b	25.33±0,40 ^c
PAZBA	7.59±1,84 ^c	3.35 ±1,38 ^c	2.54 ±0,53 ^c	1.51 ±0,03 ^c	0.95±0,01 ^c	0.68 ±0,13 ^c	0.00 ±0,00 ^c	0.00±0,00 ^b	0.00±0,00 ^b	22.17±3,79 ^c

404 Médias e desvio padrão seguidas de letras diferentes em uma mesma linha representam diferenças significativas entre elas pelo teste de Tukey (p<0,05).

Outra relevante observação relatada por Cruz et al., (2013) foi a associação do comportamento fermentativo do cacau Catongo com as características das suas sementes. Segundo o estudo, a variedade apresenta menos polpa e sementes pequenas, o que induz a menor temperatura interna ($< 32^{\circ}\text{C}$) antes das 48h de fermentação e, com isso maior tempo para revolvimento da massa (Cruz et al., 2013; Macedo et al., 2016). Saber as características do fruto permite melhor conhecimento sobre tempo de fermentação para cada variedade e assim obter um cacau de qualidade. Redução da polpa está associada a diferenças na composição química do cacau (Rahardjo et al., 2022).

A inativação da enzima PPO durante etapa fermentativa pode contribuir para elevados teores de flavonóis e polifenóis. Apesar dos benefícios à saúde, alto teores de polifenóis no cacau contribui para menor palatibilidade do mesmo. Entretanto, apesar de serem contribuintes para efeitos sensoriais negativos, os chocolates obtidos foram aceitos sensorialmente, semelhante aos de fermentações convencionais (das Virgens et al., 2020).

Em contraste ao que se espera de sabor pelo alto teor de polifenóis, o cacau Catongo é conhecido e notado no mercado de chocolate fino pela produção de chocolates saborosos, mais suaves e com menos adstringência (Leite et al., 2013; das Virgens et al., 2020). Essa suavidade pode ser explicada pelas alterações reducionais de boa parte dos seus compostos fenólicos e metilxantinas, como relatado por Bordiga et al., (2015). Reduções significativas de teobromina foram observadas em seu estudo da amêndoa para o chocolate. Em Leite et al., (2013), houve maior redução de compostos fenólicos totais da massa de cacau para o chocolate do Catongo quando comparado a outra variedade tipo Forastero.

Os processos de fermentação e secagem são fundamentais para formação de precursores de sabor e redução da adstringência do cacau diante do comprometimento dos teores de polifenóis (Albertini et al., 2015). A atuação de enzimas endógenas condicionadas genotipicamente às sementes do cacau, ao serem ativadas, contribuem para particulares características do sabor resultante de seus precursores (Afoakwa et al., 2008; Cruz et al., 2013; Sousa et al., 2016).

Aliar sabor e saúde ainda é um desafio para o cacau. Entretanto, têm-se notado que um maior controle das etapas de beneficiamento, principalmente ligados a tempo e temperatura favorece a preservação desses compostos (Alean et al., 2016). Para a produção de chocolates, outros pontos podem somar para suavizar o sabor como temperatura de torra, tempo de conchagem (Faria et al., 2019) e proporções da adição de outros ingredientes necessários para sua confecção (Bordiga et al., 2015). Durante as seguintes etapas de processamento do cacau para obtenção de chocolate e produtos de cacau, são observadas

reduções dos polifenóis em até 30%. A torração é a principal responsável por essas alterações fenólicas devido a exposição a alta temperatura e ao oxigênio (Afoakwa et al., 2015; Bordiga et al., 2015; Fernandez-Romero et al. 2020; Żyzelewicz et al., 2016).

A secagem é a fase responsável pela redução de umidade e afinamento dos precursores de sabor e aroma. Nela, a ação da polifenoloxidase encontra ótimas condições de atuação para redução polifenólica, seguido pelo escurecimento enzimático e não enzimático em função da polimerização de quinonas e sua condensação com aminoácidos, bem como formação de compostos de pigmentação escura e insolúveis (taninos) (Alean et al., 2016; Di Mattia et al., 2013). Contudo, essa reação parece ser reduzida e/ou contrária na variedade Catongo, tendo coloração mais clara somado pela genética recessividade de antocianinas.

Diante do exposto, pressupõe-se que a atividade enzimática das enzimas responsáveis pela oxidação dos polifenóis foram mais efetivas nas amostras PAZBA e PVPA. Seus produtos hidrolíticos dos taninos serviram de substrato como mostra a Tabela 4.

Obter cacau e seus produtos que combinem qualidade de sabor e maior quantidade de compostos fenólicos e metilxantinas tem sido objetivo de grande interesse pelos benefícios à saúde advindo desses compostos e estudados ao longo dos anos.

3.2 Perfil dos Ácidos Graxos

Foram encontrados os seguintes ácidos graxos nas amêndoas fermentadas e secas: C12:0 (ácido láurico), C14:0 (ácido mirístico), C16:0 (ácido palmítico), C16:1 (ácido palmitoléico), C17:0 (ácido margarico), C18:0 (ácido esteárico), C18:1n9 cis (ácido oleico), C18:2n6 cis (ácido linoléico), C18:3n3 (ácido α -linolênico) e C20:0 (ácido araquídico). A Tabela 5 mostra a porcentagem média dos ácidos graxos encontrados nas amêndoas analisadas.

Dos doze ácidos graxos encontrados, apenas dois não tiveram diferenças significativas ($p>0,05$) entre as amostras (C12:0, C14:0). Ácido palmítico, esteárico e oleico são os principais ácidos graxos encontrados na gordura do cacau, juntos correspondendo a quase 98% das frações lipídicas (Torres-Moreno et al., 2015). Estes foram os mais predominantes em todas as amostras de cacau, chegando a corresponderem entre 94,97% e 96,15% da fração total. Palmítico, esteárico e oleico variaram entre (26,43–29,55%), (35,22–42,74%) e (23,79–33,32%), respectivamente. As porcentagens encontradas no

palmítico e esteárico foram superiores as reportadas por Torres-Moreno et al., (2014), que obtiveram ácido palmítico (25.02–27.61%) e ácido esteárico (33.75–36.40%) em amêndoas não torradas do Equador e Ghana. Entretanto, ácido oleico foi inferior ao por eles achados: ácido oléico (34.30–34.73%). Apesar do teor de ácidos graxos apresentarem o mesmo comportamento quanto á sua predominância, suas porcentagens diferiram entre as amêndoas analisadas.

Tabela 5. Composição dos ácidos graxos das amêndoas de cacau fermentadas e secas (%).

Ácidos Graxos	CATBA	CATBAJT	PVPA	PAZBA
C12:0	ND*	ND*	0,03 ± 0,01 ^a	0,04 ± 0,04 ^a
C14:0	0,06 ± 0,00 ^a	0,15 ± 0,09 ^a	0,07 ± 0,01 ^a	0,08 ± 0,01 ^a
C16:0	29,36 ± 0,20 ^a	26,43 ± 0,12 ^b	29,55 ± 0,49 ^a	28,93 ± 0,18 ^a
C16:1	0,18 ± 0,01 ^b	0,23 ± 0,01 ^a	0,23 ± 0,01 ^a	0,24 ± 0,00 ^a
C17:0	0,24 ± 0,00 ^b	0,22 ± 0,00 ^c	0,26 ± 0,01 ^a	0,24 ± 0,00 ^b
C18:0	42,74 ± 0,51 ^a	35,22 ± 0,10 ^d	40,03 ± 0,90 ^b	37,73 ± 0,19 ^c
C18:1n9 cis	23,79 ± 0,64 ^d	33,32 ± 0,14 ^a	26,57 ± 1,27 ^c	28,73 ± 0,26 ^b
C18:2n6 cis	2,40 ± 0,06 ^c	3,37 ± 0,01 ^a	1,92 ± 0,09 ^d	2,77 ± 0,05 ^b
C18:3n3	0,14 ± 0,00 ^b	0,19 ± 0,02 ^a	0,13 ± 0,01 ^b	0,17 ± 0,02 ^{ab}
C20:0	1,10 ± 0,01 ^b	0,88 ± 0,01 ^d	1,22 ± 0,01 ^a	1,08 ± 0,00 ^c
SFA	73,50 ^a	62,90 ^d	71,15 ^b	68,10 ^c
MUFA	23,97 ^d	33,54 ^a	26,81 ^c	28,97 ^b
PUFA	2,53 ^c	3,56 ^a	2,04 ^d	2,94 ^b
UFA	26,50 ^d	37,10 ^a	28,85 ^c	31,90 ^b
SFA/UFA	2,77 ^a	1,70 ^d	2,47 ^b	2,13 ^c

Diferentes letras em mesma linha representam diferenças significativas entre elas pelo teste de Tukey (p<0,05) SFA = soma de ácidos graxos saturados; MUFA = soma de ácidos graxos monoinsaturados; PUFA = soma de ácidos graxos poliinsaturados; UFA= soma dos ácidos graxos insaturados; *ND = não detectado.

Quanto ao perfil de saturação da composição dos ácidos graxos (saturado, monoinsaturado, polinsaturado e insaturado), houve diferenças significativas (p<0,05) entre as variedades e regiões (Tabela 5). Dentre as amêndoas de cacau da variedade Catongo, a amostra CATBAJT apresentou melhor perfil lipídico no ponto de vista nutricional por conter menor teor de ácidos graxos saturados (62,90% SFA) e maior insaturados (37,10% UFA). Em contraponto, a amostra do Ponta Verde do Pará teve teores antagônicos (SFA 71,15%; UFA 28,85%), superando até a variedade Parazinho (SFA 68,10%; UFA 31,90%). Estes resultados reafirmam a influência da origem geográfica e diferenças clonais na composição das frações lipídicas em amêndoas de cacau (Torres-Moreno et al., 2014; Sirbu et al., 2018). Além disso, o processo produtivo (fermentação e secagem) também tem sua relevância na caracterização e distinção da qualidade do cacau (Cruz et al., 2013; Sirbu et al., 2018; Sirbu & Kuhnert, 2021), observadas através dos diferentes teores das frações lipídicas entre as amostras Catongo da Bahia.

A amêndoa de cacau CATBAJT foi a única amostra a apresentar um ácido graxo insaturado maior do que um saturado. O ácido oleico (C18:1) diferiu 6,89% a mais do que o ácido palmítico (C16:0). Amêndoas de cacau com baixo teor de saturados pode ser interessante a indústria alimentícia quanto aos benefícios à saúde, já que o ácido palmítico vem sendo relacionado negativamente a saúde cardiovascular (Mozaffarian et al., 2010; Zong et al., 2016).

Quanto à ordem da composição do perfil de ácidos graxos, observou-se: SFA >MUFA >PUFA, semelhante a Ramos-Escudero et al., (2021) e Torres-Moreno et al., (2014) (Tabela 6). Ramos-Escudero et al., (2021), em diferentes variedades de amêndoas fermentadas e secas do Peru, encontraram SFA (59.30-62.72%), UFA (37.28-40.70%), MUFA (33.03-37.97%), PUFA (2.73-4.49%) e SFA/UFA (1,46-1,68%). Em nossas amêndoas de cacau, o teor de SFA foi maior, tendo apenas CATBAJT (62,90%) semelhante às encontradas Ramos-Escudero et al., (2021). Considerando a relação dos ácidos graxos SFA/UFA, somente CATBAJT teve baixo percentual (1,70%), também apresentadas nas amostras de cacau analisadas por Ramos-Escudero et al., (2021), que variou 1,46% a 1,68% SFA/UFA. Isso pode ter sido contribuído pelo maior valor de PUFA (2,04-3,56%) dentre as demais amêndoas e, consequentemente, maior teor de UFA apresentado por esta amostra (37,10%).

Amêndoas CATBAJT foram as que tiveram quantidades de ácidos graxos de menor valor para C16:0 e maior teor de C18:1 e C18:2 comparado às demais amostras de diferentes variedades e regiões. Em Melo et al., (2020), amostras de chocolates produzidos pela variedade Catongo obteve maiores teores de C18:0 (34,26%) e C18:1 (34,35%) comparado às demais variedades analisadas, teores semelhantes à amostra CATBAJT.

A diferença entre as duas maiores classificações de saturação dos ácidos graxos é representada pela relação SFA/UFA. Uma menor correlação entre esses grupos pode ser interessante quanto ao aspecto nutricional pela maior presença de gordura insaturada e ter um ponto de qualidade positivo para o cacau quanto ao perfil lipídico da manteiga e suas características reológicas como ponto de fusão para produção de chocolate. Ácidos graxos com dupla ligação e configuração cis como o oleico e linoleico contribuem para redução do ponto de fusão e maciez, favorecendo percepções sensoriais com a liberação de aroma e sabor (Quast et al., 2011; Figueira et al., 2022).

3.3 Perfil dos Compostos Voláteis

Ao todo, cinquenta e três compostos voláteis foram identificados nas amêndoas fermentadas e secas das quatro amostras. Desses, 5 compostos foram confirmados por padrões, os demais foram confirmados por massas. De acordo com a classificação de sua família química foram encontrados, em ordem decrescente: ésteres (21), álcoois (7), cetonas (6), aldeídos (4), terpenos (4), pirazinas (3), ácidos (3), nitriles (1), lactona (1), furanones (1), piroles (1) e alcaloide (1). A Tabela 6 e o mapa de calor (Figura 1) mostram os compostos detectados nas amostras, bem como as medidas em porcentagem que foram encontrados. Quanto aos resultados para os respectivos grupos voláteis, temos:

O ácido acético foi o composto mais representativo em todas as amostras, correspondendo a quase metade da composição volátil (40,48-48,75%) encontrada nas amêndoas (Tabela 6). Este dominante composto é diretamente relacionado ao grau de fermentação, uma vez que sua alta concentração provém da metabolização de leveduras e conversão do etanol pelas bactérias ácido acéticas (Camu et al., 2008). O ácido acético caracteriza as amêndoas de cacau fermentadas e secas conferindo flavour vinagre e azedo, e é importante catalizador de reações que originam precursores de sabor (Afoakwa et al., 2014).

Os álcoois variaram de 13,38% a 22,52% da composição volátil das amêndoas analisadas, correspondendo ao segundo grupo quantitativo e conferindo notas doces, frutadas, verdes e florais, desejáveis para aroma fino nas variedades analisadas (Rodriguez-Campos et al., 2012). Ao longo da fermentação, álcoois são produzidos como resultado da metabolização dos açúcares pelas leveduras (Rodriguez-Campos et al., 2011). A amostra CATBA teve maior porcentagem deste grupo. O 2,3-Butanediol, desejável para qualidade do cacau, foi o álcool de maior destaque em todas as amostras, com menor porcentagem em CATBA (5,99%), conferindo aromas frutados, manteiga de cacau, amanteigado e cremoso. Entretanto, feniletil álcool obteve teores semelhantes ao 2,3 butanediol (9,43%) apenas na amêndoa Catongo da Bahia, realçando notas florais, mel, caramelo (Utrilla-Vázquez et al., 2019; Aprotosoia et al., 2016). Compostos 2-methyl-1butanol e 2-pentanol ocuparam o terceiro e quarto voláteis alcoólicos, respectivamente, estando mais realçado na amostra CATBA. Batista et al., (2016) atribui feniletil álcool e 2 pentanol como aromas de cacau fino.

Dentre os aldeídos, o benzaldeído apresentou maior valor para todas as amêndoas analisadas, com notas doces, amendoadas, açúcar queimado e leve amargor. Dos quatro aldeídos encontrados, o 2-fenil-2-butenal também foi considerado aroma fino por Batista et al., (2016), porém este foi menos representativo. Este grupo volátil é um componente

desejado e considerado fundamental para construção de um bom flavor de cacau (Rodriguez-Campos et al., 2012). Apesar de estarem, em maior escala, presentes em nibs (pós torrefação) em decorrência da degradação de aminoácidos livres (L-fenilalanina), pequena porcentagem pode ser gerada, durante a fermentação e secagem, como encontradas em nosso estudo (Rottiers et al., 2019; Aprotosoaie et al., 2016). De acordo com Rottiers et al., (2019) o aumento do teor de benzaldeído é diretamente proporcional a duração da fermentação. Previamente encontrado como o aldeído mais ativo em amêndoas fermentadas e secas e de fino aroma (Afoakwa et al., 2008).

Acetofenona e 2,2-dimethyl-3-heptanone foram os compostos voláteis de maior porcentagem entre as cetonas. Parazinho da Bahia e CATBAJT apresentaram teores semelhantes (2,26-2,27%). Enquanto que PVPA teve maior porcentagem de 2,2-dimethyl-3-heptanone (4,47%) do que as demais amêndoas da Bahia. Interessante notar que 2-heptanone e 2-nonanone, mesmo em relativas baixas porcentagens, foram encontradas apenas na variedade Parazinho. Ambos compostos são classificados como aromas finos de cacau (Batista et al., 2016). Elevada quantidade de cetonas também é desejável para compor o rool de aroma do cacau (Rodriguez-Campos et al., 2012). Salvo as particularidades (Tabela 6), esses compostos conferem notas frutadas, florais e doces (Bastos et al., 2019; Moreira et al., 2018).

Considerado segundo grupo de voláteis mais relevantes nos grãos de cacau, os ésteres agregam, como componente característico, aroma frutado às amêndoas de cacau fermentados e secos, originados de aminoácidos. (Aprotosoaie et al. 2016). Apesar do maior número de compostos detectados, em termos percentuais, os éteres foram o terceiro maior grupo volátil presente nas amêndoas deste estudo. O 2-feniletil acetato foi o maior composto encontrado apresentando porcentagens semelhantes entre as amostras, exceto para CATBAJT. Seguido por 3-metil-1-butanol acetato para todas as amostras. Entretanto, outros compostos como 2,3-butanedioldiacetato, 2-hidroxi-1-metiletil acetato e 2-pentanol acetato foram levemente mais evidentes em algumas amostras de Catongo (Tabela 6). Essas particularidades reforçam os diferentes comportamentos de aroma entre amêndoas de cacau de mesma variedade. Collin et al., 2023, ao analisarem composição volátil de amêndoas fermentadas de cacau Catongo da Bahia, encontraram entre os ésteres alta concentração de isobutil acetato, identificando-o como odor-activo querosene com característica percepção solvente, apesar de conferir notas frutadas como anteriormente relatado (Rodriguez-Campos et al., 2012). Em nosso estudo, tal composto foi presente na amostra PAZBA e CATBA, porém em mínima porcentagem (0,32% e 0,56%).

598 Composto pirazina tetrametilpirazina teve maior destaque dentre os outros dois
599 compostos encontrados do mesmo grupo para as amostras PAZBA e PVPA (7,70% e 9,08%,
600 respectivamente), contribuindo para típico aroma de cacau e chocolate (Ascrizzi et al. 2017,
601 Utrilla-Vázquez et al., 2019). Estas amêndoas tiveram baixa diferença entre os demais
602 compostos deste grupo volátil. Normalmente, pirazinas são características da torra, mas
603 podem ser encontradas em amêndoas fermentadas e secas pela formação dependente da
604 temperatura da secagem (Frauendorfer & Schieberle, 2008). Segundo Alvarez et al., (2016),
605 outras condições suscetíveis na produção de cacau também podem influenciar seu conteúdo.

Tabela 6. Compostos voláteis presentes nas amêndoas de cacau fermentadas e secas das variedades analisadas expressos em percentual (%).

Grupos	Compostos	Odores/Aromas	tR (min)	LRI ^a _{EXP}	LRI ^b _{LIT}	PAZBA	CATBA	CATBAJT	PVPA
Ácidos									
1	Ácido acético	Azedo, vinagre ^{e,h}	4,107	-	645	46,07	40,48	48,75	42,14
2	ácido 2-metil-pentanóico	-	22,720	918	935	0,08	-	-	-
3	Ácido hexadecanóico*	oleoso ⁱ	66,532	1966	1963	0,02	0,01	0,03	-
Álcool									
4	2-pentanol	Verde, verde suave ^{e,h} ; frutado, doce, picante, plástico ^c	5,242	-	717	-	2,21	0,40	0,47
5	2-metil-, 1-butanol	-	6,719	-	736	0,35	4,13	1,24	0,41
6	2,3-Butanediol	Manteiga de cacau, Frutado, cremoso, amanteigado ^l	9,427	-	790	9,13	5,99	9,65	9,87
7	Benzil Álcool	Doce, floral ^{m,h} ; Rosa floral fenólica, balsâmico ^c	34,501	1038	1038	0,14	0,14	0,17	0,15
8	1-Feniletanol	Green, fruity ^l	36,290	1064	1057	-	0,38	0,42	0,21
9	2-Nonanol	Laranja cítrica, leve nota frutada ^c ; gordura, verde ^l	39,157	1103	1100	0,35	0,24	0,22	0,11
10	Feniletil Álcool	Mel, rosa, floral, caramelo ^l	39,517	1110	1110	3,81	9,43	3,44	2,16
Aldeídos									
11	Benzaldeído*	doce, Amêndoa, açúcar queimado ^l , amargo ^m	27,805	966	961	3,76	2,16	3,28	1,58

12	Benzeneacetaldeído	Mel, floral em pó, fermentado, chocolate ^c	34,950	1044	1044	0,37	1,70	0,5	0,24
13	2-fenil-2-butenal	doce ^m	48,514	1274	1268	0,14	0,03	0,04	0,05
14	5-Metil-2-fenil-2-hexenal	Cacau doce torrado (adstringente) ^f	56,731	1491	1482	0,03	-	-	-
Ésteres									
15	Isobutil acetato	Frutado, maçã, banana ^{e,h}	8,758	-	763	0,32	0,56	-	-
16	2-Pentanol acetato	verde, frutado, herbal, mosto ⁿ	15,179	854	843,3	0,67	0,85	0,97	2,25
17	3-Metil-1-butanol acetato	Banana ^h	18,297	880	878	1,91	2,08	2,19	2,85
18	2-hidroxi-1-metiletil acetato	-	20,791	898	891,1	-	0,73	1,28	0,16
19	Etil hexanoato	Frutado ^{h,l} , casca de maçã ^l , doce, acabaxi, banana verde ^c	32,224	1003	999	0,05	0,47	0,16	0,41
20	Hexil acetato	Frutado (pera), floral ^q	33,323	1021	1011	0,06	0,09	0,21	0,03
21	3-metilbutil butanoato	-	34,136	1032	1045	0,06	-	-	-
22	Isopentil isobutirato	-	34,146	1032	1021	-	-	-	0,18
23	2-heptil acetato	frutado, fenacho ^o	35,399	1051	1047	0,29	0,05	0,15	0,12
24	2,3-Butanedioldiacetate	-	36,852	1071	1065,4	1,31	0,02	0,06	1,70
25	Etil benzoato	Doce, frutado, medicinal, cereja, uva ^c	43,276	1172	1170	0,22	0,16	0,38	0,11
26	1-Feniletil acetato	Frutado, doce ^c	44,766	1195	1194	0,13	0,04	0,09	0,16
27	Etil octanoato	doce, mosto, acabaxi, frutado ^c	45,019	1199	1196	0,64	0,17	0,19	0,62
28	1-Octanol acetato	-	45,691	1213	1213	0,02	0,01	-	-

29	2-pentiloxietil acetato	-	46,137	1223	1216,6	0,03	0,04	0,02	0,05
30	Etil fenilacetato	Mel floral, rosado com nuances balsâmicas de chocolate amargo e alcaçuz ^c	47,285	1248	1248,3	0,20	0,42	0,63	0,20
31	2-feniletil acetato	Mel, floral ^m Frutado, doce ^t , floral ^h	47,834	1259	1258	3,61	3,39	2,15	3,75
32	IsoButil benzoato	Balsâmico ^l	53,411	1394	1389	0,71	0,64	1,03	0,39
33	Etil decanoato	Pera, uva ^m	53,492	1396	1397	0,09	-	0,02	0,11
34	Etil dodecanoato	Frutado, doce, floral ^c	59,975	1595	1597	0,07	0,01	0,05	0,05
35	Etil palmitato	Ceroso, verde ^h	66,729	1994	1996	0,04	0,02	0,04	0,04
Cetonas									
36	2-Heptanona*	Frutado, floral ^h	19,903	892	891	0,12	-	-	-
37	2,2-Dimetil-3-heptanona	-	26,561	955	959	1,75	1,21	2,47	4,47
38	2-metiloctan-3-ona	-	30,949	992	984	-	0,12	0,08	-
39	Acetofenona	Floral ^{m,h} , doce ^c ; tipo mosto, floral, doce, amêndoas ⁿ ; cereja, cumarina ^c	36,401	1065	1065	2,26	1,98	2,27	1,64
40	2-Nonanone	Frutado ^{l,n,s} , mosto ^l leite, verde ⁿ ; fresco, doce ^s	38,446	1093	1093	1,29	-	-	-
41	2'-Hidroxiacetofenona	-	42,602	1161	1167	0,13	0,11	0,1	0,04
Furanonas									
42	2,4-Dihidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furan-3-ona	Caramelo ^p	29,967	984	989	0,04	-	-	-

Lactonas									
43	Butirolactona	Doce, aromático, cremoso ^l	23,323	924	922	0,11	1,31	-	1,83
Nitrilos									
44	Benzonitrila	amêndoas ^l	30,262	986	986	0,07	0,04	0,05	-
Pirazinas									
45	Trimetilpirazina	Cacau, torrado ^e	31,922	999	999	0,49	0,14	0,07	0,47
46	Tetrametilpirazina	Assado, verde, café, cacau ^j , leite-café, chocolate ^{h,l}	37,877	1086	1085	7,70	0,26	1,29	9,08
47	2-Etil-3,5-dimetilpirazina	Terroso ^m	42,737	1163	1165	0,04	0,01	-	0,05
Pirroles									
48	1-(1H-pirrol-2-il)-ethanona	Chocolate, avelã ^m	36,643	1069	1065	0,01	-	-	-
Terpenos									
49	β -Mircene*	Herbal, floral, amadeirado, nuances rosadas de aipo e cenoura ^j ; Balsâmico, mosto, picante ^l	31,218	994	992	0,07	0,62	0,66	-
50	(E)-linalool oxide*	Doce, nozes ^{j,r} ; floral ^m	36,990	1073	1074	0,09	0,95	0,54	-
51	Linalool	Floral ^p , lavanda, rosa ^z	38,883	1099	1098	0,39	0,21	0,46	0,17
52	(Z)-linalool oxide	Mel Floral ^c	43,554	1176	1083	-	0,07	0,21	0,31
Outros									
53	Cafeína	Amargo ⁱ	65,653	1857	1842	0,04	0,03	0,01	-

607 *Composto confirmado com padrão. De acordo com o NIST Chemistry WebBook, SRD 69: <http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.html>. **LRI**^a_{EXP} Kovaks Índice de retenção linear
608 calculado; **LRI**^b_{LIT} Kovaks Índice de retenção linear encontrado na biblioteca Nist; ^c Bastos et al., (2019); ^d Moreira et al., (2017); ^e Rodriguez-Campos et al (2011); ^f Owusu et al., (2013); ^g
609 Cemim et al.,(2022); ^h Rodriguez-Campos et al., (2012); ⁱ Anita-Sari et al., (2023); ^j Ascrizzi et al. (2017); ^k Bonvehí (2005); ^l Utrilla-Vázquez et al., (2019); ^m Aprotosoiaie et al., (2016); ⁿDulce
610 et al., (2021); ^o Kadow et al., (2013); ^p Frauendorfer & Schieberle (2006); ^q Colonges et al., (2021); ^r Craack et al. (2014); ^s Quelal et al., (2023); ^tMoreira et al. (2018).

Furanonas, lactonas, nitrilos, pirroles e aldeídos (caféina) tiveram compostos menos representativos na composição volátil em todas as amostras. Furanonas e pirroles são formados durante a secagem devido a temperatura (Rodriguez-Campos et al., 2012).

Já os terpenos, importante grupo volátil relacionado aromaticamente a notas florais e potencial cacau fino, representou menor porção volátil como relatado na literatura (Kadow, et al., 2013, Rottiers et al., 2019). Amêndoas CATBA e CATBAJT tiveram maiores e semelhantes porcentagens. Dos quatro terpenoides detectados, três estavam presentes no cacau Parazinho (PAZBA), mesmo em baixas concentrações, salvo linalool, onde apresentou teor maior que CATBA e PVPA. Mesmo comportamento foi relatado no estudo de Collin et al., (2023), onde outra variedade classificada Forastero apresentou maiores concentrações de linalol. Isso é um achado positivo que demonstra potencialidade desta variedade em ter compostos aromáticos desejáveis para cacau fino, dado que linalol e β -mirceno são notados voláteis tipo fino, também característico da cultivar Scavina 6 (Kadow et al., 2013).

Vale ressaltar que o processo de torrefação aumenta o teor desses compostos, realçando alguns aromas e dando mais personalidade aos grãos de cacau (Frauendorfer & Schieberle, 2008; Faria et al., 2019). Porém, este processo não muda a composição qualitativa e nem todos os compostos sofrem alterações significativas. Segundo Frauendorfer & Schieberle (2019), alguns compostos permaneceram com mesmas concentrações iniciais pós torra. Ademais, o mesmo estudo enfatiza que as percepções sensoriais olfativas independem do teor de determinados compostos e sim do seu realce aromático em conjunto com os demais compostos presentes (Frauendorfer & Schieberle, 2019; Anita-Sari et al., 2023).

Pelo agrupamento químico dos grupos voláteis, observou-se que as amêndoas de cacau CATBA apresentaram menores teores nos voláteis ácidos, cetonas e pirazinas. Já no grupo álcoois, obteve maior porcentagem. Para ésteres, aldeídos e terpenos, porcentagens CATBA foram semelhantes a CATBAJT. Amêndoas do cacau Ponta Verde, apresentaram maiores teores para ésteres, cetonas e pirazinas, assemelhando-se às amêndoas de Parazinho da Bahia. No entanto, estas diferiram quanto aos aldeídos, com maior teor na variedade Parazinho. Análise de chocolates realizada por Das Virgens et al., (2020), chocolates Catongo integravam atributos odoríferos frutados, doce e baunilha, condizentes com os compostos encontrados no presente estudo.

A análise volátil pelos grupos químicos permite traçar um perfil aromático correspondente à variedade e localização. Contudo, vale considerar as porções individuais

de cada composto que compõem suas classificações, uma vez que suas particularidades conferem diferentes notas odoríferas ao longo das etapas de processamento do cacau que agregam importantes identidades aromáticas para sua caracterização.

A Figura 1 mostra o dendrograma obtido através da análise de agrupamento hierárquico (HCA), associado ao mapa de calor. As amostras foram agrupadas em termos de sua similaridade de perfil de compostos orgânicos voláteis (COVs), mostrando a formação de quatro grupos distintos.

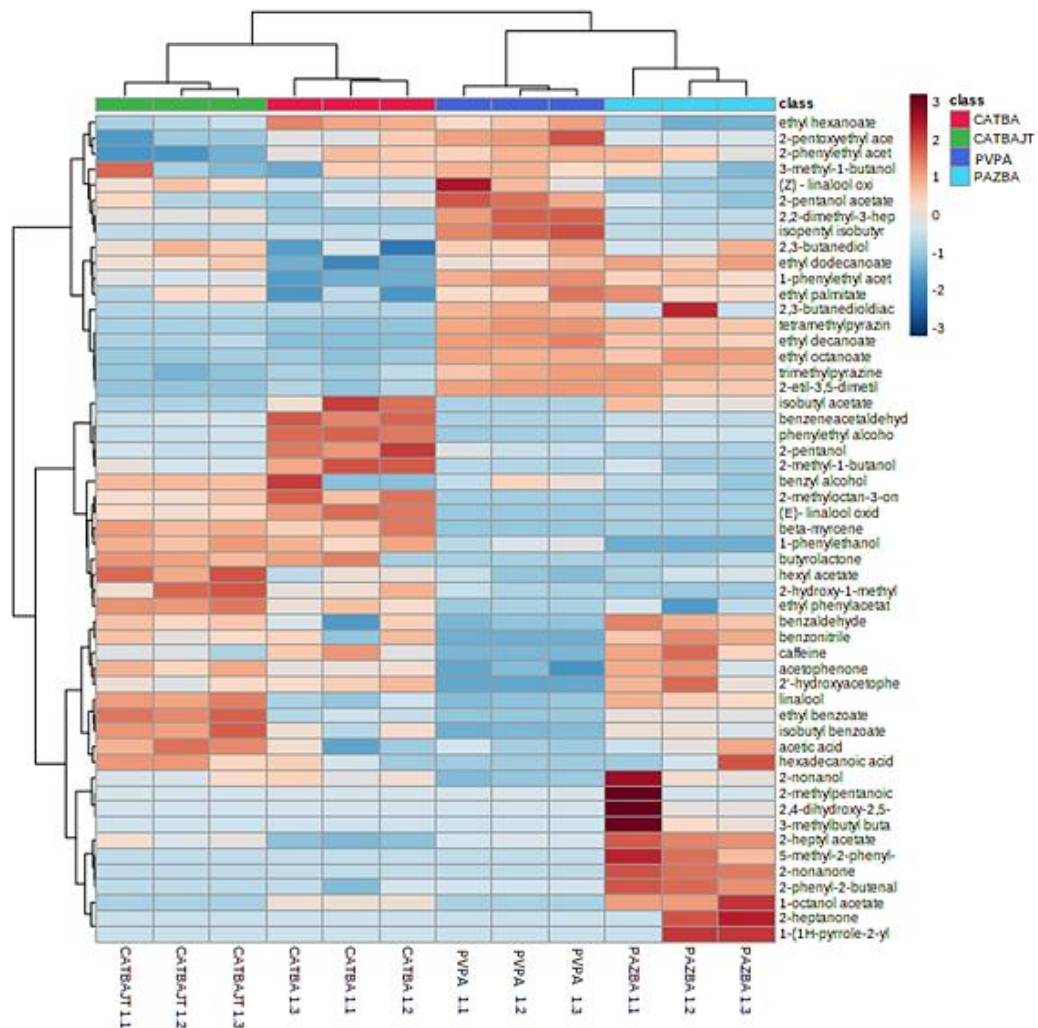


Figura 1. Dendrograma de análise de agrupamento hierárquico associado ao mapa de calor dos perfis de VOCs das quatro variedades de cacau. A escala de cores representa a variação na concentração relativa de VOCs nas amostras, baixo teor (azul) a alto teor (vermelho).

Neste dendrograma as amostras foram agrupadas em termos de proximidade ou similaridade. Os grupos vermelho e verde (CATBA e CATBAJT) apresentaram similaridade em alguns compostos voláteis. Já os grupos azul escuro e azul claro, representados pelas variedades PVPA e PAZBA, respectivamente, também tiveram alguns

compostos semelhantes quantitativamente. A partir do dendograma nota-se que amostras de amêndoas originárias de sementes brancas (Catongo e Ponta Verde) apresentam perfis de COVs diferentes. Dessa forma, observa-se que é possível discriminar as quatro variedades de cacau através do seu perfil volátil, os quais são específicos de cada variedade.

4 CONCLUSÃO

A quantificação dos analitos fenólicos correspondentes às variedades de cacau, bem como o perfil de compostos de aroma e ácidos graxos permitiram maior conhecimento sobre suas concentrações e composições de acordo com sua origem. Os resultados confirmam a influência geográfica nos compostos do cacau, uma vez que ambas amostras de genéticas Catongo da Bahia diferiram quantitativamente e qualitativamente do Ponta Verde do Pará em todas as análises químicas realizadas. Maiores teores de fenólicos do cacau Catongo parecem estar relacionados com o genótipo quando comparado a outros estudos da mesma variedade.

Também foi possível desmitificar o conceito de cacau “bulk” para variedade Forastero, diante das potencialidades do cacau Parazinho (considerado comum) por apresentar menor teor de polifenóis totais, ter notas aromáticas-chaves desejáveis para cacau tipo fino como: 2-heptanona, 2-nonanona, linalol, (E)-linalool oxide, 2,3- Butanediol, 2-fenil-2-butenal, Etil fenilacetato, 2-feniletil acetato, Etil decanoato, Acetofenona, β – Mircene, feniletil álcool. Somado a isso, nota-se que em nenhuma das variedades analisadas houve presença de compostos off-flavours, o que indica mais um ponto de ótima qualidade fermentativa das amêndoas de cacau dos estados da Bahia e Pará.

Este trabalho elucida as potencialidades do cacau Catongo da Bahia no roll de cacau fino mundial, já visibilizado por meio de premiações nacionais e internacionais. A padronização dessas moléculas ainda é um caminho complexo, uma vez que as mesmas variações genéticas possuem interferências geográficas e ambientais que contribuem para diversidade e proporção desses compostos nas amêndoas de cacau. Suas particularidades podem contribuir para a criação da Denominação de Origem – Catongo Sul da Bahia.

Seria interessante estudar o comportamento dos compostos fenólicos e metilxantinas do cacau da variedade Catongo ao longo do processo produtivo, usando única metodologia cromatográfica, para melhor caracterização desse genótipo da região Sul da Bahia e do Pará. Um maior número amostral de lotes dos mesmos locais poderia contribuir ainda mais, para análise das diferenças e semelhanças entre estes compostos nas variedades estudadas.

Os parâmetros de qualidade analisados permitiram mostrar as potencialidades do cacau Sul da Bahia e do Estado do Pará, demonstrando assim a relevância da pesquisa para traçar um perfil físico-químico e geográfico do cacau fino, afim de obter um parâmetro de qualidade correlacionado com a Indicação Geográfica dessa importante matriz alimentar e comercial do país.

Contribuições dos Autores

Tamires Ramos Ferreira: Conceitualização, Curadoria de dados, Investigação, Metodologia, Validação, Projetar e Realizar os experimentos, Escrita Redação – rascunho e original. **Manuela Barreto:** Curadoria de dados, Projetar e Realizar os experimentos, Metodologia. **Lívia Ribeiro Amorim:** Realização de experimentos. **Adriana Cristina Reis Ferreira:** Curadoria de dados, Análise Formal, Revisão da Escrita e Edição, Aquisição de financiamento. **Paulo R.R. Mesquita:** Curadoria de dados, Projetar experimentos, Metodologia, Aquisição de financiamento. **Cláudio Vaz Di Mambro Ribeiro:** Aquisição de financiamento. **Carolina Oliveira de Souza:** Aquisição de financiamento. **Ederlan de Souza Ferreira:** Curadoria de dados, Metodologia, Aquisição de financiamento. **Leonardo Fonseca Maciel:** Análise formal, Redação-revisão. **Sergio Eduardo Soares:** Conceitualização, Análise formal, Redação-revisão e edição, Administração do projeto, Supervisão, Aquisição de financiamento, Responsabilidade primária pelo conteúdo final.

Conflito de interesse

Os autores declaram não haver conflito de interesses.

Agradecimentos

Tamires Ramos Ferreira (nº 320/2021) a bolsa foi financiada pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB).

Referências

Albertini, B., Schoubben, A., Guarnaccia, D., Pinelli, F., Della Vecchia, M., Ricci, M., ... Blasi, P. (2015). Efeito da fermentação e secagem sobre polifenóis do cacau. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(45), 9948–9953.
<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b01062>

- 728 Alean, J.; Chejne, F.; Rojano, B. Degradação de polifenóis durante o processo de secagem do
729 cacau. *Journal of Food Engineering*, v. 189, p. 99–105, nov. 2016. Disponível em:
730 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.05.026>
- 731 Alvarez, C., P. Elevina, M. del Carmen Leres, R. Boulanger, F. Davrieux, S. Assemat and E.
732 Cros. (2016). Identificação dos compostos voláteis na torrefação de grãos de cacau
733 Venezuela criollo por cromatografia gasosa-espectrometria de massa. *J. Nutr. Health*
734 *Food Eng*, 5, 659-666.
- 735 Anita-Sari, I., Hari Murti, R., Susila Putra, E. T., Misnawi, Setyawan, B., Rizqi Akbar, M., &
736 Wahyu Susilo, A. (2023). Os compostos voláteis do cacau afetam o aroma, mas não o
737 sabor. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 35(5).
738 <https://doi.org/10.9755/ejfa.2023.v35.i5.3092>
- 739 Aprotosoiaie, A. C.; Luca, S. V.; Miron, A. (2016). Química de sabor de produtos de cacau e
740 cacau – uma visão geral. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*,
741 15 (1), 73-91.
- 742 Ascrizzi, R. et al. (2017). Da semente crua ao chocolate: Perfil volátil da Blanco de Crioulo
743 em diferentes fases da cadeia de processamento. *Microchemical Journal*, 133, 474-
744 479.
- 745 Bastos VS, Uekane TM, Bello NA, de Rezende CM, Flosi Paschoalin VM, Del Aguila EM.
746 (2019). Dinâmica de compostos voláteis na fermentação do clone de cacau TSH 565 e
747 seu papel no sabor de chocolate no Sudeste do Brasil. *J Food Sci Technol*. 56(6):2874-
748 2887. doi: 10.1007/s13197-019-03736-3.
- 749 Batista, N.N., Ramos, C.L., Dias, D.R., Pinheiro, A.C.M., Schwan, R.F. (2016). O impacto
750 das culturas iniciadoras de levedura sobre as comunidades microbianas e compostos
751 voláteis na fermentação do cacau e os atributos sensoriais resultantes do chocolate. *J.*
752 *Food Sci. Technol*. 53 (2), 1101-1110. doi:10.1007/s13197-015-2132-5
- 753 Bligh, EG, & Dyer, WJ (1959). Um método rápido de extração e purificação de lipídios totais.
754 *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology* , 37 (8), 911-917.
755 <http://dx.doi.org/10.1139/o59-099> . PMID: 13671378. [Links]
- 756 Bonvehí, J.S. (2005). Investigação de compostos aromáticos em pó de cacau torrado. *Euro.*
757 *Food Res. Technol.*, 221(1–2), 19-29, 10.1007/s00217-005-1147-y
- 758 Bordiga, M., Locatelli, M., Travaglia, F., Coisson, J. D., Mazza, G., & Arlorio, M.
759 (2015). Avaliação do efeito do processamento sobre polifenóis do cacau: atividade
760 antirradicalar, perfil de antocianinas e procianidinas de feijão cru para
761 chocolate. *Revista Internacional de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 50(3), 840–
762 848. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12760>
- 763 Camu, N., De Winter, T., Addo, S. K., Takrama, J. S., Bernaert, H., & De Vuyst, L.
764 (2008). Fermentação de amêndoas de cacau: influência das atividades microbianas e
765 concentrações de polifenóis no sabor do chocolate. *Revista da Ciência da Alimentação e*
766 *da Agricultura*, 88(13), 2288–2297. <https://doi.org/10.1002/jsfa.3349>
- 767 CEA. Prêmio Cacau de Excelência – Melhor 50 Edição 2023 ISBN: 978-92-9255-308-
768 1. Disponível em:< [Cacao_of_Excellence_Awards_-](https://cacaoofexcellence.org)
769 [_Best_50_Edition_2023_Booklet.pdf](https://cacaoofexcellence.org) (cacaoofexcellence.org) >. Acesso em: 20 mar
770 2023.

- Oliveira, P.; Ribeiro, A.; De Cândido, F.; Leal Leães, F.; Regina Dos Santos Nunes, M.; Oliveira, R.; Sant'anna, V. (2022). Chocolates com cacau brasileiro: rastreando compostos voláteis de acordo com os consumidores? preferência. *Food Research International*, 159, 111618 <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111618>
- Cevallos-Cevallos, J.M., Gysel, L., Maridueña-Zavala, M.G., Molina-Miranda, M.J., (2018). Mudanças relacionadas ao tempo em compostos voláteis durante a fermentação de grãos de cacau a granel e de sabor fino (*Theobroma cacao*), *Journal of Food Quality*, 1758381, 14. <https://doi.org/10.1155/2018/1758381>
- Cinar, Z.Ö., Atanassova, M., Tumer, T.B., Caruso, G., Antika, G., Sharma, S., Sharifi-Rad, J., Pezzani, R. (2021). Papel do cacau e da casca do cacau na saúde humana: uma revisão atualizada. *Revista de Composição e Análise de Alimentos*, 103, 104115. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104115>
- Collin, S.; Fiset, T.; Pinto, A.; Souza, J.; Rogez, H. (2023). Discriminação de compostos aromáticos em cinco genótipos de grãos de cacau de dois estados brasileiros: Catongo Querosene Branco, FL89 (Bahia), Forasteros IMC67, PA121 e P7 (Pará). *Molecules*, 28, 1548. <https://doi.org/10.3390/molecules28041548>
- Colônias K, Jimenez JC, Saltos A, Seguine E, Llor Solórzano RG, Fouet O, Argout X, Assemat S, Davrieux F, Cros E, Boulanger R, Lanaud C. (2021). Duas principais vias de biossíntese envolvidas na síntese do aroma floral da variedade nacional de cacau. *Planta Frontal Sci*, 12:681979. DOI: 10.3389/fpls.2021.681979.
- Crafack, M., Keul, H., Eskildsen, C.E., Petersen, M.A., Saerens, S., Blennow, A., Skovmand-Larsen, M., Swiegers, J.H., Petersen, G.B., Heimdal, H., Nielsen, D.S., (2014). Impacto de culturas iniciadoras e técnicas de fermentação sobre o aroma volátil e perfil sensorial de chocolate. *Pesquisa Internacional de Alimentos*, v. 63, p. 306-316.
- Cruz, JFM, Leite, PB, Soares, SE, & Bispo, ES (2013). Avaliação do processo fermentativo de diferentes cultivares de cacau produzidas no Sul da Bahia, Brasil. *Jornal Africano de Biotecnologia*, 12(33), 5218-5225. <http://dx.doi.org/10.5897/AJB2013.12122>.
- Cruz, JFM, Leite, PB, Soares, SE, & Bispo, ES (2015). Compostos bioativos em diferentes cultivares de cacau (*Theobroma cacao*, L) durante a fermentação. *Technol*, 35 (2). <https://doi.org/10.1590/1678-457X.6541>
- Dang, Y.K.T., Nguyen, H.V.H. (2019). Efeitos da maturação na colheita e das condições de fermentação sobre compostos bioativos de amêndoas de cacau. *Alimentos Vegetais Hum Nutr* 74, 54–60. <https://doi.org/10.1007/s11130-018-0700-3>
- das Virgens, I.A., Pires, T.C., de Santana, L.R.R., Soares, S.E., Maciel, L.F., Ferreira, A.C.R., Biasoto, A.C.T. e Bispo, E.d.S. (2020), Relação entre compostos bioativos e propriedades sensoriais do chocolate amargo produzido a partir do cacau híbrido brasileiro. *Technol*, 56: 1905-1917. <https://doi.org/10.1111/ijfs.14820>
- De Araújo, R.P., Almeida, A.A.F., Barroso, J.B., Oliveira, R.A, Gomes, F.P, Ahnert, D., Baligar, D. Respostas moleculares e morfofisiológicas de folhas de cacau com diferentes concentrações de antocianinas a variações nos níveis de luz. **Scientia Horticulturae**, v. 224, p. 188-197, 1 out. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2017.06.008>
- Deus, V.L., de Cerqueira E Silva, MB, Maciel, L.F., Ferreira, E.S., Bispo, E.S. (2018). Influência de métodos de secagem sobre o cacau (*Theobroma cacao* L.):

- Atividade antioxidante e presença de ocratoxina A. *Ciência e Tecnologia de Alimentos (Brasil)*, 38, 278–285. <https://doi.org/10.1590/fst.09917>
- Deus, V.L., Bispo, E.S., Franca, A.S., Glória, M.B.A. (2020). Influência de clones de cacau na qualidade e propriedades funcionais de chocolate – Compostos nitrogenados, *LWT*, 134, 110202. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110202>.
- Di Mattia, C., Martuscelli, M., Sacchetti, G., Scheirlinck, I., Beheydt, B., Mastrocola, D., & Pittia, P. (2013). Efeito da fermentação e secagem sobre procianidinas, atividade antirradicalar e propriedades redutoras de amêndoas de cacau. *Tecnologia de Alimentos e Bioprocessos*, 6(12), 3420–3432. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-1028-x>
- Dulce VR, Ana G, Manuel K, Carlos AA, Jacobo RC, Sérgio de Jesus CE, Eugênia LC. (2021). Torneamento do grão de cacau como método de redirecionamento do perfil do composto aromático na fermentação artesanal do cacau. *Heliyon*, 7(8):e07694. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e07694.
- Dwijatmoko, M. I., Nurtama, B., Yuliana, N. D., & Misnawi. (2018). Caracterização de Polifenóis de Cacau Diverso (*Theobroma cacao* L .) Clones durante a fermentação. *Pelita Perkebunan*, 34(2), 104–112.
- Efraim, P., Pezoa-García, N. H., Jardim, D. C. P., Nishikawa, A., Haddad, R., & Eberlin, M. N. (2010). Influência da fermentação e secagem de amêndoas de cacau no teor de compostos fenólicos e na aceitação sensorial. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 30, 142–150.
- Efraim P, Alves AB, Jardim DCP. (2011). Revisão: polifenóis em cacau e derivados: teores, fatores de variação e efeitos na saúde. *Braz J Technol.* 14(3):181-201. <http://dx.doi.org/10.4260/BJFT2011140300023>
- Elwers, S., Zambrano, A., Rohsius, C. e Lieberei, R. Diferenças entre os teores de compostos fenólicos em sementes de cacau Criollo, Forastero e Trinitario (*Theobroma cacao* L.). *Investigação e Tecnologia Alimentar Europeia*, v. 229, p. 937–948, 2009
- Fayeulle, N., Preys, S., Roger, J. M., Boulanger, R., Hue, C., Cheynier, V., & Sommerer, N. (2020). Análise multibloco para relacionar polifenóis alvo de espectrometria de massas e propriedades sensoriais de chocolates e amêndoas de cacau. *Metabolitos*, 10(8), 1–13. <https://doi.org/10.3390/metabo10080311>.
- Faria, F. R. de. Efraim, P. (2019). Degradação de flavanóis e formação de compostos aromatizantes voláteis durante o processamento de amêndoas de cacau fermentadas e não fermentadas. <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2019.1091591>
- Febrianto, N.A., Zhu F. (2020). Alterações na composição de metilxantinas, polifenóis e voláteis e perfis sensoriais de amêndoas de cacau do genótipo sul 1 afetaram a fermentação. *J. Agric. Food Chem.*, 68 (32), 8658-8675, <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c02909>
- Fernández-Romero, E., Chavez-Quintana, S.G., Siche, R., Castro-Alayo, E.M., Cardenas-Toro, F. P. (2020). Cinética do teor de fenólicos totais e flavan-3-óis monoméricos durante o processo de torra do cacau Criollo. *Antioxidantes*, 9, 146. DOI: 10.3390/antiox9020146

- 856 Figueira, AC, Lucas (2022). Caracterização físico-química da manteiga de cacau nacional e
857 comercial utilizada no Brasil na fabricação de chocolate. *Revista Brasileira de*
858 *Tecnologia de Alimentos* , 25 , e2022033. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.03322>
- 859 Franco R, Oñatibia-Astibia A, Martínez-Pinilla E. (2013). Benefícios para a saúde das
860 metilxantinas no cacau e no chocolate. *Nutrientes*. 18, 5(10), 4159-73. DOI:
861 10.3390/nu5104159.
- 862 Frauendorfer F, Schieberle P (2008). Mudanças nos principais compostos aromáticos dos
863 grãos de cacau Crioulo durante a torra. *J Agric Alimentos Chem* 56:10244–10251
- 864 Frauendorfer F, Schieberle P (2006). Identificação dos principais compostos aromáticos do
865 cacau em pó com base em correlações moleculares sensoriais. *J. Agric. Alimentos*
866 *Chem*. 54, 5521-5529. <https://doi.org/10.1021/jf060728k>
- 867 Frauendorfer F, Schieberle P. (2019). Principais compostos de aroma em grãos de cacau
868 Forastero fermentados e alterações induzidas pela torrefação. *Investigação e Tecnologia*
869 *Alimentar Europeia*. 245:1907–1915.
- 870 Hernández-Hernández, C., Viera-Alcaide, I., Sillero, A. M. M., Fernández-Bolaños, J.,
871 Rodríguez-Gutiérrez, G. (2018). Compostos bioativos em genótipos mexicanos de
872 cotilédones e casca de cacau. *Química de Alimentos*, 240, 831-
873 839. 10.1016/j.foodchem.2017.08.018
- 874 IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2023). Levantamento Sistemático da
875 Produção Agrícola. IBGE/LSPA. Tabela 6588 - Série histórica da estimativa anual da
876 área plantada, área colhida, produção e rendimento médio dos produtos
877 agrícolas. Retirado de <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6588>.
- 878 ICCO Organização Internacional do Cacau, Fine Flavour Cocoa, 2023. Disponível em: <
879 <https://www.icco.org/fine-or-flavor-cocoa/>>. Acesso em 20 dez. 2023.
- 880 ICCO International Cocoa Organization, Uma definição funcional de cacau fino ou
881 aromatizado Inglês. Anexo "C", 2010. Disponível em: < [https://www.icco.org/wp-](https://www.icco.org/wp-content/uploads/FFP-5-2-Rev.1-A-Working-Definition-of-Fine-or-Flavour-Cocoa-English.pdf)
882 [content/uploads/FFP-5-2-Rev.1-A-Working-Definition-of-Fine-or-Flavour-Cocoa-](https://www.icco.org/wp-content/uploads/FFP-5-2-Rev.1-A-Working-Definition-of-Fine-or-Flavour-Cocoa-English.pdf)
883 [English.pdf](https://www.icco.org/wp-content/uploads/FFP-5-2-Rev.1-A-Working-Definition-of-Fine-or-Flavour-Cocoa-English.pdf)>.
- 884 ICCO Organização Internacional do Cacau. (2023) Boletim Trimestral de Estatísticas do
885 Cacau, [https://www.icco.org/wp-content/uploads/Production_QBCS-L-No.-](https://www.icco.org/wp-content/uploads/Production_QBCS-L-No.-1.pdf)
886 [1.pdf](https://www.icco.org/wp-content/uploads/Production_QBCS-L-No.-1.pdf). Acesso em 20 dez. 2023.
- 887 Ioannone, F., Di Mattia, C. D., De Gregorio, M., Sergi, M., Serafini, M., & Sacchetti, G.
888 (2015). Flavanóis, proantocianidinas e atividade antioxidante alteram a atividade
889 durante a torra do cacau (*Theobroma cacao* L.), conforme função da temperatura e do
890 tempo de processamento. *Química de Alimentos*, 174, 256–
891 262. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.11.019>
- 892 Kadow, D., Bohlmann, J., Phillips, W., Lieberei, R. (2013). Identificação dos principais
893 componentes finos ou aromatizantes em dois genótipos do cacaueiro (*Theobroma*
894 *cacao* L.). *Revista de Botânica Aplicada e Qualidade de Alimentos* 86, 90 - 98,
895 DOI:10.5073/JABFQ.2013.086.013
- 896 Kothe, L., Zimmermann, B. F., & Galensa, R. (2013). A temperatura influencia a
897 epimerização e composição dos monômeros, dímeros e trimers do flavanol durante a

- 898 torra do grão de cacau. *Química de Alimentos*, 141(4), 3656–
899 3663. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.06.049>
- 900 Kramer, J.K.G., Fellner, V., Dugan, M.E.R., Sauer, F.D., Mossoba, M.M., e Yurawecz, M.P.
901 (1997) Avaliando catalisadores ácidos e de base na metilação de ácidos graxos de leite e
902 rúmen com ênfase especial em dienos conjugados e ácidos graxos trans totais, lípidios
903 32, 1219–1228.
- 904 Macedo, A. S. L., Rocha, F. S., Ribeiro, M. S., Soares, S. E., Bispo, E. S.
905 (2016). Caracterização da polifenoloxidase em duas cultivares de cacau (*Theobroma*
906 *cacao* L.) produzidas no sul da Bahia. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 36(1), 56-
907 63. Epub 19 de janeiro de 2016. <https://doi.org/10.1590/1678-457X.0009>
- 908
909 Maciel, L.F., Felício, A.L.S.M. & Hirooka, E.Y. (2017). Compostos bioativos por UPLCPDA
910 em diferentes variedades de cacau (*Theobroma cacao* L.) desenvolvidas na região sul da
911 Bahia, Brasil. *Jornal Britânico de Alimentos*, 119, 2117-2127.
912 <http://dx.doi.org/10.1108/BFJ09-2016-0423>
- 913 Melo, C.W. B., Bandeira, M. de J., Maciel, L.F., Bispo, E.S., Souza, C.O., Soares, S.E.
914 (2020). Composição química e perfil de ácidos graxos de chocolates produzidos com
915 diferentes cultivares de cacau (*Theobroma cacao* L.). *Technol*, 40,
916 2. <https://doi.org/10.1590/fst.43018>
- 917 Mozaffarian, D., Micha, R., e Wallace, S. (2010). Efeitos na doença coronariana do aumento
918 da gordura poli-insaturada no lugar da gordura saturada: revisão sistemática e
919 metanálise de ensaios clínicos randomizados. *PLoS Med*. 7, e1000252. DOI:
920 10.1371/journal.pmed.1000252
- 921 Moreira, I.M.V., Vilela, L de F., Pedroso, M.M.G da C, Santos C., Lima N., Schwan R.F.
922 (2017). Impacto de um coquetel microbiano usado como cultura inicial na fermentação
923 do cacau e no sabor do chocolate. *Moléculas*, 22(5):766. DOI:
924 10.3390/moléculas22050766.
- 925 Moreira, I. M. V., Vilela, L de F., Pedroso, M.M.G da C, Santos C., Lima N., Schwan R.F.
926 (2018). Análise de compostos voláteis e perfis proteicos de amêndoas e chocolates
927 fermentados de diferentes híbridos cultivados no Brasil. *Pesquisa Internacional de*
928 *Alimentos*, v. 109, p. 196-203.
- 929 Oracz, J., Nebesny, E., Żyżelewicz, D. (2015). Alterações na composição de flava-3-óis,
930 antocianinas e flavanóis de amêndoas de cacau de diferentes grupos de *Theobroma*
931 *cacao* L. afetadas pelas condições de torra. *Investigação e Tecnologia Alimentar*
932 *Europeia*, 241 (5), pp. 663-681. 10.1007/s00217-015-2494-y
- 933 Owusu, M., Petersen, M.A. & Heimdal, H. (2013). Relação das medidas sensoriais e
934 instrumentais do aroma do chocolate amargo em função do método de fermentação,
935 condições de torra e conchagem. *J Alimentos Sci Technol*, 50, 909–
936 917. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0420-2>
- 937 Quast, L., Luccas, V., Demiate, I., Quast, E., Kieckbusch, T. (2011). Avaliação de
938 propriedades térmicas de manteiga de cacau e gorduras alternativas. *Revista Brasileira*
939 *de Tecnologia Agroindustrial*. 5. 10.3895/S1981-36862011000100002S1

- 940 Quiroz-Reyes, C. N., & Fogliano, V. (2018). Projetar o processamento do cacau para produtos
941 de cacau saudáveis: O papel dos fenólicos e melanoidinas. *Jornal de Alimentos*
942 *Funcionais*, 45(Janeiro), 480–490. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2018.04.031>
- 943 Rahardjo, YP, Syamsu, K., Rahardja, S., Samsudin, & Mangunwijaya, D. (2022). Impacto da
944 fermentação controlada no aroma volátil do cacau torrado. *Revista Brasileira de*
945 *Tecnologia de Alimentos*, 25, e2020270.
- 946 Ramos-Escudero, F., Casimiro-Gonzales, S., Fernández-Prior, A., Chávez, K.C., Gómez-
947 Mendoza, J., Fuente-Carmelino, L., Muñoz, A.M. (2021). Cor, ácidos graxos,
948 compostos bioativos e capacidade antioxidante total em amêndoas comerciais de cacau
949 (*Theobroma cacao* L.), *LWT*, 147.
- 950 Robbins, R.J., Leonczak, J., Li, J., Johnson, J. C., Collins, T., Kwik-Urbe, C., Schmitz, H.H.,
951 Colaboradores. (2012). Determinação do teor de Flavanol e Procianidina (por Grau de
952 Polimerização 1–10) de Chocolate, Licores de Cacau, Pós e Extratos de Flavanol de
953 Cacau por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência em Fase Normal: Estudo
954 Colaborativo, *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, 95(4), 1153–1160
- 955 Rodriguez-Campos et al (2011). Efeito do tempo de fermentação e da temperatura de secagem
956 sobre compostos voláteis em cacau. *Química de Alimentos* 132 (2012)
957 DOI:10.1016/j.foodchem.2011.10.078
- 958 Rodríguez-Campos, J., Escalona-Buendía, H.B., S.M. Contreras-Ramos, Orozco-Ávila, I.,
959 Jaramillo-Flores, E., Lugo-Cervantes, E. (2012). Efeito do tempo de fermentação e da
960 temperatura de secagem sobre compostos voláteis em cacau. *Food Chem*, 44 (1), 250–
961 258, 10.1016/j.foodchem.2011.10.078
- 962 Rottiers, H., Tzompa Sosa, D.A., De Winne, A. *et al.* Dinâmica de compostos voláteis e
963 precursores de sabor durante a fermentação espontânea de grãos de cacau Trinitario de
964 sabor fino. *Eur Food Res Technol* 245, 1917–1937, [https://doi.org/10.1007/s00217-019-](https://doi.org/10.1007/s00217-019-03307-y)
965 03307-y
- 966 Samaniego, I., Espín, S., Quiroz, J., Ortiz, B., Carrillo, W., García-Viguera, C., Mena, P.
967 (2020). Efeito da área de cultivo sobre o teor de metilxantinas e flava-3-óis em
968 amêndoas de cacau do Equador. *Revista de Composição e Análise de Alimentos*, 88,
969 103448, 10.1016/j.jfca.2020.103448
- 970 Santos, E.S.L., Cerqueira-Silva, C.B.M, Mori, G.M., Ahnert, D., Mello, D.L.N., Pires, J.L.,
971 Correa, R.X., De Souza, A.P. (2015). Estrutura genética e diversidade molecular de
972 cacaueiros estabelecidos como variedades locais há mais de dois séculos: A história
973 genética das plantações de cacau na Bahia, Brasil. *PLoS Um*, 10, e0145276.
- 974 Sirbu, D., Grimbs, A., Corno M., Ullrich M.S., Kuhnert, N. (2018). Variação dos perfis de
975 triacilgliceróis em grãos de cacau fermentados não fermentados e secos de diferentes
976 origens. *Pesquisa Internacional*
977 *de Alimentos*, 111. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.05.025>
- 978 Sirbu, D., Kuhnert, N. (2021). Revisão sobre lipidômica do cacau – Estado do conhecimento e
979 necessidades futuras. *Foodômica Abrangente*, 136–154. [https://doi.org/10.1016/B978-](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.22797-2)
980 0-08-100596-5.22797-2
- 981 Sousa, L. S., Rocha, F.S., Silveira, P.T.S., Bispo, E.S., Soares, S.E. (2016). Atividade
982 enzimática de proteases e suas isoenzimas em processo fermentativo em cultivares de

- 983 cacau (*Theobroma cacao* L.) produzidas no sul da Bahia, Brasil. *Technol, Campinas*,
984 36(4): 656-663. <http://dx.doi.org/10.1590/1678-457X.10916>
- 985 Torres-Moreno, M., Torrecasana, E., Salas-Salvadó, J., Blanch, C., (2014). Composição
986 nutricional e perfil de ácidos graxos em amêndoas de cacau e chocolates com diferentes
987 origens geográficas e condições de processamento, *Química de Alimentos*, doi:
988 <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.141>
- 989 Urbańska B, Kowalska J. (2019). Comparação do conteúdo total de polifenóis e atividade
990 antioxidante do chocolate obtido de grãos de cacau torrados e não torrados de diferentes
991 regiões do mundo. *Antioxidantes*. 8(8):283. <https://doi.org/10.3390/antiox8080283>
- 992 Utrilla-Vázquez, M., Rodríguez-Campos, J., Hugo Avendaño-Arazate, C., Gschaedler, A.,
993 Lugo-Cervantes, E. (2019). Análise de compostos voláteis de cinco variedades de cacau
994 Maya durante processos de fermentação e secagem por diagrama de Venn e PCA. *Food*
995 *Research International*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108834>
- 996 Ziegler, G. (2017). Desenvolvimento de sabor em cacau e chocolate. Na fabricação e uso de
997 chocolates industriais da Beckett (eds S.T. Beckett, M.S. Fowler and G.R.
998 Ziegler). <https://doi.org/10.1002/9781118923597.ch8>
- 999 Zong, G., Li, Y., Wanders, A. J., Alssema, M., Zock, P. L., Willett, W. C., et al. Ingestão
1000 individual de ácidos graxos saturados e risco de doença coronariana em homens e
1001 mulheres norte-americanos: dois estudos de coorte longitudinais
1002 prospectivos. *BMJ*. 355, i5796. DOI: 10.1136/bmj.i5796
- 1003 Żyżelewicz, D., Krysiak, W., Oracz, J., Sosnowska, D., Budryn, G., & Nebesny, E.
1004 (2016). Influência das condições do processo de torra no teor de polifenóis em
1005 amêndoas, nibs e chocolates. *Pesquisa Internacional de Alimentos*, 89(2), 918–
1006 929. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.03.026>.
- 1007
- 1008

Anexos

Table 2. Parâmetros utilizados para curva dos padrões de compostos fenólicos e metilxantinas.

Compostos	Linearidade (mg L ⁻¹)	R ²	LOD (mg kg ⁻¹)	LOQ (mg kg ⁻¹)
Teobromina	1,12 - 306	0.9998	4,97	16,57
Cafeína	0,5 - 64	0.9998	0,95	3,17
Epicatequina	3,0 - 124	0.9991	3,80	12,66
Catequina	1,63 - 16	0.9881	1,71	5,71
Ácido cafeico	0,5 – 20	0.9995	0,48	1,48
Ácido gálico	0,95 – 25,6	0.9962	1,85	6,17

R² = coeficiente de determinação; LOD= Limite de detecção; LOQ = Limite de quantificação