



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

**FERNANDA ANTONIA DE SOUZA OLIVEIRA**

**DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS PRESENTES**  
**NOS *NIBS* DE CACAU ORIUNDOS DO SUL DA BAHIA:**  
**FOCO NA PRODUÇÃO DE CHOCOLATES FINOS E SELO DE**  
**DENOMINAÇÃO DE ORIGEM**

**UFBA**

SALVADOR

2022



**FERNANDA ANTONIA DE SOUZA OLIVEIRA**

**DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS PRESENTES  
NOS NIBS DE CACAU ORIUNDOS DO SUL DA BAHIA:  
FOCO NA PRODUÇÃO DE CHOCOLATES FINOS E SELO DE  
DENOMINAÇÃO DE ORIGEM**

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*

Prof. Dr<sup>a</sup>. Carolina Oliveira de Souza  
*Coorientador*

SALVADOR

2022

Oliveira, Fernanda Antônia de Souza.

Determinação de compostos voláteis presentes nos *nibs* de cacau oriundos do sul da Bahia: foco na produção de chocolates finos e selo de denominação de origem / Fernanda Antônia de Souza Oliveira. - 2022.

106 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Eduardo Soares.

Coorientadora: Profa. Dra. Carolina Oliveira de Souza.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Faculdade de Farmácia, Salvador, 2022.

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

CDD - 633.74098142

CDU - 633.74(813.8)



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

## TERMO DE APROVAÇÃO

**FERNANDA ANTÔNIA DE SOUZA OLIVEIRA**

### **DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS PRESENTES NOS NIBS DE CACAU ORIUNDOS DO SUL DA BAHIA**

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

Aprovada em 05 de agosto de 2022.

#### **BANCA EXAMINADORA**

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

**Dr.ª ADRIANA CRISTINA REIS FERREIRA (EXAMINADORA)**  
Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC, BA)

**Dr.ª ELIETE DA SILVA BISPO (EXAMINADORA)**  
Universidade Federal da Bahia (UFBA, BA)

**Dedico este trabalho,**

*À Deus, a minha mãe, ao meu pai, as minhas irmãs, meu namorado e a toda minha família, amigos e as pessoas que fizeram parte dessa caminhada.*

## **Meus agradecimentos,**

*Durante esses anos de mestrado, marcados por muito esforço e dedicação, gostaria de agradecer a algumas pessoas em especial. A priori, agradecer a Deus por me manter firme e persistente em prosseguir nesse sonho de receber essa titularização de mestre. Em seguida agradecer meus pais, César e Lourdes, e minhas irmãs, Danielle e Karoline, que demonstraram a todo momento solidariedade e compreensão, amor incondicional e respeito, essenciais nesse momento. A minha tia Celeste que me recebeu em sua casa durante todo o período de análise e fez-me sentir acolhida. Ao meu namorado José Lucas, que mesmo nessa reta final foi mais que compreensível e amável a todo momento. A todos que estiveram a meu lado, amigos verdadeiros: Weena, Aurora e Janaína que seguraram minha mão e me auxiliaram na realização desse objetivo. A meu orientador Dr. Sérgio Soares, e a minha coorientadora Dr<sup>a</sup>. Caroline Oliveira, que transmitiram tanto conhecimento e conforto durante toda essa jornada, mostrando-se aptos e dispostos a contribuir de forma positiva para a construção desse conhecimento. Enfim, quero agradecer a todos que contribuíram de alguma forma, uma palavra, um gesto, uma ação, isso foi fundamental para obter êxito e chegar tão longe.*

*Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos concedida (nº do processo: 372364/2018-7).*

## RESUMO

A produção do cacau (*Theobroma cacao* L.) está relacionada ao aproveitamento das sementes para a produção de chocolate e de seus derivados, sendo um dos principais componentes das economias de muitos países, incluindo o Brasil. O cacau no Brasil, foi inicialmente cultivado na Bahia, um dos principais produtores nacionais até os dias atuais. A produção baiana se mostrou muito próspera até o surgimento do fungo *Moniliophthora perniciosa* nas plantações. Iniciativas junto ao governo nacional e produtores locais foram fundamentais para o melhoramento das espécies e retomada no mercado. A qualidade final superior de grãos de cacau e chocolate são influenciadas por fatores como variedade do cacauzeiro, sua origem, idade, além de fatores controláveis como as etapas de colheita, fermentação, secagem e torrefação. Municípios do sul do estado da Bahia buscam juntos, o título de Denominação de Origem a sua produção de cacau, caracterizando o produto local como único, agregando valor a este. O estudo visa a determinação da fração volátil de 19 exemplares de *nibs* torrefados de cacau, oriundos de 10 municípios da Bahia, referentes ao ano de 2017, colhidas no período de safra principal e entressafra. Resultados apresentados sob forma de ACP (análises de componentes principais) e AHA (análise hierárquica de agrupamento) mostram que fatores extrínsecos como a localização e período de safra influenciaram na composição volátil dos grãos. O ACP foi utilizado o método de covariância e a centralização dos dados, para uma melhor distribuição no plano cartesiano, enquanto o AHA se fez uso da relação de similaridade, com a formação de 3 grupos distintos. Todas as amostras apresentaram a presença da tetrametilpirazina, do ácido acético e do álcool feniletílico. Foram identificados 53 compostos voláteis nas amostras de cacau, pirazinas (12), álcoois (5), fenóis (2) aldeídos (8), cetonas (4), ácidos (2), ésteres (10), nitrilas e piridinas (2), furanos, furanonas, piranos e pironas (6) e terpenos e terpenóides (2), com predominância das pirazinas, ácidos, ésteres e aldeídos.

*Palavras-chave: Compostos voláteis. Bahia. Cacau. Nibs.*

## ABSTRACT

The production of cocoa (*Theobroma cacao* L.) is related to the use of seeds for the production of chocolate and its derivatives, being one of the main components of the economies of many countries, including Brazil. Cocoa in Brazil was initially cultivated in Bahia, one of the main national producers until the present day. The production in Bahia proved to be very prosperous until the emergence of the fungus *Moniliophthora perniciosa* in the plantations. Initiatives with the national government and local producers were fundamental for the improvement of species and resumed the market. The superior final quality of cocoa beans and chocolate are influenced by factors such as the variety of the cocoa tree, its origin, age, as well as controllable factors such as the stages of harvest, fermentation, drying and roasting. Municipalities in the south of Bahia together seek the title of Denomination of Origin for their cocoa production, characterizing the local product as unique, adding value to it. The study aims to determine the volatile fraction of 19 specimens of roasted cocoa nibs, from 10 municipalities in Bahia, for the year 2017, harvested during the main and off-season period. Results presented in the form of PCA (principal component analysis) and HCA (hierarchical cluster analysis) show that extrinsic factors such as the location and harvest period influence the volatile composition of the grains. The PCA was used the covariance method and the centralization of the data, for a better distribution in the Cartesian plane, while the HCA used the similarity relationship, with the formation of 3 distinct cluster. All samples showed the presence of tetramethylpyrazine, acetic acid and phenylethyl alcohol. 53 volatile compounds were identified in the samples of cocoa, pyrazines (12), alcohols (5), phenols (2) aldehydes (8), ketones (4), acids (2), esters (10), nitriles and pyridines (2), furans, furanones, pirans and pyrones (6) and terpenes and terpenoids (2), with a predominance of pyrazines, acids, esters and aldehydes.

**Keywords:** *Volatile compounds. Bahia. Cocoa. Nibs.*



## LISTA DE FIGURAS

<b><i>CAPÍTULO I</i></b> .....	<b>14</b>
Figura1 Corte longitudinal de fruto de cacau infectado pelo fungo <i>Moniliophthora perniciosa</i> .....	20
Figura2 (A) Cacaueiro infectado pelo <i>Monilliophthora perniciosa</i> ; (B) Cacaueiro não infectado; (C) e (D) Árvores com sintomas da doença vassoura de bruxa.....	20
Figura3 Mesorregiões da Bahia com destaque para a Mesorregião do Sul Baiano.....	23
Figura4 Trajetória de produção de cacau na Bahia.....	24
Figura5 Produção de cacau (em mil toneladas) no Brasil, Bahia e Pará no período de 1974 a 2019.....	25
Figura6 Corte transversal em fruto do cacau .....	27
Figura7 Corte transversal em semente de cacau in natura.....	28
Figura8 As variedades de cacau: <i>Criollo</i> e a semente oval (A), <i>Forastero</i> e a semente achatada (B), e o <i>Trinitário</i> (C). .....	29
Figura9 Etapas de transformação das sementes de cacau até o nibs. ....	30
Figura10 Classificação da semente quanto ao grau de fermentação: <i>in natura</i> (a); mal fermentada (b); parcialmente fermentada (c); bem fermentada (d). .....	33
Figura11 Estados brasileiros produtores de cacau tipo fino, bulk, silvestre e orgânico.....	38
Figura12 Países produtores de cacau fino e suas principais características. ....	39
Figura13 Tendência europeia de consumo de chocolate de 1973 a 2006.....	40
Figura14 Exemplos de consolidação do chocolate <i>gourmet</i> .....	41
Figura15 Os aromas de constituição do chocolate. ....	42
Figura16 Localização de Municípios da Mesorregião Sul Baiana.....	49

Figura17	Localização de Município da Mesorregião Centro-Sul Baiana.....	50
Figura18	Escore e carga fatorial da Análise de Componentes Principais dos compostos voláteis em <i>nibs</i> de cacau torrefado.....	66
Figura19	Análise de agrupamento hierárquico das amostras de nibs de cacau torrefados quanto ao perfil de compostos voláteis.....	67
Figura 20	Gráfico de barras dos três grupos formados pelas similaridades dos nibs de cacau torrefado. ....	68
Figura 21	Escore e carga fatorial da Análise de Componentes Principais dos compostos voláteis em nibs nos distintos períodos de colheita. ....	69
<b><i>CAPÍTULO II</i></b> .....		<b>80</b>
Figura1	Principal Component Analysis Score and Factor loading of volatile compounds in roasted cocoa nibs.....	98
Figura2	Hierarchical cluster analysis of roasted cocoa nibs samples regarding the profile of volatile compounds.....	99
Figura3	Bar graph of the three groups formed by the similarities of the roasted cocoa nibs.....	100
Figura4	Score and factor loading of Principal Component Analysis of volatile compounds in nibs in different harvest periods, P (principal) and T (off season) .....	100

## LISTA DE TABELAS

<b><i>CAPÍTULO I</i></b> .....	<b>14</b>
Tabela 1 Descrição das características das variedades, Criollo, Forastero e Trinitário..	29
Tabela 2 Principais compostos voláteis no cacau.....	42
Tabela 3 Descrição das amostras, códigos, localização de origem, coordenadas e período de colheita de safra.....	48
Tabela 4 Compostos voláteis tentativamente identificados (TI) no <i>headspace</i> das amostras de <i>nibs</i> torrefados por MS e pelo índice de retenção linear. ....	57
<b><i>CAPÍTULO II</i></b> .....	<b>80</b>
Tabela 1 Description of samples, codes, localization of origin, coordinates and harvest period.....	84
Tabela 2 Tentatively identified volatile compounds (TI) in the headspace of MS roasted nibs samples and linear retention index.....	88

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ACP	Análise de Componentes Principais
AHA	Análise Hierárquica de Agrupamento
CEPEC	Centro de Pesquisa do Cacau
CEPLAC	Comitê Executivo da Agricultura Cacaueira
CG	Cromatografia Gasosa
DO	Denominação de Origem
EEG	Estação Experimental de Seleção dos Goytacazes
EMARCS	Escolas Médias Agropecuárias
EM	Espectometria de Massa

## SUMÁRIO

<b><i>CAPÍTULO I – Determinação de compostos voláteis presentes nos nibs de cacau oriundos do Sul da Bahia: foco na produção de chocolates finos e selo de denominação de origem</i></b>		<b>14</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO GERAL</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>18</b>
3.1	Histórico do Cacau	18
3.2	Cacau na Bahia	19
3.3	Região cacaeira	21
3.4	Cacau no Brasil	23
3.5	Cultivo do cacaeiro	26
3.6	Variedades do cacau	28
3.7	Etapas de transformação das amêndoas em <i>nibs</i> de cacau	30
3.8	Cacau fino	37
3.9	Compostos voláteis	41
3.10	Cromatografia Gasosa	46
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>48</b>
4.1	Material	48
4.2	Método	50
4.3	Análise Estatística	52
4.4	Análise Multivariada	52
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>53</b>
5.1	Perfil de compostos voláteis	53
5.2	Aromas-chave e marcadores tecnológicos	64

5.3	Análise de Componentes Principais (ACP) e de Grupamento Hierárquico (AHA)....	66
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>70</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>71</b>

	<i>CAPÍTULO II – Analysis of volatile compounds from cocoa nibs (Theobroma cacao L.) cultivated in southern Bahia</i> .....	<b>80</b>
--	---	-----------

## ***Capítulo I***

---

***Determinação de compostos voláteis presentes nos nibs de cacau oriundos do Sul da Bahia:  
foco na produção de chocolates finos e selo de denominação de origem***

## 1 INTRODUÇÃO

O cacau (*Theobroma cacao* L.) é um dos produtos agrícolas de exportação mais importantes do mundo e constitui uma das *commodities* econômicas de alguns países da África Ocidental, como a Costa do Marfim e Gana (AFOAKWA *et al.*, 2013). O Brasil se encontra na sétima colocação mundial no *ranking* de produção do cacau (ICCO, 2019), e em primeiro lugar como produtor das Américas (FAO, 2013).

O cacauzeiro é originário das cabaceiras do Rio Amazonas, e foi introduzido no Brasil pela Bahia no ano de 1746, com grãos da variedade *Amenolado*, vindos da região amazônica e plantados no município de Canavieiras nas margens do rio Pardo (SANTOS *et al.*, 2015). Até meados da década de 1980 o Brasil era considerado um dos principais produtores mundiais cacauzeiros, quando uma doença chamada vassoura-de-bruxa (causada pelo fungo *Moniliophthora perniciosa*), atacou os cacauzeiros, destruindo as plantações existentes (MOREIRA *et al.*, 2018).

Os grãos de cacau são processados principalmente para a produção de chocolate e seus subprodutos como o líquido de cacau, a manteiga de cacau, o bolo de cacau e pó de cacau cru, e servem como ingredientes para a produção de sorvetes, bolos, biscoitos e até mesmo como base para produtos cosméticos. O cacauzeiro pode ainda ter como produtos a polpa do cacau, além de ser utilizado como ingrediente na produção de conhaques e vinhos (AFOAKWA *et al.*, 2013).

Os compostos de sabor nos grãos de cacau são formados na etapa de torrefação a partir de precursores de sabor gerados durante os processos de fermentação e secagem, e são influenciados por diversos fatores, como: tipo de cacau (genótipo), composição do grão, condições do solo, idade do cacauzeiro, tratamentos pós-colheita (fermentação e secagem) e, pelo processamento do cacau, incluindo torrefação e armazenamento, e o transporte dos grãos (AFOAKWA *et al.*, 2013; TRAN *et al.*, 2015). O controle dos processos nas etapas de fermentação e torrefação são essenciais para a obtenção de *nibs* de qualidade superior (FRAUENDORFER; SCHIEBERLE, 2008).

Os compostos voláteis presentes nos grãos de cacau são responsáveis pelas propriedades organolépticas, como os aromas e sabores. E estão relacionados a presença de compostos como as pirazinas (aroma característico de chocolate), aldeídos (aroma de cacau, nozes), ésteres (aromas frutados) e ácidos carboxílicos (aromas adstringentes), responsáveis pela



caracterização dos aromas presentes no cacau e no chocolate (CAMBRAI *et al.*, 2010; ROTTIERS *et al.*, 2019).

Considerando que o cacau, assim como, o chocolate, tratam-se de matrizes complexas, com a identificação de cerca de 400-600 compostos voláteis detectados, o uso de metodologias robustas e precisas são necessárias. Segundo estudos, a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa, se mostra eficiente na detecção dos compostos voláteis presentes nas amêndoas cruas, nos *nibs* de cacau e no próprio chocolate (RODRÍGUEZ-CAMPOS *et al.*, 2012; TRAN *et al.*, 2015; ROTTIERS *et al.*, 2019).

O objetivo do estudo foi a determinação da fração volátil presente nos *nibs* torrefados de cacau, em diferentes períodos de colheita nos municípios do sul do estado da Bahia, para verificar a diferença que tais fatores extrínsecos influenciam na composição volátil dos grãos de cacau e o seu potencial para a produção de chocolates finos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

- ✓ Determinar o perfil e a quantificação volátil dos *nibs* torrefados de cacau da Região Cacaueira do Sul da Bahia, se utilizando da Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectro de Massa e a um Detector de Ionização de chamas.

### 2.2 Objetivos específicos

- ✓ Determinar as diferenças dos compostos voláteis, presença e quantificação, em relação aos diferentes municípios de origem das amostras;
- ✓ Determinar a influência do período de colheita (safra e entressafra) na composição volátil dos *nibs*;
- ✓ Determinar a influência aromática de cada composto volátil presente na amostra;
- ✓ Determinar o potencial para a produção de cacau fino e para a obtenção do selo de Denominação de Origem para o estado da Bahia.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Histórico do Cacau

O fruto cacau é originário das Américas. Segundo Vinhaes, (2001), o cacau remonta desde 1500 a.C., sendo utilizado em princípio pela civilização Olmeca, seguida pelos Maias, Toltecas e Astecas. O cacau além de ser considerado como uma riqueza, tinha função religiosa para várias civilizações. Os maias acreditavam, que a bebida que se obtinha torrando e moendo as sementes, seria nutritiva até após a morte. Os astecas tinham como certo, que uma taça de cacau eliminava a fadiga e estimulava a qualidade psíquica e mental e era um instrumento para a sobrevivência e a transcendência. Em relação a origem, diversos mitos rodeiam o surgimento do cacau. Uma das lendas remete a uma princesa, a qual guardava o tesouro de seu esposo, os inimigos quiseram que ela o entregasse, mas como a princesa se manteve fiel, eles a mataram e de seu sangue nasceu o cacau, que tinha como características avermelhado como o sangue, forte como sua virtude e amargo como o sofrimento passado pela princesa. Outro mito ainda relata que o deus asteca *Quetzalcóatl*, com o intuito de agradar aos homens, roubou sementes da “árvore sagrada”, que deu origem aos cacauzeiros, e em contrapartida o deus foi severamente punido (ROCHA, 2008; CEPLAC, 2016).

Desde 200 d.C. há registros históricos nas regiões do México e América Central de nobres e sacerdotes associados ao cacau, estando o fruto em posição de alto valor, vinculado a nobreza e a alta sociedade, sendo esta causa a origem da denominação “bebida dos deuses”. Era utilizado como moeda de troca pelos astecas, sendo por vezes mais valioso que o próprio ouro. O imperador e os seus sacerdotes faziam uso da bebida chocolate de forma diária, evidenciando o poder exercido pelo cacau a toda esta população (NOBEL, 2017).

A disseminação do cacau de forma mundial, se deu pelo espanhol Hernando Cortéz, através da leva de amêndoas de cacau para a Europa. Os espanhóis, desenvolveram um procedimento no qual as amêndoas eram moídas, torradas e acrescidas de açúcar e baunilha. Em pouco tempo as primeiras fábricas de chocolate foram montadas na Espanha, exportando por toda a Europa a nova iguaria. Em meados do século XVIII a bebida passou a ser apreciada na Itália e França, sucessivamente Alemanha, Inglaterra e Holanda, sendo essa última, responsável pelo desenvolvimento do procedimento de prensagem e separação da gordura na amêndoa, permitindo a fabricação de chocolates em barras, com posterior adição de leite condensado ou

em pó no ano de 1828, o mesmo processo foi desenvolvido pela Suíça 48 anos depois (PURSEGLOVE, 1968).

Nos últimos anos, os benefícios do chocolate para nutrição humana tornaram-se cada vez mais evidentes. As principais substâncias ativas, principalmente os alcaloides: teobromina e cafeína, são conhecidas por seu efeito estimulante. Polifenóis presentes em grãos de cacau ou produtos de chocolate segundo estudos estão associados a atividade antioxidante, consagrando o produto não só pelas características aromas e de sabor popularmente associadas, mas também a benefícios a saúde humana (PEDAN *et al.*, 2017).

### 3.2 Cacau na Bahia

A introdução do cacau no sul da Bahia ocorreu em 1746 (SANTOS *et al.*, 2015), através da variedade 'Comum' (YOUNG, 2007; AIKPOKPODION *et al.*, 2009). Entre 1874 e 1876 houve a introdução de novas variedades: Maranhão e Pará (SANTOS *et al.*, 2015), que sofreram mutações espontâneas, resultando em novas características como sementes brancas (VELLO; GARCIA; MAGALHÃES, 1972). Entre 1930 e 1940, houve a criação seletiva de variedades baianas, as quais foram realizadas nos campos dos agricultores na Bahia para a obtenção de clones mais produtivos, e resultou na série SIC (Instituto de Seleção do Cacau), SIAL (Instituto Agrônomo de Seleção do Leste da Bahia) e EEG (Estação Experimental de Seleção dos Goytacazes) clones em Espírito Santo (MONTEIRO; LOPES; CLEMENT, 2009).

A Era de Ouro da economia brasileira do cacau ocorreu na década de 1980, onde o país chegou a produzir 400 mil toneladas de amêndoas secas, a maior produtividade no contexto mundial naquele período (CEPLAC, 2016). Em 1990, com a propagação da doença vassoura de bruxa (causada pelo fungo *Moniliophthora perniciosa*) entre as plantações de cacau na região sul do estado da Bahia, houve uma queda acentuada na produção e produtividade brasileira, além de alterar negativamente fatores econômicos e ambientais (MONTEIRO; LOPES; CLEMENT, 2009).

O cacaeiro acometido pela doença, tem surgimento de grupamentos de flores anormais hipertrofiadas que originam frutos deformados, com aspecto de “morango”, que morrem prematuramente. Os frutos infectados ainda jovens tomam aspecto de “cenoura”, enquanto os mais desenvolvidos, ao atingirem a fase adulta, exibem manchas negras e rígidas, denominadas “podridão negra” (**Figura 1 e 2**). As vassouras formadas que inicialmente são

verdes, após período de 4 a 6 semanas morrem, adquirindo coloração castanha escura (SCARPARI, 2005).

**Figura 1** - Corte longitudinal de fruto de cacau infectado pelo fungo *Moniliophthora perniciosa*



*Fonte: Google.com.br*

**Figura 2** - (A) Cacaueiro infectado pelo *Monilliophthora perniciosa*; (B) Cacaueiro não infectado; (C) e (D) Árvores com sintomas da doença vassoura de bruxa.



*Fonte: Meinhardt et al. (2008)*

Buscando superar a crise da produção de cacau causada pela vassoura de bruxa, que entre os anos de 1986 e 2009 que reduziu em aproximadamente 53% a produção de grãos de cacau no Brasil (FAO, 2011), a Cepec (Centro de Pesquisa do Cacau) e a Ceplac (Comitê

Executivo da Agricultura Cacaueira) laçaram um programa de melhoramento genético, juntamente aos produtores locais, nos quais foram projetadas avaliações específicas para estimar a produtividade e características únicas de plantas de cacau da Bahia (AHNERT; FERREIRA, 2013) a fim de identificar os melhores clones para uso no programa de melhoramento genético (SANTOS *et al.*, 2015). Houve a introdução de novos materiais, além do desenvolvimento de espécies mais resistentes a doença vassoura de bruxa, com características físicas superiores e maior produtividade (EFRAIM *et al.*, 2013).

Outra alternativa tomada por agricultores baianos, foi o investimento no mercado de chocolate *gourmet*, em que o cacau fino vale três vezes o preço do cacau padrão (LEITE *et al.*, 2013). A partir do ano de 2019, a Organização Internacional do Cacau- ICCO, classificou o Brasil como um novato entre os países produtores de cacau fino com *flavor* de alcaçuz, frutas secas e especiarias, ressaltando o potencial do país para produção de chocolate *gourmet* (BRASIL, 2019b).

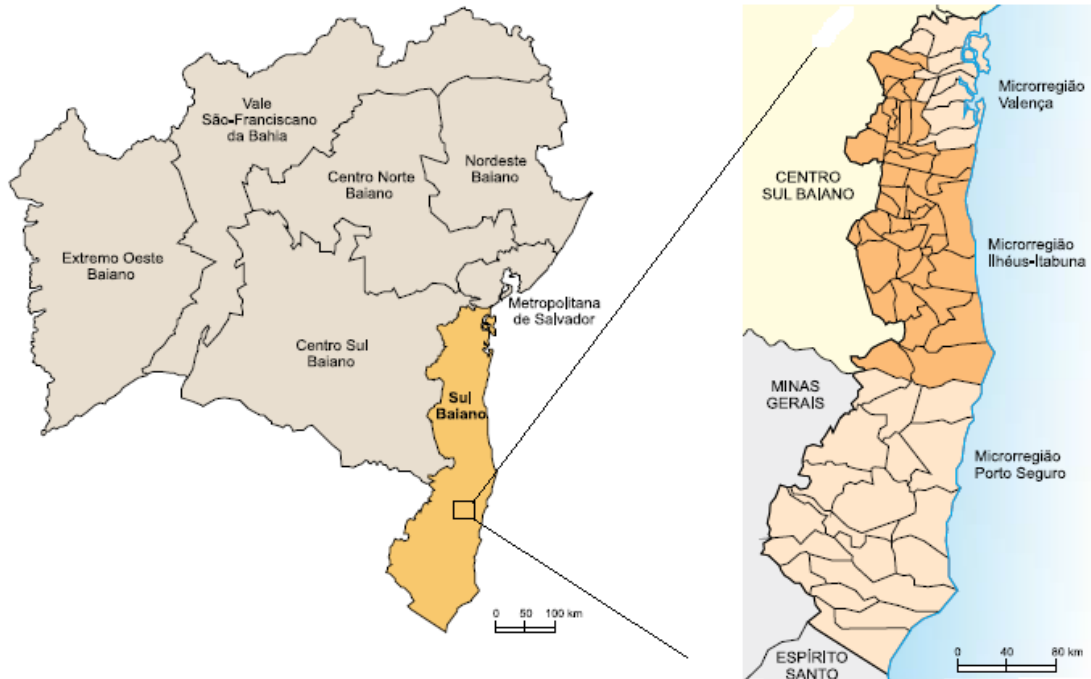
Algumas outras doenças podem acometer o cacaueiro e causar danos a sua cultura, algumas dessas doenças são: monilíase (*Moniliophthora perniciosa*), podridão parda (*Phytophthora palmivora*), o mal do facão (*Ceratocystis cacaofunesta*), morte súbita (*Verticillium dahliae*), podridão vermelha (*Ganoderma philippii*), cancos (*Phytophthora*) e morte descendente (insetos além de produzirem toxinas, causam danos à planta, abrindo portas de entrada para a penetração de fungos), todas causadas ou agravadas por fungos. Pragas também podem ser encontradas e afetar a produtividade do cacaueiro como: monalônio (*Monalonion bondari*), tripes do cacaueiro (*Selenothrips rubrocinctus*), vaquinha verde (*Percolaspis ornata*), vaquinha preta (*Taimbezinhia theobromae*), broca do cacaueiro (*Xylosandrus morigerus*), gorgulho do cacaueiro (*Heilipodus clavipes*) entre outras como ratos, ácaros e formigas (SODRÉ, 2017).

### 3.3 Região cacaueira

O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística- IBGE (1990), realizou a divisão regional do Brasil em mesorregiões e microrregiões. A Bahia foi dividida em 7 mesorregiões, as quais foram subdivididas em 32 microrregiões. As mesorregiões da Bahia são: Extremo Oeste Baiano, Vale São-Franciscano da Bahia, Centro Norte Baiano, Nordeste Baiano, Metropolitana de Salvador, Centro Sul Baiano e Sul Baiano. A região Cacaueira está inserida na mesorregião Sul Baiano, que é composta de três microrregiões: Microrregião de Valença (Baixo Sul), com 10 municípios; Microrregião Ilhéus-Itabuna (Cacaueira), com 41 municípios;

Microrregião de Porto Seguro (Extremo Sul), com 19 municípios, como demonstrado na figura abaixo.

**Figura 3** - Mesorregiões da Bahia com destaque para a Mesorregião do Sul Baiano.



**Fonte:** IBGE, (2006).

A Mesorregião do Sul Baiano é uma área de clima tropical úmido, um subclima do clima tropical, localizada entre os trópicos de Câncer e Capricórnio. Possui como característica, médias pluviométricas anuais entre 2000 e 2400 milímetros, com chuvas bem distribuídas durante todo o ano, sendo o verão o período de maior precipitação e agosto o de menor. A temperatura média anual é de 25°C, no inverno variando de 18°C a 26°C, e no verão de 22°C a 29°C. A vegetação predominante é a Mata Atlântica, uma das florestas com maior biodiversidade com ampla flora e fauna. As árvores desse tipo de vegetação, são de médio e grande porte, formando uma mata densa e fechada (CPTEC, 2019).

A conservação de remanescentes de Mata Atlântica do sudeste da Bahia até o limiar do terceiro milênio deve-se, quase que exclusivamente, ao método utilizado para o estabelecimento da cultura do cacau (*Theobroma cacao* L.) nessa região: a cabruca (LOBÃO; SETENTA; VALLE, 1997). Durante o descobrimento, a Mata Atlântica encontrava-se na costa litorânea brasileira e no interior do país, presente em 17 estados: Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Goiás, Mato Grosso do Sul, Rio de Janeiro, Minas Gerais, Espírito Santo, Bahia, Alagoas, Sergipe, Paraíba, Pernambuco, Rio Grande do Norte, Ceará e Piauí, onde cobria inicialmente 15% de todo o território brasileiro. Segundo a Fundação SOS Mata

Atlântica 12,4% é o percentual atual restante da Mata Atlântica. O desmatamento se deu por processos exploratórios como o do pau-brasil, cana-de-açúcar, café, ouro, além de atividades como agricultura e agropecuária, exploração predatória de madeira e espécies vegetais, industrialização, além da poluição urbana (BECHARA, 2020).

### 3.4 Cacau no Brasil

A maior parte do cacau do mundo, é produzido na África Ocidental (70%) seguido pela Ásia e Oceania (15,6%) e América Latina (14,1%) (GIACOMETTI; JOSIC; JOSIC, 2015). Os principais produtores mundiais de cacau são: Costa do Marfim (39%), Gana (14,5%), Indonésia (14%), Nigéria (6,3%), Equador (5,1%), Camarões (5,0%) e o Brasil (4,6%) fornecendo 88,4% da produção mundial (FAOSTAT, 2020).

A maior parte dos grãos de cacau é produzida em pequenas ou médias fazendas, sendo apenas 30% da produção de cacau proveniente de agricultura de alta qualidade (BERNAERT *et al.*, 2012).

Atualmente o Brasil ocupa a posição de 7º maior produtor mundial, com suas exportações em torno de 72,5 mil toneladas (FAOSTAT, 2020). Essa produção se manteve constante entre os anos de 2014 e 2020, girando em média 80 mil toneladas/ano, no entanto, a receita gerada frente as importações entre os anos de 2019 e 2020 tiveram uma queda em torno de 2,8% devido a redução de consumo associado a crise econômica mundial e a Covid-19 (ETENE, 2021).

A produção nacional de cacau atualmente é representada pelos estados do Pará e Bahia, sendo estes detentores de 49% e 45% respectivamente. Os demais estados responsáveis pela produção nacional são Espírito Santo (4%), Rondônia (2%), Amazonas (1%), Mato Grosso (0,3%) e Minas Gerais (0,05%) (SEBRAE, 2019).

No ano de 1910, o Brasil liderava o ranking de produção mundial, com grande expansão e crescimento nos segmentos econômicos e nas atividades de plantação do cacau. Porém a partir de 1930 até 1957 prejuízos assolaram toda a plantação cacauífera, devido a doenças, pragas, falta de rotatividade de culturas e ausência de adubação no solo, levando a um declínio econômico. O Governo Federal, liderado pelo então presidente Juscelino Kubitschek criou a Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira(CEPLAC), e instituiu o Decreto número 40.987, que dava início ao Plano de Recuperação Econômico-Rural da Lavoura Cacaueira.

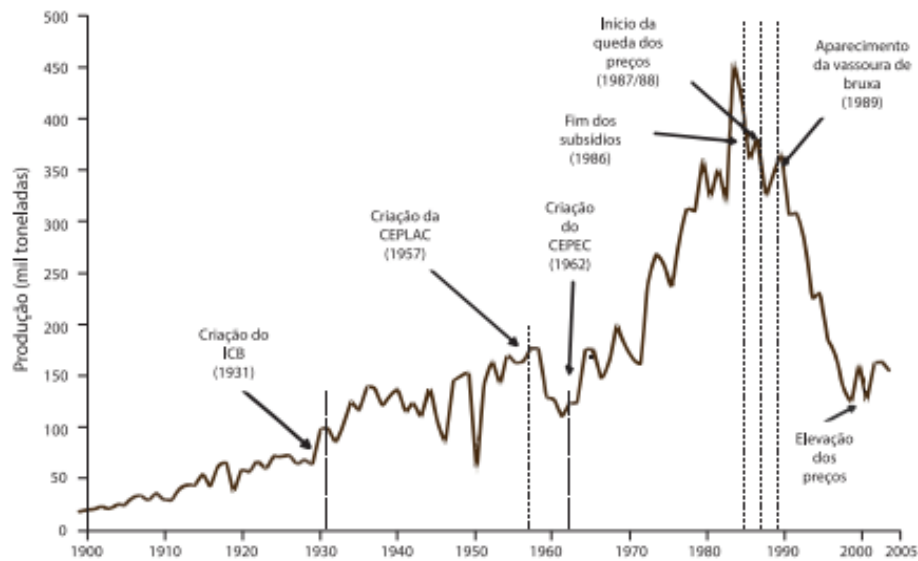
As primeiras iniciativas da Ceplac foram liderar o plano estabelecido pelo presidente, a criação Centro de Pesquisas do Cacau (Cepec) com o foco em desenvolver tecnologia para



produção e manejo e as Escolas Médias Agropecuárias (Emarcs), voltadas para o desenvolvimento da educação. O objetivo da Ceplac era o melhoramento das condições da lavoura, das formas de colheita, armazenamento, preparo e beneficiamento do fruto.

A partir de 1940, a região sul da Bahia se encontrava consolidada e sua produção alçava grandes patamares. Nos anos de 1976 a 1985 foi implementado o Programa de Diretrizes da Cacaicultura Brasileira (Procacau). Na década de 80, a produção chegou ao recorde nacional, atingindo 458,7 mil toneladas, com mais de 655 mil hectares de área colhida, no ano de 1986. A partir deste último ano, a região sofreu com os impactos de uma longa crise de preços devido a uma superprodução mundial de cacau. Para agravar a situação, em 1989 teve início o alastramento do fungo causador da vassoura de bruxa, acarretando o declínio econômico e uma queda brusca nas produções das lavouras de cacau, deixando o Brasil de ser não somente exportador do produto, mas também importador. (GOMES; PIRES, 2015).

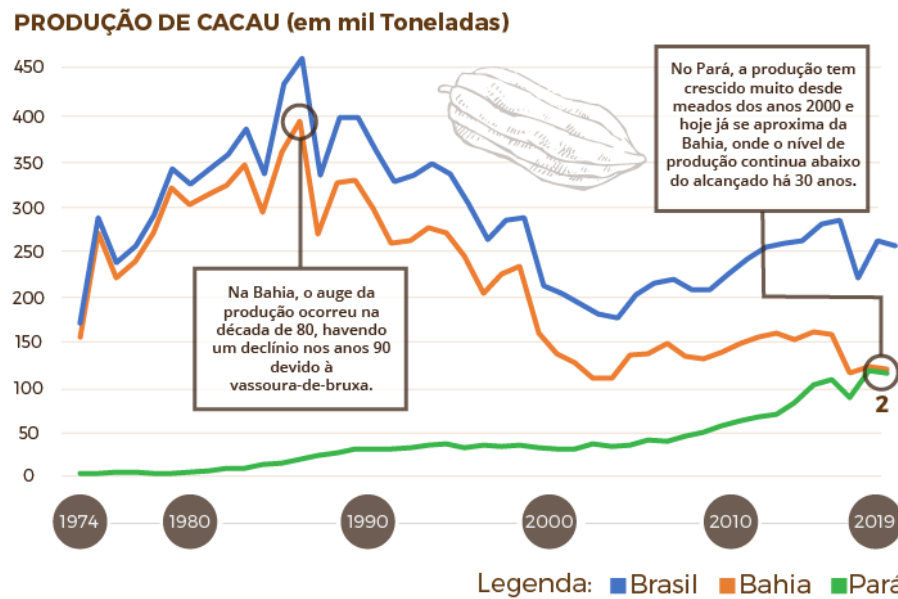
**Figura 4** - Trajetória de produção de cacau na Bahia



*Fonte: Chiapetti, (2009).*

No ano de 2018, o Brasil importou 62,4 mil toneladas de amêndoas de cacau de países do continente africano, mais de 90% da importação é proveniente de Gana e o restante da Costa do Marfim. Ainda no ano de 2018, o Brasil comprou mais de 85 mil toneladas de chocolate, sendo a maior parte proveniente da Suíça, e 35,5 mil toneladas de derivados de cacau, principalmente da Indonésia, Holanda e Costa do Marfim. Já o volume brasileiro exportado de amêndoas de cacau em 2018 foi de 616 toneladas. Os principais compradores da *commodity* brasileira são Japão, França e Holanda.

**Figura 5** - Produção de cacau (em mil toneladas) no Brasil, Bahia e Pará no período de 1974 a 2019



**Fonte:** Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento- MAPA (BRASIL, 2019b)

Para os anos futuros, tem-se grandes expectativas de crescimento do cultivo de cacau. A Ceplac, juntamente com os fazendeiros vem investindo em melhoramento principalmente nos pós-colheita para a produção de chocolates finos. O estado do Pará se mostra com um crescente aumento, sua participação no mercado saltou de 18%, em 2005, para 53% em 2018. A produção no ano de 2018 foi em torno de 116 mil toneladas de cacau, em aproximadamente 180 mil hectares, área plantada que equivale a menos da metade da extensão destinada à colheita na Bahia, que produziu no mesmo período pouco mais de 122 mil toneladas. Dados mostram (**Figura 5**), que o aumento da produção de cacau entre os anos de 2005 e 2018, aumentou cerca de 200%, com uma média de 6 mil toneladas por ano, ainda que a Bahia seja o principal fornecedor de cacau do Brasil. (BRASIL, 2019b). No ano de 2017, a produção nacional de cacau foi liderada pelo estado Pará, responsável por 49% da produção, enquanto a Bahia detinha 45%, esse resultado foi ocasionado por uma forte seca sofrida pelo estado baiano no ano de 2016 (SEBRAE, 2019).

Com vistas a melhorar a produtividade cacauzeira nacional, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) elaborou o Zoneamento Agrícola de Risco Climático (ZARC), o qual segundo a Portaria de nº 322, de 6 de novembro de 2019, já se encontra aprovado para o estado da Bahia. Tal iniciativa é um importante instrumento para a amenização dos riscos climáticos as quais buscam evitar que as adversidades climáticas coincidam com as

fases mais sensíveis da cultura do cacau. Trata-se de uma iniciativa governamental que busca contribuir para o soerguimento da cacauicultura e ampliação da produção do cacau nas regiões tradicionais da Bahia. (ETENE, 2021).

### 3.5 Cultivo do Cacaueiro

O cacaueiro, árvore de baixa estatura, chegando a atingir de 4 a 12 metros de altura, possui folhas largas e pertence à ordem dos *Malvares*, família *Sterculiaceae*, gênero *Theobroma*, espécie *Theobroma cacao* L., única utilizada comercialmente para a produção de chocolate (OETERRER; REGITANO- D'ARCE; SPOTO, 2006). A planta do cacau chega a produzir 125 mil pequenas flores brancas e rosa- púrpura por ano, e cada uma dessas produz 14 mil grãos de pólen e até 74 óvulos. A coloração e os aromas presentes nas flores hermafroditas, são meios de atrair os polinizadores, sendo os principais, os insetos ceratopogonídeos, do gênero *Forcipomyia* sp. Um dos principais impulsores da floração nos cacaueiros é a precipitação, a presença de chuva estimula a brotação das flores. É também facilmente propagado através da grande produção de sementes por frutos, de técnicas de enxertia e brotamento (com mais de 90% de sucesso) e por estacas enraizadas. A cultura de tecidos também é bem-sucedida para a proliferação do cacaueiro, particularmente para clones específicos (LOPES *et al.*, 2011; TOLEDO-HERNÁNDEZ; WANGER; TSCHARNTKE, 2017; BRANCO *et al.*, 2018).

Para o cultivo do cacau, se faz necessário seguir uma série de requisitos importantes, pois é umas das floras mais exigentes em termos de produção. O cacaueiro para seu desenvolvimento necessita de umidade presente no solo e no ar, obtido através de altos índices pluviométricos durante todo o ano. As temperaturas médias anuais devem se encontrar entre 25°C e 27°C, não suportando temperaturas inferiores a 15°C e umidade relativa do ar, em média entre 85- 88%.

O sistema de cultivo do cacau é através da cabruca, onde a árvore do cacau cresce a sombra de outras, se fazendo necessário uma mata auxiliar que recubra toda a plantação, preservando a floresta nativa local. A folhagem da mata auxiliar, juntamente com as do cacaueiro recobrem todo o solo, agindo como princípio orgânico que fortalece a flora. Além disso, a densa folhagem evita a rápida evaporação das águas das chuvas e atua como uma barreira contra a erosão e o arraste do material orgânico que aduba o solo. As folhas permitem que o solo permaneça rico de matéria orgânica e úmido, por tempo prolongado (SANTOS, 1953).

Durante a produção do cacaueteiro, a muda permanece por aproximadamente um ano no viveiro, com o surgimento das primeiras bagas a partir do terceiro ano de vida, e atinge o auge de sua produtividade aos oito-nove anos, com expectativa média de produção até os 35. A colheita do cacau pode ocorrer durante todo o ano, porém a safra comercial brasileira ocorre em dois períodos, de outubro a janeiro, a safra principal e a secundária ou entressafra, de maio a agosto (temporão) (DI MATTIA *et al.*, 2014).

Os frutos do cacau são compostos por casca, polpa, sementes e placenta, como demonstrado pela Figura 6, possuem peso médio de 500 gramas, sendo a casca correspondente ao percentual de 75%. Têm formato oval alongado, com cerca de 25 cm de comprimento e 10 cm de diâmetro, e levam de cinco a sete meses para amadurecerem. A casca possui a função de proteger as sementes, onde se encontra o embrião, responsável pela germinação e disseminação da espécie.

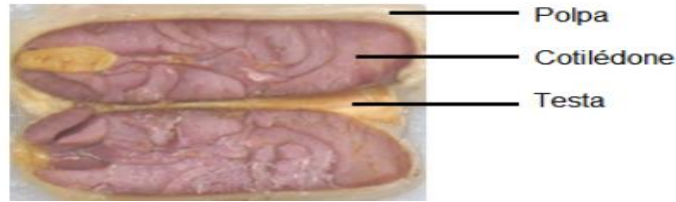
**Figura 6** - Corte transversal em fruto do cacau



**Fonte:** Ramôa Júnior, (2011)

As sementes ou amêndoas, são formadas pelo mesocarpo, endocarpo, espermoderma, endosperma e cotilédones, onde as quatro primeiras camadas constituem a testa ou tegumento da semente, e a última, os cotilédones, região que fica envolta da testa e representa a parte útil da semente na fabricação de chocolate e de manteiga de cacau (**Figura 7**). As sementes são envolvidas por uma polpa mucilaginosa branca e doce, formada por 80% de água e 15% de monossacarídeos, como glicose, frutose e sacarose, medindo cerca de 2 cm de comprimento e 1 cm de largura, estando presente em cada fruto cerca de 20 a 50 amêndoas (OETTERER; REGITANO-D'ARCE; SPOTO, 2006).

**Figura 7** - Corte transversal em semente de cacau *in natura*.



**Fonte:** Ramôa Júnior (2011)

A composição centesimal do cacau não fermentado, é constituída 32-39% por água, 30-32% por lipídios, 10-15% por proteínas, 5-6% por polifenóis, 4-6% por amido, 4-6% por pentosanas, 2-3% por celulose, 2-3% por sacarose, 1-2% por teobromina, 1% de ácidos orgânicos e 1% de cafeína (KONGOR *et al.*, 2016). Durante a etapa de fermentação e posterior secagem dos grãos de cacau, várias reações ocorrem, resultando em uma redução do teor de água, mudanças do nível de pH e alterações significativas na composição de lipídios, carboidratos, polifenóis e proteínas (SALTINI; AKKERMAN; FROSCH, 2013).

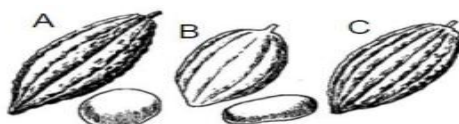
### 3.6 Variedades do Cacau

Os cultivares de cacau comumente reconhecidos são o *Forastero* da subespécie *sphaerocarpum* e o *Criollo* com subespécie *cacao*. As cultivares exibem diferenças na aparência de vagens, rendimentos de amêndoas, características de sabor e resistência a pragas e a doenças. O híbrido entre essas duas espécies é a variedade *Trinatário* (AFOAKWA *et al.*, 2011).

A variedade *Criollo*, detêm como características, as amêndoas da mais alta qualidade sensorial, no entanto, as suas árvores possuem rendimentos inferiores, quando comparadas as demais, e são mais suscetíveis a pragas e doenças. Por esse motivo, sua produção representa apenas 3% da quantidade total de cacau no mundo. A variedade *Forastero* é caracterizada por sabores e aromas fortes e muito ácidos, é o mais utilizado na produção de chocolate, por ser menos dispendioso. Representa 80% da produção mundial total devido seus maiores rendimentos e resiliência às doenças. Por fim, a variedade *Trinitario* é uma espécie híbrida, com características intermediárias entre *Criollo* e *Forastero*. Os compostos envolvidos no

aroma de chocolate variam de acordo com a variedade de cacau: ácidos voláteis, terpenos e não-terpenos, álcoois, aldeídos (especialmente nonanal) e ésteres são detectados em maiores quantidades nas amêndoas da variedade *Criollo*, que é mais rico e com refinado perfil aromático (QIN *et al.*, 2016).

**Figura 8** - As variedades de cacau: *Criollo* e a semente oval (A), *Forastero* e a semente achatada (B), e o *Trinitário* (C).



**Fonte:** Souza (2010).

O cacau *Criollo* tem como características os cotilédones brancos. Os seus grãos são grandes e arredondados e quando maduros apresentam coloração amarela ou avermelhada. O *Forastero* apresenta os grãos pequenos e planos, com cotilédones da coloração violeta, casca dura e superfície quase lisa. O *amelonado*, subvariedade mais conhecida do tipo *Forastero*, se caracteriza por ter o formato semelhante ao do melão, e é encontrado no Brasil, na Bacia do Orinoco e nas Guianas. Essa variedade de cacau, é marcada por sabores fortes, maior teor lipídico e é classificada como cacau a granel, básico, ordinário ou *bulk*. Utilizado para a produção de cacau em pó, manteiga de cacau e massa de cacau (JAHURUL *et al.*, 2013). Possui frutos com cerca de 25 cm de comprimento e 10cm de diâmetro, cada fruto contém entre 30 e 50 sementes que são envolvidas por uma mucilagem denominada de polpa, com coloração branca a levemente rosada, sabor doce e ácido. Nos frutos maduros, a placenta se encontra solta entre as sementes (EFRAIM, 2004).

**Tabela 1** - Descrição das características das variedades, *Criollo*, *Forastero* e *Trinitário*.

Parâmetros	Criollo	Forastero	Trinitário
		Casca	
Textura	Mole	Dura	Geralmente dura
Cor	Por vezes vermelhas	Variável	Variável
		Semente	
Nº médio/fruto	20- 30	30 ou mais	30 ou mais
Cor dos cotilédones	Branco, marfim ou violeta muito pálido	Violeta pálido a carregado	Variável, raramente ocorre sementes brancas
Variedades	Seleção Mexicana – RIM, Seleção Guatemala –SGU, Seleção Venezuelana – Chuao, Choroni, Ocumare	Pará, Parazinho, Comum, Maranhão, Alto Amazônicos Matações da Variedade Comum, Catongo e Almeida	Imperial College Selection- ICS- Trindad, Seleção United Fruit – UF – Costa Rica

**Fonte:** Adaptado a partir de Batalha, (2009).

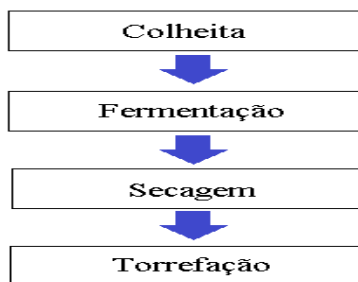
Por fim a *Trinitário*, é um híbrido das variedades *Criollo* e *Forastero*, caracterizada por um maior rendimento e menos suscetível a doenças quando compara a *Criollo*. Possui características de aromas e sabores de alta qualidade, com sementes de coloração variando de branca a violeta-pálida (JAHURUL, *et al.*, 2013).

No entanto, é importante ressaltar que, Motamayor *et al.* (2008), em estudo sobre o mapeamento genético e geográfico de diversos tipos de cacaueros, propõem uma nova classificação com dez grandes grupos: *Marañon*, *Curaray*, *Criollo*, *Iquitos*, *Nanay*, *Contamana*, *Amelonado*, *Purús*, *Nacional* e *Guiana*. Segundo os autores essa nova classificação reflete com maior precisão a diversidade genética disponível para os agricultores, ao invés da classificação tradicional, pois apresentam características mais próximas a realidade e reforçam a origem do cacauero às margens do Amazonas. O estudo ainda mostrou que os genótipos cultivados no estado da Bahia, assim como no Rio Pará, Costa Rica e Gana, fazem parte do cultivar *Amenolado*.

### 3.7 Etapas de transformação das amêndoas em *nibs* de cacau

Durante a cadeia produtiva do cacau, há diversas transformações. As etapas que descrevem as transformações das sementes do cacau até o estágio de *nibs* estão descritas na Figura 9 e são: a colheita onde a semente se encontra envolta por polpa e o fruto conserva-se íntegro, a fermentação, etapa marcada por reações enzimáticas, pela separação da polpa, e precursores de sabores e aromas, a etapa da secagem e suas reações químicas, com redução de umidade e mudanças de cor, e por fim a torrefação, onde a reação de *Maillard* é evidenciada pela formação adequada das cores, sabores e aromas específicos do chocolate.

**Figura 9** - Etapas de transformação das sementes de cacau até o *nibs*.



**Fonte:** Autora

## Colheita

A colheita do cacau ocorre de forma manual nas fazendas produtoras. Os frutos maduros, os quais apresentam uma coloração variando de amarelada para um vermelho intenso, a depender da variedade, são colhidos através de podões, que efetuam o corte no pedúnculo do cacau. Os frutos colhidos, são descascados, através de cortes longitudinais efetuados por facões pelos manipuladores, com destreza e cuidado para não danificar as sementes (OETERRER; REGITANO- D'ARCE; SPOTO, 2006).

## Fermentação

Em sequência, as amêndoas são levadas para o processo de fermentação natural que ocorre em cochos de madeira recobertos por folhas de bananeira, para evitar a dissipação do calor e o ressecamento excessivo da camada superficial (OETERRER; REGITANO- D'ARCE; SPOTO, 2006). O processo fermentativo dura em média de 5 a 7 dias, a depender da variedade e das condições do cacau, e é umas das principais etapas da pós- colheita. A fermentação espontânea é desenvolvida pela presença de microrganismos provindos das mãos dos manipuladores, assim como seus utensílios de corte como os facões, dos cochos os quais as sementes são mantidas e do próprio ambiente onde encontram-se armazenadas (RODRIGUEZ-CAMPOS *et al.*, 2012).

A etapa de fermentação tem como consequência diversas alterações físico-químicas e enzimáticas no fruto resultando no aumento do pH (3,5- 5), mudanças na coloração, aumento de temperatura (reação exotérmica), formação de compostos voláteis, proteólises e decomposição de polissacarídeos (CALIGIANI *et al.*, 2014). No cacau, a fermentação ocorre em três etapas distintas. A primeira etapa, ocorre nas primeiras 24h e em temperatura de 25°C a 45°C, se refere ao crescimento de leveduras que pertencem principalmente à família *Saccharomycetaceae* , incluindo a *Hanseniaspora* , *Saccharomyces* , *Kluyveromyces* e *Pichia* (DUJON; LOUIS, 2017), esses gêneros, produzem etanol e são favorecidos pela maior concentração de glicose e ácido cítrico, estão presentes nos frutos maduros, e atuam sob a baixa disponibilidade de oxigênio (fermentação anaeróbia). Essas espécies de leveduras produzem compostos como o dióxido de carbono, os ácidos orgânicos (ácido acético e succínico) e o glicerol (PAPALEXANDRATOU *et al.*, 2013). As leveduras também estão envolvidas na degradação da pectina encontrada na polpa de cacau e na produção de um grande número de precursores de compostos aromáticos,



como álcoois e ésteres superiores, que contribuem significativamente para o desenvolvimento do perfil de aroma de chocolate (HO; ZHAO; FLEET, 2014). Nessa etapa, a degradação da pectina gera um excesso de exsudado, o qual é drenado através de brechas intencionais localizadas no fundo dos cochos de madeira (VÁSQUEZ *et al.*, 2019).

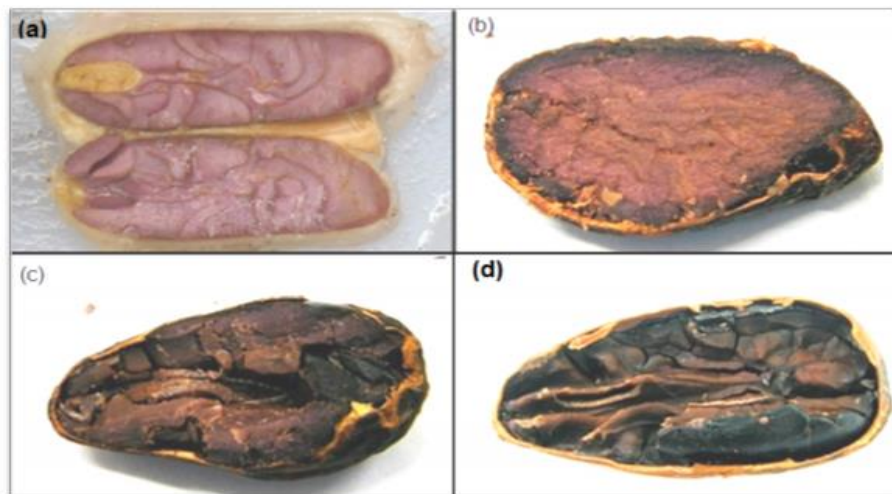
A segunda etapa é caracterizada pelo aumento da concentração de ácido láctico, pela presença do gênero *Lactobacillus*, e a diminuição da presença de leveduras, reduzidas a uma fase estacionária devido as altas concentrações de álcool produzidas pelas mesmas. Há a metabolização dos carboidratos disponíveis, do ácido cítrico e a redução da frutose em manitol, tal processo ocorre de 24-48h na temperatura de 25°C a 45°C. Alguns voláteis começam a ser formados como o diacetil, acetoína e o 2,3- butanodiol, e há um leve aumento do pH do meio (PAPALEXANDRATOU *et al.*, 2013). A presença de ácido láctico não é favorável para a qualidade do cacau, o seu teor é gerado durante a fermentação e permanece no chocolate após o processamento, produzindo um chocolate com sabor indesejável (RODRIGUÉZ-CAMPOS, 2012).

A última etapa que ocorre na presença de oxigênio, a partir das 48h até o fim do processo fermentativo, variando de 42°C a 52°C, é caracterizada pela presença do ácido acético e da acetoína, proveniente da oxidação simultânea do etanol produzido pelas leveduras na primeira fase e a conversão do ácido láctico da segunda etapa. Os microrganismos dos gêneros *Acetobacter* e *Gluconobacter* são os predominantes no meio. Em sequência o ácido acético pode ser superoxidado em dióxido de carbono e água. O aumento da temperatura, a diminuição do pH de 6,5 para 4,8 e a penetração de ácido acético e etanol no grão de cacau são a causa da morte do embrião, transformando a semente em amêndoa (LEFEBER *et al.*, 2012). O ácido acético em alta concentração pode ser prejudicial para a qualidade dos produtos de cacau (RODRIGUÉZ-CAMPOS, 2012).

Durante a etapa de fermentação, as transformações bioquímicas de hidrólises enzimáticas, tem como produto peptídeos com uma ampla gama de pesos moleculares, aminoácidos e açúcares redutores que agem como substratos necessários para as reações de *Maillard*, que são necessárias para o pleno desenvolvimento de aromas e sabores durante a secagem e torrefação do grão de cacau (D'SOUZA *et al.*, 2018). O sabor adstringente é reduzido pela formação de complexos solúveis entre polifenóis e proteínas, tornando os taninos presentes insolúveis. Essa reação evita o surgimento do sabor desagradável que seria produzido se as proteínas inalteradas fossem submetidas à ação de temperaturas elevadas durante a torrefação (OETERRER; REGITANO- D'ARCE; SPOTO, 2006).

Aculey *et al.* (2010) relataram que a fermentação do cacau por menos de 24h apresentou altas concentrações de compostos voláteis, como 2-metilpropanal, 2,3-butanodiona, 2-pentanol, acetato de metila, 2-heptanona, 2-pentilpropanoato, 1-pentanol, 2-metilbutanal, 3-metilbutanal, tetra-hidro-2-metilfurano, 2-metil-1-propanol e acetato de etilo. Em contrapartida, a fermentação do cacau por mais de 72h apresentou altas concentrações de ácido propiônico, óxido de linalol, acetoína, ácido 2-metilpropiônico, 1-hidroxi-2-propanona, ácido 3-metilbutanóico, ácido acético, acetato de 2-feniletila, 2,3,5,6-tetrametilpirazina, acetato de 2-pentilo, benzaldeído, trimetilpirazina, benzeno, etanol, acetato de 3-metilbutilo e linalol.

**Figura 10** - Classificação da semente quanto ao grau de fermentação: in natura (a); mal fermentada (b); parcialmente fermentada (c); bem fermentada (d).



**Fonte:** Ramôa Júnior, (2011)

O tempo de fermentação também infere de forma direta na coloração dos grãos de cacau, tal característica está relacionada ao teor inicial de polifenóis e ao escurecimento enzimático catalisado pela enzima polifenoloxidase (PFO). Grãos totalmente fermentados possuem coloração marrom, os mal fermentados a cor de ardósia (cinza escuro), e possuem como perfil um sabor ácido e muito adstringente. Os grãos sub-fermentados se apresentam em tons violáceos e produzem um chocolate com sabor amargo e áspero, e os fermentados por tempo superior a 8 dias, os grãos adquirem coloração castanho-escuro e um odor desagradável de amônia ou de material em putrefação, por conta da decomposição proteica excessiva (CALIGIANI *et al.*, 2014). Os grãos com pH em torno de 4,75 a 5,19, um pH mais baixo, são consideradas amêndoas bem fermentadas (RODRIGUÉZ- CAMPOS *et al.*, 2012). Os chocolates feitos de grãos de cacau com pH alto (5,5-5,8) e pH mais baixo (4,75-5,19) foram avaliados sensorialmente, com notas mais baixas de chocolate e notas mais altas de descritores

fora do sabor. O chocolate fabricado com pH intermediário (5,20-5,49) foram avaliados com notas mais altas de sabor chocolate. As variações de coloração nas amêndoas provocadas pelos diferentes tempos de fermentação, podem ser visualizadas através do teste de corte (**Figura 10**) (RODRIGUÉZ- CAMPOS *et al.*, 2011).

### Secagem

A etapa sequencial após a fermentação, é a secagem, onde as amêndoas serão secas até se encontrarem com umidade inferior a 8% (AFOAKWA *et al.*, 2008). A secagem desenvolve o sabor e dá continuidade aos processos de escurecimento, com redução dos teores de adstringência, amargor e acidez. A etapa da secagem, não deve ser realizada de maneira lenta ou malconduzida para evitar o crescimento de fungos que, quando presentes, conferem sabor desagradável ao produto final. Para evitar tais problemas, são necessários revolvimentos constantes para facilitar a entrada de oxigênio na massa (EFRAIM, 2004). Muitas das reações bioquímicas iniciadas na fermentação continuam nesta etapa (OETERRER; REGITANO-D'ARCE; SPOTO, 2006).

A temperatura da secagem é fundamental na qualidade final das amêndoas. A faixa ideal vai 35 a 40 °C, pois trata-se da temperatura ótima para a ação das enzimas. O uso de temperaturas mais baixas ou mais elevadas, leva à perda na qualidade, pois as enzimas agem mais lentamente ou são destruídas, respectivamente. Além disso, a secagem deve durar o tempo necessário para que ocorra a ação enzimática, período entre 4 e 5 dias, e deve ser revolvida constantemente, para ocorrer a aeração, necessária para atuação das enzimas (OETERRER; REGITANO- D'ARCE; SPOTO, 2006).

Um fator importante é a velocidade de saída de água durante o processo de secagem. Uma secagem rápida leva a perda de umidade na superfície da amêndoa, permanecendo com seu interior úmido, desvalorizando o produto, e ocasionando o aparecimento de fungos internos (manchas brancas), durante o período de armazenamento. Apenas 3% de amêndoas contaminadas já proporcionam sabor desagradável ao líquido ou massa de cacau, impossível de ser eliminado em processos posteriores. Além do mais, pode vir a intercorrer o endurecimento com eventual ruptura da testa. A secagem excessiva, leva ainda a perda de peso das sementes, tornando-as quebradiças, e com condições desfavoráveis para a atuação das enzimas (EFRAIM *et al.*, 2006).

O processo de secagem, pode ser realizado de forma artificial, com uso de temperaturas variando de 40°C a 60°C em escala laboratorial, e em escala industrial a alturas mais elevadas,

todavia elevadas temperaturas na taxa de secagem, produz efeitos negativos na qualidade do sabor. Outra forma de secagem é a natural, com o uso da luz solar, sendo este o método mais utilizado (RODRIGUÉZ-CAMPOS *et al.*, 2012). García-Alamilla *et al.* (2007), constataram que o cacau seco artificialmente apresentava maior acidez que o cacau seco ao sol, e que a redução do teor de ácidos graxos voláteis em artificiais foi menor do que a secagem ao sol. A secagem natural é considerada o melhor método para obtenção do máximo desenvolvimento dos sabores. No entanto, este método tem desvantagens devido aos seus longos períodos e aos trabalhos necessários, produzindo um cacau com qualidade heterogênea durante o período chuvoso. Os teores de álcoois, ésteres e pirazinas aumentam durante o processo de secagem ao sol, ao passo que os teores de ácidos, aldeídos e cetonas diminuem (RODRIGUÉZ-CAMPOS *et al.*, 2012).

No Brasil a secagem ocorre de forma natural ao sol, com o uso de barcaças, que se referem a construções típicas constituídas por um lastro de madeira erguido sobre pilares de alvenaria, e uma cobertura que desliza sobre trilhos. A cobertura, geralmente é feita de chapas de alumínio corrugado ou de zinco, é recolhida para expor as amêndoas ao sol e, quando fechada, protege contra chuva, sereno e calor excessivo. As amêndoas são espalhadas sobre o lastro da barcaça em uma camada uniforme com cerca de 5 cm de espessura. Esse método quando comparado a secagem artificial, é muito menos oneroso, o que fez a sua fácil disseminação pelas fazendas produtoras, além disso o clima local, favorece tal prática (OETERRER; REGITANO- D'ARCE; SPOTO, 2006).

### Torrefação

Na torrefação, são utilizadas temperaturas entre 120°C e 150°C, e após esse processo a amêndoa se classifica como *nibs*. Altas temperaturas de torrefação promovem uma série de reações complexas de *Maillard*, resultando na conversão de aminoácidos livres e na redução de açúcares em aldeídos, pirazinas e álcoois superiores que influenciam diretamente no desenvolvimento dos sabores do cacau (APROTOSOAIÉ; LUCA; MIRON, 2016). A reação de *Maillard*, é a principal responsável pela formação do *flavour* dos grãos de cacau e é influenciada pela temperatura, tempo, pH e teor de água das amêndoas. Essa reação acontece em três etapas. Na primeira ocorre uma condensação entre grupos amina provenientes de aminoácidos livres e um açúcar redutor, levando a formação de N-glicosilamina, formando produtos *Amadori* ou *Heyns*. Em seguida, a partir de produtos da fragmentação do açúcar, ocorre a liberação de um grupo amino. Por fim, desencadeiam-se reações de desidratação, fragmentação, ciclização e polimerização em que grupos amino participam novamente. É nesse

momento que se inicia a formação do *flavour* por meio da degradação de *Strecker* (VAN BOEKEL, 2006).

A etapa de torrefação é a principal etapa de beneficiamento das amêndoas, que antecede a produção da manteiga de cacau, cacau em pó e o chocolate. Nesse processo ocorre a limpeza dos grãos secos através do peneiramento, a torra, a quebra das amêndoas por trituração pelo uso de moinhos, separação do tegumento e do germe, e a classificação por tamanho para a homogeneização dos *nibs*. De forma industrial todas essas etapas ocorrem no torrefador. Ao final do processo, os *nibs* possuem umidade de 2,5% (OETTERER; REGINATO-D'ARCE; SPOTO, 2006).

As etapas de beneficiamento do cacau seguem, com a prensa hidráulica sobre o líquido, a qual é retirada a manteiga de cacau. A massa compactada, é seca e triturada, o cacau em pó. Para a produção do chocolate se faz necessário a junção da massa de cacau, leite em pó, açúcar e lecitina de soja, os quais são submetidos a etapas de conchagem, refino, mistura, estocagem, têmpera e moldagem. A depender do chocolate desejado alguns ingredientes são retirados. O chocolate meio amargo não é acrescido de leite em pó em sua formulação, o chocolate branco é isento da massa de cacau, o chocolate diet tem substituído o açúcar por sorbitol e xarope de glicose, à medida que o chocolate ao leite é constituído de massa de cacau, leite em pó, açúcar e lecitina de soja.

O chocolate, trata-se de uma iguaria apreciada de forma mundial. O seu consumo está relacionado ao seu sabor agradável e marcante, mas também as propriedades presentes em tal alimento. O chocolate é rico em polifenóis, substâncias geradas no metabolismo secundário das plantas, que no cacauíeiro atuam como um sistema de defesa, permitindo que este se perpetue. Estudos comprovam que estes compostos químicos, possuem efeitos benéficos em referência a patologias em ações anticarcinogênica, antiaterogênica, antiúlcera, antitrombótica, antiinflamatória, modeladora do sistema imunológico, antimicrobiana, vasodilatadora e analgésica (RUSCONI; CONTI, 2010).

### **3.8 Cacau Fino**

O cacau pode ser classificado em cacau não aromático ou tipo *bulk*, aquele que segue as recomendações de qualidade, como descritas pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento- MAPA, com a Instrução Normativa nº 38, 2008 (BRASIL, 2008) em relação a aspectos como grau de fermentação, defeitos e tipo de amêndoa, porém este não é apreciado em relação ao seu aroma. O cacau fino é definido como cacau livre de defeitos de aroma que,

ao mesmo tempo, oferece um perfil aromático complexo que reflete a experiência do produtor e do *terroir* (Denominação de Origem) ou que está associado ao ambiente específico que é cultivado, fermentado e seco. O cacau fino que atende a esses critérios básicos também pode oferecer notável diversidade genética, além de patrimônio histórico e cultural. O cacau de aroma é definido como cacau praticamente sem defeitos aromáticos ou de sabor tradicionalmente valorizados em misturas. O aroma de cacau que atende a esses critérios básicos de qualidade também pode oferecer uma diversidade genética notável, além de um patrimônio histórico e cultural (ESTIVAL; LAGINESTRA, 2015; BRASIL, 2019a).

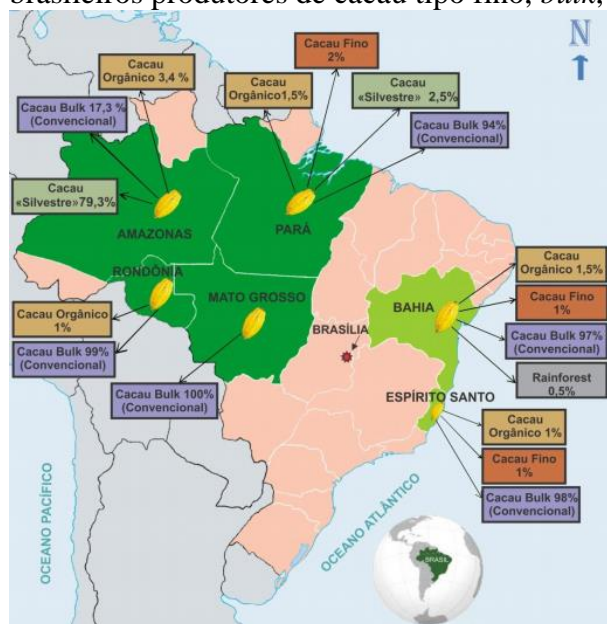
A Lei nº 9.279, de 14 de maio de 1996, regulamenta a Lei de Propriedade Industrial (LPI), que por meio da Indicação Geográfica vem a garantir proteção a produtos e suas respectivas regiões produtoras. As principais vertentes da normativa são a Indicação de Procedência (IP) e a Denominação de Origem (DO). A primeira refere-se à caracterização por valorizar a tradição produtiva e pelo reconhecimento público referente a qualidade e características específicas de determinado produto. Não se relaciona com a reunião de fatores locais que integram características geológicas, fisiografias ou humanas. Somente a notoriedade do local como grande produtor é levada em consideração. Enquanto que a Denominação de Origem, refere-se à localização, que passou a designar produtos ou serviços, cujas qualidades ou características podem ser atribuídas a sua origem geográfica. Suas características e qualidades são próprias e exclusivas daquele centro produtor que reúne características naturais e humanas encontradas essencialmente naquele meio, diferindo seus produtos dos demais (INPI, 2019).

No Brasil, apenas o sul do estado da Bahia demarcando 83 municípios, e os Municípios de Linhares no Espírito Santo e de Tomé-Açu no estado do Pará, possuem certificado de Indicação de Procedência. O sul da Bahia tem trabalhado para obtenção do selo de Denominação de Origem, produto já reconhecido internacionalmente pelas suas características (FERREIRA; SANTANA, 2017; INPI, 2019).

A partir do ano de 2004, parcerias se formaram com renomados chocolateiros do mercado *gourmet* mundial, além da inserção nos mercados de qualidades do cacau com as certificações: orgânicos e sustentáveis (*Fair for Life* e *Rainforest Alliance*) (ESTIVAL; LAGINESTRA, 2015). No ano de 2010 a *La Recherche Agronomique Pour Le Développement*-CIRAD classificou o Brasil como um novato entre os países produtores de cacau fino com *flavor* de alcaçuz, frutas secas e especiarias (LANAUD; ARGOUT, 2010). Diante do reconhecimento a qualidade das amêndoas de cacau brasileiras, no ano de 2019, a ICCO

acolheu o Brasil como um exportador exclusivo de amêndoas de cacau do tipo fino ou de aroma, sendo incluso no Anexo C do Acordo Internacional do Cacau, 2010 (BRASIL, 2019a).

**Figura 11-** Estados brasileiros produtores de cacau tipo fino, *bulk*, silvestre e orgânico.

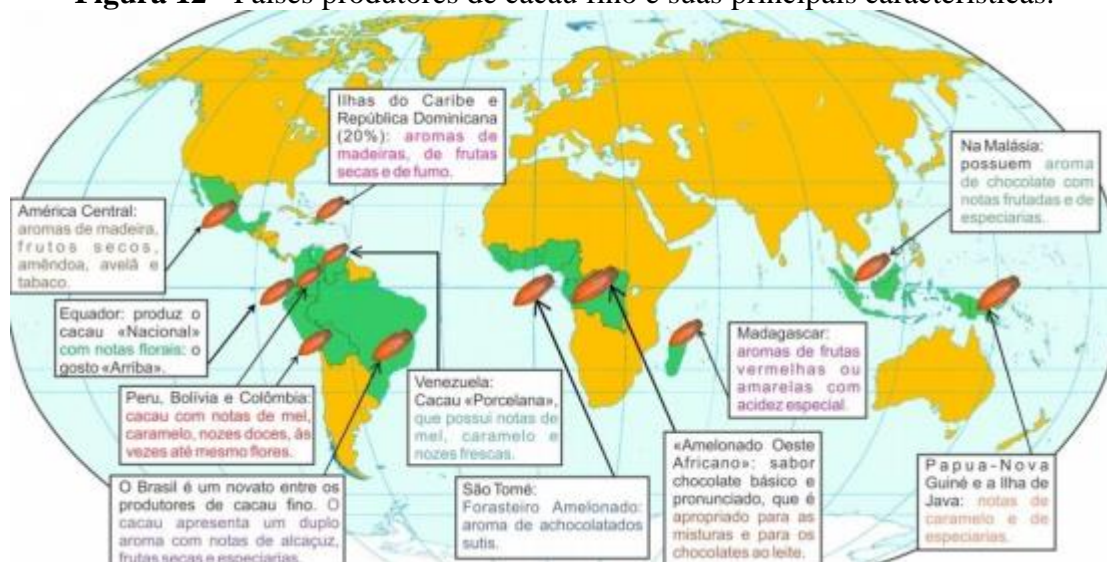


**Fonte:** Santos, Santos, Santos, (2016).

Os estados do Pará, Bahia e Espírito Santos, são os produtores do cacau tipo fino nacionalmente (**Figura 11**), no entanto, outros estados brasileiros vêm se destacando pela produção de cacau fino, como Rondônia que teve um lote premiado na categoria varietal, no concurso em Ilhéus (TAGUCHI, 2021). O cacau pode ser classificado ainda em orgânico, sustentável e silvestre. Para ser certificado como orgânico, o cacau e seus subprodutos devem seguir rigorosamente as normas estabelecidas pelas organizações certificadoras e no caso das relações comerciais com o mercado exportador, atender a legislação de importação em vigor dos países compradores. O cacau com certificação de sustentabilidade produzido no Brasil tem como principal destino o abastecimento do mercado europeu. Quase toda a produção de cacau sustentável é exportada para Europa e Japão (ESTIVAL; LAGINESTRA, 2015). O cacau silvestre, mais conhecido como cupuí, é uma frutífera silvestre da espécie *Theobroma subincanum*, pertencente à família Malvaceae. É nativa do continente Sul Americano, e encontrada as margens do Amazonas. (FERRÃO, 2001).

Atributos de qualidade dos grãos de cacau, como em outros produtos agrícolas, diferem de uma origem geográfica para a outra devido as disparidades em condições de produção, tais como clima, solo, colheita, fermentação e variáveis de secagem (ACIERNO *et al.*, 2016).

**Figura 12** - Países produtores de cacau fino e suas principais características.



*Fonte: Santos, Santos, Santos, (2016)*

Segundo Barel (2006), os principais produtores mundiais de cacau fino são o Equador, com sua variedade Nacional (30% da produção do país) caracterizado por suas notas florais: o famoso aroma “*Arriba*”. A Venezuela, das suas oito regiões, duas são produtores de cacau fino, *Porto Cabello* e *Sur del Lago*, com o cacau tipo Porcelana, cultivar do *Criollo*, típico dessa região, caracterizado por notas de mel, caramelo e nozes frescas. As Ilhas do Caribe e 20% da República Dominicana produzem cacaos finos, com aromas de madeira, frutas secas e fumo. A República Dominicana é também caracterizada pela produção de cacau não fermentado, popularmente conhecido com Sanchez e a produção de cacau orgânico.

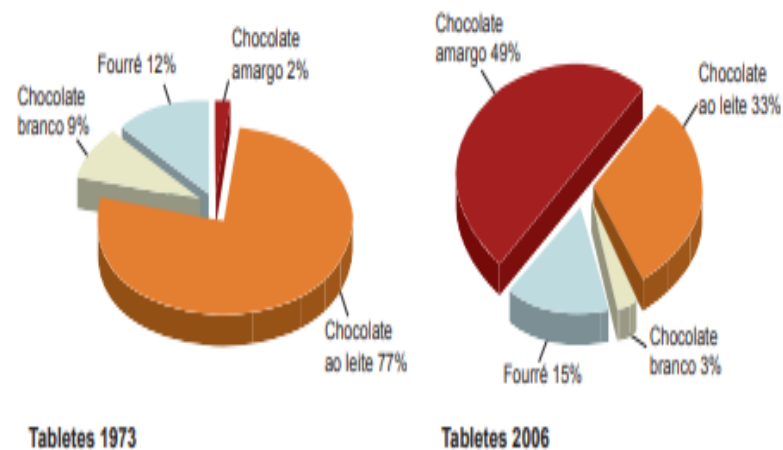
São produtores de cacau fino também o Arquipélago de São Tomé e Príncipe, local pelo qual o cacau entrou na África em 1822, partindo do Brasil. Encontram-se ainda hoje os “*Forasteros Amelonados*”, que produzem um aroma sutil de cacau/chocolate. Madagáscar, na África, possui uma reputação por seus cacaos de leve acidez e notas frutais (groselha, framboesa e cereja). A Ilha de Java, na Indonésia, é plantado o cultivar *Criollo* antigo, muito apreciado por suas notas de caramelo e de especiarias. A Papua – Nova Guiné, predomina o cacau do tipo *Trinitário*. Essa região possui solos vulcânicos, propícios para a produção de cacau fino, semelhantes aos de Java.



Em relação ao cacau *bulk*, os principais produtores são o continente africano, responsável por 70% da produção mundial, destacando-se Costa do Marfim como o maior produtor e Gana como o melhor *bulk*. A Ásia, onde a Indonésia destaca como principal produtor e a América Latina, responsável pelo *bulk* dos Estados Unidos, sendo o Brasil o principal produtor (SANTOS; SANTOS; SANTOS, 2016).

Barel (2005), evidencia através do gráfico abaixo (**Figura 13**), as tendências de consumo do mercado europeu em relação ao consumo do cacau amargo, o que demanda maior quantidade de cacau fino ou especial. No ano de 1973 esse índice correspondia a 2% do consumo dos tabletes de chocolate consumidos, já em 2006, esse valor aumentou 47%.

**Figura 13** - Tendência europeia de consumo de chocolate de 1973 a 2006



*Fonte: Barel, (2005)*

Com a valorização do cacau fino uma outra tendência de mercado, é a compra de pequenas indústrias de cacau fino por grandes marcas de chocolate. Como exemplo é demonstrado na Figura 14, a compra da Cailler (Suíça) e Perugina (Itália) pela Nestlé, assim como da Suchard (Suíça) e a Cotê d'Or (Belga) pela Kraft, com o intuito das grandes empresas se inserirem nesse nicho de mercado.

**Figura 14** - Exemplos de consolidação do chocolate *gourmet*



Fonte: Santos, Santos, Santos (2016).

### 3.9 Compostos voláteis

Os compostos voláteis presentes no chocolate são responsáveis pelas propriedades organolépticas, como aroma e sabor. Sabe-se que compostos como pirazinas, aldeídos, ésteres e compostos fenólicos estão diretamente relacionadas com os aromas e que podem ser utilizados para a caracterização do cacau e do chocolate. Segundo Ferreira *et al.* (2013), há diferença significativa no produto chocolate a depender da localização geográfica e de sua variedade. Essas mudanças são expressas na composição das substâncias voláteis que são responsáveis pelo sabor da amêndoa e nas diferenças da relação quantitativa de compostos químicos, como por exemplo, as metilxantinas e os fenólicos (FERREIRA *et al.*, 2013).

Estudos apontam que além da relação geográfica e da variedade a qual o cacau pertence, outros aspectos são influentes para a caracterização do cacau em tipo fino. A relação do teor teobromina/ cafeína assim como o teor de linalol. Amores *et al.* (2007) comparou cacau finos e *bulk*, observando que todos os finos se encontravam dentro da escala de 2- 6 em relação a taxa de concentração de teobromina/ cafeína. Já os exemplares classificados como *bulk*, segundo a ICCO, apresentavam valores superiores. Ziegleder (1990) observou que as amostras de cacau da América do Sul (Equador e Venezuela) e as de Trindade, continham valores superiores de linalol em relação as amostras da África Ocidental, Malásia e Gana. O linalol confere aromas de flores e chá, apreciados no cacau.

Por fim, o cacau ainda pode ser classificado como fino, devido aos aromas e sabores apresentados, passíveis de detecção através de análises organolépticas.

O aroma final presente nos chocolates, está ligado a três origens (**Figura 15**): ao aroma de constituição, presente nas amêndoas frescas, ao aroma de fermentação, a forma mais conhecida de todas as origens dos aromas, o tempo de fermentação varia de acordo com a variedade do cacau, três dias para a variedade *Criollo*, e de seis a sete dias para os *Forasteros*. E o terceiro, o aroma térmico, que se desenvolve durante a torrefação do cacau no processo de fabricação do chocolate (CROS; JEANJEAN, 1995; BAREL, 2009).

**Figura 15 - Os aromas de constituição do chocolate.**



**Fonte:** Cros, Jeanjean, (1995).

Cerca de 600 voláteis já foram identificados no sabor do cacau (ZIEGLER, 2009). A Tabela 2, abaixo, resume os compostos considerados os principais contribuintes para o sabor do cacau, com as classes químicas dos aldeídos, cetonas, ésteres, álcoois, pirazinas, furanos, pironas, lactonas, pirroles e pirazinas. Diferentes tipos de cacau podem exibir sabores variados e específicos, uma vez que a concentração e o caráter sensorial desses compostos variam significativamente. Deve ser levado em consideração que uma concentração alta de determinado composto volátil não significa necessariamente um aroma mais intenso, pois cada volátil é caracterizado por um valor único de limiar de odor, determinando a sua contribuição para o caráter total do aroma do grão (TRAN *et al.*, 2015).

**Tabela 2 - Principais compostos voláteis no cacau**

COMPOSTO	QUALIDADE DO ODOR	PERCEPÇÃO SENSORIAL
<b>ÁLCOOIS E FENÓIS</b>		
1-Propanol	Doce	Chocolate, doce
2-metil-1-butanol	Frutado, uva	Frutado
2,3-Butanodiol	Manteiga de cacau	Chocolate doce
2-Pentanol	Verde, verde suave	Vegetal
1-Hexanol	Frutado, verde	Frutado, à base de plantas
2-Hexanol	Frutado, verde	Frutado, à base de plantas
Trans- 3-hexen-1- ol	Gramado, verde	Vegetal
2-Heptanol	Citrus	Frutado

1-Feniletanol	Mel, floral	Floral
2-Feniletanol	Mel, floral	Floral
Álcool benzílico	Doce, floral	Floral
<b>ALDEÍDOS E CETONAS</b>		
2-Fenilacetaldeído	Mel, floral	Floral
2-metilpropanal	Chocolate	Chocolate doce
2-Fenilpropanal	Floral	Floral
2-metilbutanal	Chocolate	Chocolate doce
3-metilbutanal	Chocolate	Chocolate doce
2-fenil-2-butenal	Doce	Chocolate doce
4-metil-2-fenil-2-pentalal	Cacau	Chocolate doce
n-Hexanal	Verde	Herbal
5-Metil-2-fenil-2-hexenal	Cacau	Chocolate doce
2-Nonenal	Verde	Herbal
Vanilina	Chocolate, doce, baunilha	Chocolate doce
2-Pentanona	Frutado	Frutado
2-Heptanona	Frutado, floral	Frutado, floral
Acetofenona	Floral	Floral
2-hidroxi acetofenona	Floral pesado, herbáceo	Floral, à base de plantas
4-metil acetofenona	Frutado, floral	Frutado, floral
<b>ÁCIDOS</b>		
Ácido 2-metilpropiónico	Floral	Floral
Ácido 3-fenilpropiónico	Doce Rosa	Floral
Ácido cinâmico	Mel, floral	Floral
<b>ÉSTERES</b>		
Acetato de etilo	Abacaxi	Frutado
Acetato de isobutil	Frutado	Frutado
Acetato de isoamilo	Frutado, banana	Frutado
Acetato de benzilo	Floral, jasmim	Floral
Acetato de metilfenilo	Doce, mel, jasmim	Floral
Acetato de etilfenilo	Frutado, doce	Floral
Acetato de 2-feniletil	Mel, floral	Floral
Butirato de etilo	Abacaxi	Frutado
Lactato de etilo	Frutado	Frutado
Succinato de dietilo	Aroma agradável	Floral
2-Metilbutanoato de etilo	Frutado	Frutado
3-Metilbutanoato de etilo	Frutado	Frutado
Valerato de etilo	Frutado, maçã	Frutado
Hexanoato de etilo	Frutado	Frutado
Octanoato de etilo	Frutado, floral	Frutado
Decanoato de etilo	Pêra, uva	Frutado
Laurato de etilo	Frutado, floral	Frutado, floral
Benzoato de isoamilo	Bálsamo, doce	Floral
Salicilato de metila	Amêndoa amarga	Noz
Cinamato de metilo	Balsâmico, morango	Frutado
Cinamato de etilo	Doce, tipo canela	Chocolate doce
<b>AMINAS, AMIDAS, NITRILOS, PURINAS</b>		
Benzonitrilo	Amêndoa	Noz
N- (2-fenetil) formamida	Essências	Floral
<b>LACTONES</b>		
δ - Octenolactona	Côco	Noz
γ - Decalactona	Pêssego	Frutado
<b>TERPENÓIDES</b>		
Geraniol	Floral, rosa, frutado	Floral, frutado
Acetato de geranil	Rosa, lavanda	Floral
Formato de α - terpenil	Herbáceo, cítrico	Ervas, frutado
Linalol (cis - piranóide)	Floral, verde	Floral, à base de plantas
Linalol (trans-piranóide)	Floral	Floral
Óxido de linalol (cis - furanóide)	Noz	Noz
Óxido de linalol (trans-furanóide)	Floral, cítrico	Frutado, floral

**FURANOS, FURANONAS, PIRANOS, PIRONAS**

<b>2-Furfural</b>	Amêndoa	Noz
<b>5-metil-2-furfural</b>	Doce, caramelo	Chocolate doce
<b>Acetato de 2-furfurilo</b>	Frutado, banana	Frutado
<b>2-Acetilfurano</b>	Doce, balsâmico, ligeiramente café	Chocolate doce
<b>2-Acetil-5-metilfurano</b>	Noz forte	Noz
<b>Propionato de 2-furfurilo</b>	Picante, floral	Floral
<b>5- (1-Hidro-etil) -2-furanona</b>	Frutas vermelhas, geléia, notas verdes	Frutado, à base de plantas
<b>Di-hidro-3-hidroxi-4,4-dimetil-2-furanona</b>	Coco	Noz
<b>4-Hidroxi - 2,5 - dimetil - 3 - furanona (furanool)</b>	Frutado, morango, açúcar quente	Frutado, noz
<b>3-Hidroxi - 2 - metil - 4 - pirona (maltol)</b>	Nozes torradas	Noz
<b>5,6-Di-hidro-6-pentil-2-pirona</b>	Coco	Noz
<b>PIRROLES</b>		
<b>Pirrole</b>	Noz	Noz
<b>2-acetilpirrol</b>	Chocolate, avelã	Chocolate doce
<b>Pirrole - 2 - carboxaldeído</b>	Noz	Noz
<b>PIRAZINAS</b>		
<b>2-Metilpirazina</b>	Noz, chocolate, cacau, nozes torradas	Chocolate doce, noz
<b>2-Etilpirazina</b>	Manteiga de amendoim, noz mofada	Noz
<b>2,5-Dimetilpirazina</b>	Cacau, nozes enferrujadas	Chocolate doce, noz
<b>2,6-Dimetilpirazina</b>	Noz, café, verde	Noz, ervas
<b>2-Etil - 5 - metilpirazina</b>	Batata crua e noz	Noz, herbal
<b>2,3-Dietilpirazina</b>	Noz, avelã, cereais	Noz
<b>+2,3-Dimetilpirazina</b>	Caramelo, cacau	Chocolate doce
<b>2,3,5-Trimetilpirazina</b>	Cacau, nozes enferrujadas, amendoim	Chocolate doce, noz
<b>2,3,5,6-Tetrametilpirazina</b>	Chocolate, cacau, café	Chocolate doce
<b>2,3,5-Trimetil - 6 - etilpirazina</b>	Doce, doce	Chocolate doce

*Fonte: Aprotosoai; Luca; Miron, (2016)*

Ácidos. Durante a fermentação, a concentração de ácidos orgânicos aumenta como resultado do metabolismo do açúcar. O ácido acético é o principal ácido orgânico encontrado nos grãos de cacau, produzido durante os primeiros estágios da fermentação. A presença do ácido acético confere aos grãos notas negativas de aromas, relacionados ao odor repulsivo de vinagre e amargo. Outros ácidos carboxílicos de cadeia curta (isobutíricos, isovaléricos e propiônicos) predominam nos grãos de cacau fermentados, e assim como o ácido acético, produzem notas de odor desagradável aos grãos. O processo de secagem reduz o conteúdo de ácidos graxos voláteis, e a torrefação remove até 70% do ácido acético presente nos grãos (ZIEGLEBER, 1990; RODRÍGUEZ-CAMPOS *et al.*, 2012; TRAN *et al.*, 2015).

Álcoois. Conferem aos grãos um aroma floral, frutado e verde. São formados durante a fermentação como resultado da atividade microbiana, ou ainda resultar da degradação térmica dos aminoácidos. O uso de altas temperaturas (160-170°C) por um período de tempo prolongado acaba proporcionando a perda dessa classe química. Alguns dos álcoois presentes

nos grãos de cacau são o álcool benzílico (floral), 2-nonanol (notas frutadas e laranja cítrica), 1-hexanol-2-etil (citrus, floral e doce), 2,3-butanediol (frutado) e o álcool feniletílico (floral), este último o principal álcool encontrado entre os *nibs* torrefados de cacau (RAMLI *et al.*, 2006; RODRÍGUEZ-CAMPOS *et al.*, 2012; APROTOSOAIÉ; LUCA; MIRON, 2016).

Aldeídos e Cetonas. Altas concentrações de aldeídos e cetonas são favoráveis para a qualidade do cacau. Frauendorfer e Schieberle (2008) observaram que os aldeídos são formados a partir da ocorrência da degradação de *Strecker* e estão associados ao sabor de caramelo nos grãos de cacau. Estão frequentemente relacionados à degradação de lipídios e de acordo com sua concentração, introduzem notas agradáveis (florais e frutadas) ou desagradáveis à matriz (BRYANT; MCCLUNG, 2011). As altas temperaturas e uma torrefação prolongada, diminuem o conteúdo de aldeídos. Os aldeídos não são apenas componentes do sabor, mas também reagentes importantes envolvidos na formação de compostos heterocíclicos, as pirazinas. As cetonas, em altas concentrações são favoráveis para a obtenção de cacau de alta qualidade, apresentando notas frutadas e florais. As cetonas como a 2-heptanona, 2-nonanona, acetofenona, etanona, 1(1H-pirrol-2-il) conferem aromas de frutas, doce, baunilha, nozes, avelã e chocolate torrado respectivamente. A acetonoína, produzida partir de piruvato e butanodiol, durante a fermentação alcoólica, é precursora da tetrametilpirazina, e sua presença confere aromas indesejáveis de manteiga rançosa ao chocolate (COUNET *et al.*, 2002; SERRA-BONVEHÍ, 2005; RODRÍGUEZ-CAMPOS *et al.*, 2012; APROTOSOAIÉ; LUCA; MIRON, 2016).

Ésteres. A sua produção se encontra correlacionada com o metabolismo das leveduras durante o processo fermentativo, com a produção dos principais aromas de cacau, com notas de sabor floral, frutado e mel. É a segunda classe mais importante relacionada aos aromas dos grãos de cacau. As altas temperaturas durante a torrefação afetam negativamente o conteúdo dos ésteres (FRAUENDORFER; SCHIEBERLE, 2008; ACULEY *et al.*, 2010; APROTOSOAIÉ; LUCA; MIRON, 2016).

Pirazinas. São a principal classe de voláteis heterocíclicos e os principais componentes do odor no aroma de cacau, sendo a tetrametilpirazina (TMP) e a trimetilpirazina (TrMP) os mais importantes. Apresentam aromas de nozes, terrosos, torrados e verdes. Rodríguez-Campos *et al.* (2012) relatam que a tetrametilpirazina constitui cerca de 90% do total de pirazinas. Afoakwa *et al.* (2008) e Tran *et al.* (2015) encontraram nos cultivares *Criollo* altos níveis de pirazinas. Em sua grande maioria, as pirazinas se originam das  $\alpha$ -aminocetonas por degradação de *Strecker* e reações de *Maillard* durante a torrefação. A temperatura e a duração das reações térmicas são fatores críticos que influenciam a concentração desses compostos.

Especificamente, as tetrametilpirazinas (TMP) atingem seu nível máximo no nível médio de torrefação. As trimetilpirazinas (TrMP) aumentam constantemente, enquanto as 2,5 dimetilpirazinas (DMP) aumentam apenas sob fortes condições de torrefação. Com base na avaliação sensorial, um grau normal de torrefação se refere a uma alta taxa de concentração de TMP / DMP e TMP / TrMP entre 1,5 e 2,5, enquanto os valores abaixo indicam amostras com excesso de torrado e com sabor de café queimado (TRAN *et al.*, 2015; APROTOSOAIE; LUCA; MIRON, 2016).

Terpenos. Exemplos de terpenos como o D-limoneno (cítrico, laranja e doce),  $\beta$ -mirceno (amadeirado e cenoura), trans- $\beta$ -ocimeno (floral e erva doce) e o linalol (floral, cítrico, erva-doce e amadeirado) são normalmente discriminados nos grãos de cacau de alta qualidade. Durante a torrefação, o teor de linalol diminui levemente, mas a diferença existente entre os exemplares de cacau que possuem ou não esse composto permanece. A proporção de linalol / benzaldeído pode ser usada como um índice de sabor. Um valor maior que 0,3 indica cacau típico de qualidade fina (ZIEGLEDER, 1990).

### 3.10 Cromatografia Gasosa

A cromatografia em fase gasosa (CG) é a técnica de separação convencional utilizada para estudar o aroma de chocolate (ACIENO *et al.*, 2016). A técnica do *Headspace* com Micro Extração em Fase Sólida, em Cromatografia Gasosa acoplado ao detector de Espectrometria de Massa (HS- SPME- GC- MS) tornou-se cada vez mais popular em estudos de sabor de cacau devido há inúmeras vantagens, como, por exemplo, a alta sensibilidade, seletividade e reprodutibilidade (TRAN *et al.*, 2015).

Estudos mostram que a cromatografia em fase gasosa utilizando detecção por espectrometria de massa tem sido utilizada para distinguir diferentes amostras de cacau e de seus derivados (RODRIGUEZ- CAMPOS, *et al.* 2011). Como pode ser observado na literatura, a Cromatografia Gasosa tem sido empregada em algumas áreas, como a ciência ambiental (BORDAJANDI; RAMOS; GONZALEZ, 2005) e investigação alimentar (RIVELLINO *et al.*, 2013), entre outras, onde a sua eficácia foi comprovada.

Assim sendo, algumas outras técnicas são eficientes na detecção dos voláteis nos grãos de cacau. Tran *et al.* (2015) relata que a técnica do *Fingerprinting* associada a espectrometria de massa, se mostrou um método rápido e confiável para prever o potencial e a qualidade dos grãos de cacau. O sistema de cromatografia gasosa bidimensional GCxGC, caracterizada pelo uso de duas colunas com diferentes polaridades, foi descrita por Oliveira *et*

*al.* (2016) como eficiente na diferenciação de compostos voláteis de cacau de origens distintas. O sistema de nariz eletrônico, onde segundo Tan; Kerr (2018) foi capaz de prever a extensão da torrefação nos grãos de cacau, se alcançando os objetivos desejáveis do estudo.



## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Material

O material necessário ao estudo foi composto de 19 diferentes amostras de amêndoas de cacau fermentadas e secas, provenientes de fazendas produtoras de diferentes regiões do sul da Bahia, associadas ao Centro de Inovação do Cacau (CIC), colhidas no ano de 2017 nos períodos de safra principal e entre safra (temporão) como descrita na Tabela 3. As amostras foram analisadas codificadas, vindo a conhecimento sua localização e safra ao fim das análises.

**Tabela 3** - Descrição das amostra, sua localização e seu período de colheita referentes ao ano de 2017

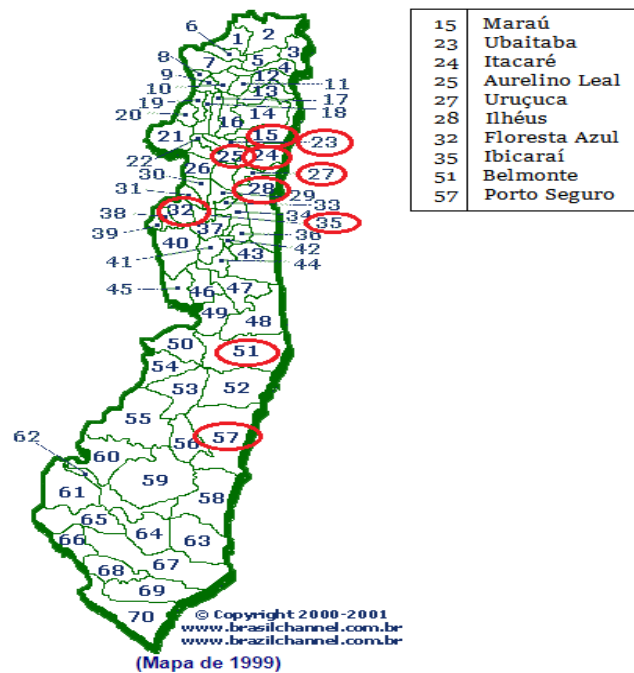
Código das Amostras	Código	Localização	Safra	Sensorial
6081	IL1	Ilhéus 1	Principal	Positiva
8781	IL2	Ilhéus 2	Temporão	Positiva
5056	IL3	Ilhéus 3	Principal	Negativa
8690	IL4	Ilhéus 4	Principal	Negativa
6438	IL5	Ilhéus 5	Temporão	Negativa
9412	IT1	Itacaré 1	Temporão	Positiva
5744	IT2	Itacaré 2	Temporão	Negativa
6961	IT3	Itacaré 3	Principal	Negativa
6308	UR1	Uruçuca 1	Principal	Positiva
1791	UR2	Uruçuca 2	Principal	Positiva
9914	PS1	Porto Seguro 1	Principal	Positiva
9673	PS2	Porto Seguro 2	Temporão	Negativa
7551	UB1	Ubaitaba 1	Principal	Negativa
7513	MR1	Maraú 1	Principal	Negativa
6960	AL1	Aurelino Leal 1	Temporão	Negativa
6914	BL1	Belmonte 1	Principal	Positiva
2498	JG1	Jaguaquara 1	Temporão	Positiva
3092	FA1	Floresta Azul 1	Temporão	Negativa
9461	IB1	Ibicaraí 1	Principal	Positiva

Inicialmente, as amostras de cacau fino foram classificadas de acordo com o regulamento de uso da indicação de procedência da região sul da Bahia estabelecida pela

Associação de Cacau do Sul da Bahia, através dos membros do Conselho Regulador, visando o enquadramento da Indicação de Procedência - Região Sul da Bahia, segundo a Lei nº 9.279 de 14 de maio de 1996 – Artigo 177, que foi adotada no processo de Indicação Geográfica e que estabelecem os seguintes critérios:

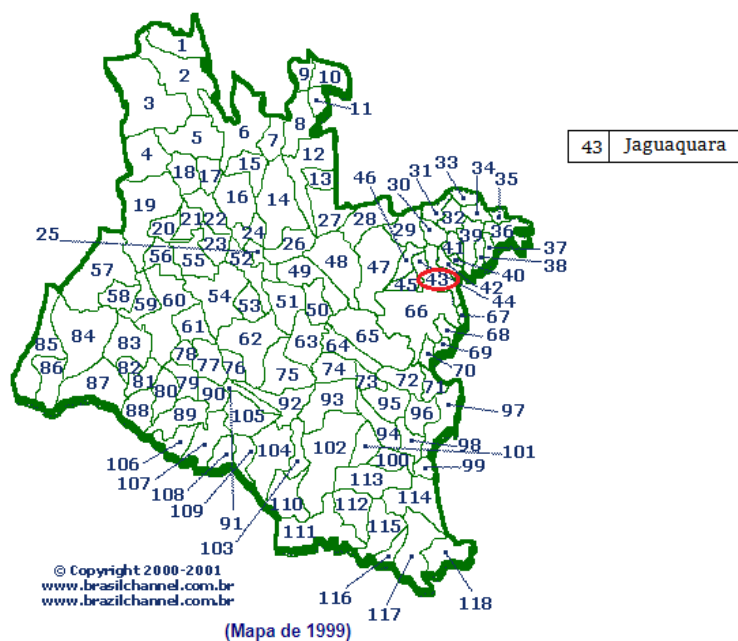
- Amostragem retirada de um mínimo de 10% do volume que possa contemplar 1quilograma de cacau;
- Média de 300 amêndoas;
- Não apresentar teor de umidade superior a 8%;
- Aroma natural livre de odores estranhos;
- Livre de matérias estranhas;
- Fermentação de no mínimo 65% (de amêndoas totalmente marrons);
- Não tenha máximo de 15% de sub-fermentadas, respeitando percentagem máxima de 1% para mofo interno, inseto, ardósia, germinadas e achatadas;

**Figura 16** - Localização de Municípios da Mesorregião Sul Baiana



*Fonte: Brasil Channel, (2001)*

**Figura 17 -** Localização de Município da Mesorregião Centro-Sul Baiana



*Fonte: Brasil Channel, (2001)*

## 4.2 Métodos

### Torrefação das amêndoas de cacau

As amêndoas foram torrefadas em estufa, seguindo o binômio tempo temperatura, 25 min. 120°C respectivamente (DE LEO Equipamentos laboratorial, Rio Grande do Sul). Em sequência, foram descascadas, e os *nibs* obtidos envasados sob o sistema de vácuo em embalagens plásticas e mantidos congelados (ROCHA, 2016).

### Preparo das amostras

Foram pesados e triturados 25 g de *nibs* em ultraprocessador (Polimport Comércio e Exportação LTDA, São Paulo), por 15 segundos na função iniciar. Em sequência passaram por peneira vibratória, de 28 *mesh*, por 15 s, em vibração máxima (Betel Indústria Metalúrgica LTDA, São Paulo). Da fração peneirada, foi coletada 2g de amostra em *vial*.

### Perfil de compostos voláteis nos *nibs* torrefados de cacau

#### Isolamento dos compostos voláteis

Foi utilizada uma fibra de 50/30  $\mu\text{m}$  revestida com fase tripla PDMS/CAR/DVB (Supelco Co., Bellefonte, PA, EUA). Essa foi devidamente condicionada antes do uso, segundo as recomendações do fabricante. Os voláteis foram extraídos sob as seguintes condições: foi adicionado 2 g da amostra em tubo *vial* para *headspace* (40mL), selou-se imediatamente com septos de silicone para que a composição dos compostos permanecesse inalterada. Os tubos foram mantidos em banho-maria a temperatura constante de 60°C. Tempo de equilíbrio de 20 minutos, a fibra foi exposta ao *Headspace* (HeadSpace, G-7000-HS) durante 40 minutos. Após a amostragem, foi realizada a dessorção da fibra no modo *splitless* durante 5 minutos, a temperatura de injeção de 250 °C (revestimento SPME com um diâmetro interno de 0.75 mm).

#### Condições cromatográficas CG-EM

As análises foram conduzidas em um sistema Perkin Elmer Instruments, Clarus 500, acoplado a um detector de massas (GC-MS). Foi utilizada uma coluna capilar Omegawax® 250 (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ). Com temperatura inicial de 50 °C por 1 min., aumentando 3°C  $\text{min}^{-1}$ , até atingir 240°C por 5 minutos. O gás de arraste utilizado foi o hélio, a um fluxo de 1mL  $\text{min}^{-1}$ . O detector de massas operou com energia de ionização 70eV, temperatura de interface de 230°C, temperatura do quadripolo de 150°C e temperatura de fonte dos íons 230°C.

#### Determinação do índice de retenção linear – IRL

Foi injetado 1  $\mu\text{L}$  de uma solução de hidrocarbonetos alifáticos ( $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ ) no GC-MS sob as mesmas condições descritas no item (2.2.3.2) e utilizada para calcular o índice de retenção linear (IRL) de cada composto presente na amostra. O IRL de cada componente foi calculado conforme a Equação 1 descrita por Zellner *et al.* (2008).

$$\text{IRL} = 100n + 100 \left( \frac{t_{\text{R}(x)} - t_{\text{R}(cn)}}{t_{\text{R}(cn+1)} - t_{\text{R}(cn)}} \right)$$

IRL = índice de retenção linear;

$n$  = número de carbonos;

$t_{\text{R}(cn)}$  = Tempo de retenção do  $n$ -alcano que antecede o analito;

$t_{\text{R}(x)}$  = Tempo de retenção que antecede o analito;

$t_{\text{R}(cn+1)}$  = Tempo de retenção que sucede o analito.

## Identificação dos compostos

Os compostos voláteis foram identificados de forma tentativa utilizando o programa *Data Analysis*, onde foi realizada a comparação dos espectros de massa da substância com os espectros da base de dados referência do *National Institute of Standards and Technology* (NIST), com nível de similaridade (NS) maior que 750 e com o seu IRL calculado para cada composto, auxiliada pela comparação dos IRL dos compostos nas colunas Omegawax® 250 com aqueles descritos na literatura para colunas de mesma polaridade.

## Condições cromatográficas CG-DIC

Para a obtenção das áreas dos picos dos compostos voláteis, sem a necessidade de cálculos dos fatores de correções para as respostas do detector de massas, as amostras foram injetadas também em um sistema Perkin Elmer Clarus 680, acoplado com um detector de ionização de chama (GC-DIC). Foi utilizada uma coluna capilar Omegawax® 250 (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ). Com temperatura inicial de 50°C por 1 min., aumentando 3°C min<sup>-1</sup>, até atingir até 240°C por 5 min. A temperatura de injeção foi 250°C, modo *splitless*. O gás hélio foi utilizado como gás de arraste a 1,0mL min<sup>-1</sup>. Para os gases de chama, utilizou-se 30mL min<sup>-1</sup> para o hidrogênio e a 300mL min<sup>-1</sup> para o ar sintético. As injeções foram realizadas em duplicatas.

## 4.3 Análise Estatística

As análises foram realizadas em duplicata (n=2). Para os dados experimentais foram utilizadas a análise de componentes principais (ACP) e a análise hierárquica de agrupamentos (AHA), ambas com suas pontuações obtidas através de uma análise de variância unilateral (ANOVA) e aplicação do teste de Tuckey com probabilidade de 5% ( $p < 0,05$ ) e nível de confiança de 95%, para analisar a diferença significativa entre as amostras, no programa estatístico *XLSTAT 2020* (MELO, 2018).

## 4.4 Análise Multivariada

A análise multivariada é uma técnica utilizada, quando se possui um grande número de variáveis distintas e as técnicas gráficas exploratórias não surtirão efeito para o entendimento dos dados. A Análise de Componentes Principais (ACP) é uma técnica multivariada que transforma os dados para a obtenção de um novo conjunto de variáveis, as componentes

principais, que se tratam de combinações lineares das variáveis originais, não correlacionadas e ordenadas de forma que as primeiras poucas componentes principais carregam a maior parte da variação de todas as variáveis originais (BAKKE; LEITE; SILVA, 2008). A ACP correlaciona as amostras em relação aos grupos químicos encontrados. Os vetores representaram as amostras e a aproximação destas em relação aos grupos químicos, observados nos mapas bidimensionais, o que permitiu a identificação das tendências. Espera-se que esse fator seja  $\geq 70\%$ , o qual foi obtido.

O Grupamento Hierárquico (AHA), é uma técnica de análise, que apresenta como o algoritmo funciona para agrupar as observações e, em seguida, os subgrupos das observações.

As dezenove amostras do presente estudo, foram selecionadas de um grupo de oitenta, as quais foram submetidas a análises sensoriais e se destacaram de forma positiva, com melhores notas as amostras Ibicaraí 1, Porto Seguro 1, Itacaré 1, Belmonte 1, Uruçuca 1, Ilhéus 1, Jaguaquara 1, Uruçuca 2 e Ilhéus 2, as demais dez amostras foram as que receberam as menores notas em relação as mesmas características analisadas (ALVES, 2020). Foi realizado um teste de aceitação, baseado na análise descritiva quantitativa da Checagem de Tudo o que Necessário- CATA (*Check-All-That-Apply*). Para descrever a relação existente entre as características dos tratamentos e os provadores no teste de aceitação, as amostras melhor pontuadas estão descritas em Tabela 1 como positivas e as piores notas, como negativas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Perfil de compostos voláteis

Foram identificados um total de 53 compostos químicos, sendo classificados como pirazinas (12), álcoois (5), fenóis (2) aldeídos (8), cetonas (4), ácidos (2), ésteres (10), nitrilas e piridinas (2), furanos, furanonas, piranos e pironas (6) e terpenos e terpenóides (2), com predominância das pirazinas, ácidos, ésteres e aldeídos.

*Ácidos.* Houve descrição do ácido acético em todas as amostras, e em maior percentual em Maraú1 (20,8%) e Ilhéus4 (18,71%), ambas colhidas na safra principal, com resultados aproximados aos encontrados por Moreira *et al.* (2018) em chocolates híbridos baianos, de 25-27%. O ácido acético é o principal ácido orgânico qualificado nos grãos de cacau, e por ser produzido durante os primeiros estágios da fermentação, como resultado do metabolismo do

açúcar por bactérias lácticas, o seu conteúdo nos grãos de cacau fermentado é superior quando comparado aos demais grupos de compostos voláteis (ROTTIERS *et al.*, 2019b). O ácido octanóico, visto em Ilhéus 2 e 4, Itacaré1, Uruçuca 1 e 2, Porto Seguro2, Belmonte1, Ubaitaba1, Maraú1 e Jaguaquara1, concede odores pungentes e desagradáveis (ROTTIERS *et al.*, 2019a; APROTOSOAIÉ; LUCA; MIRON, 2016).

A presença dominante do ácido acético também foi relatada por Tuentner *et al.* (2020) em líquores e chocolates do Equador e da África Ocidental, assim como Frauendorfer e Schieberle (2019) em exemplares de *nibs Forasteros* de Gana.

*Álcoois e Fenóis.* Os álcoois feniletílico e o linalol, são os mais importantes presentes nos *nibs* torrefados (RODRIGUEZ-CAMPOS *et al.*, 2012). O processo fermentativo converge parte dos álcoois presentes nos grãos de cacau em outros compostos orgânicos como ácidos láctico e acético, por conta do crescimento e atividade de bactérias lácticas e acéticas, (ASSI-CLAIR *et al.*, 2019) resultando em um valor de álcoois inferior quando comparado a outros grupos químicos. Além disso, eles podem resultar da degradação térmica dos aminoácidos (APROTOSOAIÉ; LUCA; MIRON, 2016).

Tal grupo químico proporciona um aroma frutado, verde e floral, desejável sua presença no cacau fino (RODRIGUEZ-CAMPOS *et al.*, 2012). O 2,3-butanediol, álcool benzílico e do álcool feniletílico, foram constatados de forma mais acentuada nas amostras Ilhéus 3 e Itacaré 1, ambas do período temporão.

Nesse estudo foram identificados: 2-pentanol, 3-metil-1-pentanol, 2,3-butanediol, álcool benzílico, álcool feniletílico, 2-metoxi-fenol e o fenol, os dois últimos intencionalmente pelo odor de fumaça formado durante a etapa de secagem ou armazenamento por contaminação de queima de madeira ou carvão, são indesejáveis nos grãos de cacau (RODRIGUEZ-CAMPOS *et al.*, 2012). A presença do fenol é pormenorizada em todas as amostras, em baixas concentrações, a menor em Ibicaraí1 (0,12%) e maior na Uruçuca2 (0,88%). O 2-pentanol está proeminente em Porto Seguro2, Ilhéus2 e Itacaré1, colhidas na safra temporão, e acarretaram aos *nibs* aroma de fermentado e de banana madura (ROTTIERS *et al.*, 2019a), o qual segundo Kowalska *et al.* (2020), já pode ser encontrado nos grãos de cacau a partir do primeiro dia de fermentação.

O aroma de manteiga de cacau (SCHWAN; WHEALS, 2004), alusivo ao 2,3-butanediol, muito apreciado nos produtos cacauzeiros de alta qualidade (APROTOSOAIÉ; LUCA; MIRON, 2016), apresenta-se em Ilhéus2 (1,59%) e Ilhéus3 (0,11%) (**Tabela2**) e semelhantes

foram relatados na literatura para o líquido de cacau *Criollo* (1,5%) e para as sementes cruas fermentadas do cacau (0,9%) (ASCRIZZI *et al.*, 2017).

*Aldeídos e Cetonas.* Dessa classe química, a etanona, 1(1H-pirrol-2-il), foi a cetona disposta dentre as amostras em maior concentração, e condiz aos aromas de doce e de baunilha (COUNET *et al.*, 2002; PINO *et al.*, 2005). As amostras Ilhéus 2, 3 e 5, Itacaré 1, 2 e 3, Uruçuca1, Porto Seguro 1 e 2, Belmonte1, Maraú1, Jaguaquara1 e Ibicaraí1 variaram de 2,44% a 3,91%, valores próximos aos mencionados por Calva Estrada *et al.* (2020) (3,01%) em amostras de chocolate *Criollo* da Região do Amazonas. Uma alta quantificação de aldeídos e cetonas é favorável à qualidade do cacau (RODRIGUEZ-CAMPOS *et al.*, 2012). As cetonas 3-penten-2-ona e a 2-heptanona, associadas aos odores de amanteigado e frutado (ROTTIERS *et al.*, 2019a), foram identificadas em percentuais  $\leq 0,6\%$ , equivalentes aos encontrados em estudos de *nibs* de cacau *Criollo* (0,6%) (ASCRIZZI *et al.*, 2017). A 2-heptanona também foi descrita nos exemplares de chocolate e de grãos fermentados brasileiros na Região da Bahia e do Amazonas (MOREIRA *et al.*, 2018; CALVA ESTRADA, 2020).

Aldeídos odor-ativos exibem notas doces, de chocolate como o 2-metilbutanal e o benzaldeído, ambos detectados em todas as amostras analisadas, com exceção deste na Aurelino Leal1. As taxas de benzaldeído tipificam em torno de 0,26- 0,69% neste estudo, valores afins são retratados por Visitin *et al.* (2020) em chocolates baianos (0,4-0,7%), e por Ascriczzi *et al.* (2017) em *nibs* de cacau *Criollo* (0,5%). O benzaldeído em concentrações mais acentuadas tem uma qualidade odorativa amarga, com percepção sensorial de pungente e amargor (BONVECHI, 2005). O 2-isopropil-5-metil-hex-2-enal, o cis-5-metil-2-isopropil-2-hexen-1-al, 5-metil-2-fenil-2-hexenal, a acetofenona e o 1H-pirrol- 2-carboxaldeído estão em todas as amostras, denotam notas de café torrado, cacau, florais e de nozes respectivamente (ASZYK *et al.*, 2018). No período de colheita da safra principal, é possível vincular os maiores percentuais quantitativos do 2-metil-butanal, em Uruçuca2 e Itacaré3 (6,75% e 3,95%), e também os menores valores do grupo das cetonas em Ilhéus1 e Ilhéus4 (2,30% e 1,26%).

*Nitrilas e Piridinas.* A benzonitrila, qualificada apenas nas amostras da safra temporão de Aurelino Leal1, Porto Seguro2 e Floresta Azul1, outorga notas odoríferas de amêndoas, com percepção sensorial de nozes. Associa-se a um odor desagradável característico nos alimentos de café torrado velho. A 2-metil-piridina, se associa a notas adstringentes semelhantes à avelã (BONVECHI, 2005; DE MARIA; MOREIRA; TRUGO, 1999).



*Ésteres.* Os ésteres nas amostras de *nibs* (4,61- 14,3%) foram análogos ao citado por Moreira *et al.* (2018) para os grãos baianos fermentados de cacau (5-15%), exceto as amostras Ubaitaba1, Jaguaquara1, Ibicaraí1 e Aurelino Leal1 que quantificaram valores em torno de 2,36- 3,89%, próximos aos relatados por Calva Estrada *et al.* (2020) em chocolates do Equador (2,77%). São a segunda classe mais importante de voláteis, depois das pirazinas, e encarregados por notas frutadas e florais (APROTOSOAIE; LUCA; MIRON, 2016).

O 3-metil-1-butanal-acetato, identificado em todas as amostras, em exceção a Maraú1, e superior em Itacaré2 (3,51%), Ilhéus2 (2,86%) e Porto Seguro2 (1,29%), todas em período temporão, sugerem as notas de chocolate. Os ésteres etilacetato e a butirolactone foram qualificados na literatura assim como neste estudo, em amostras de grãos fermentados e chocolates híbridos baianos (MOREIRA *et al.*, 2018). O 2-pentanal, acetato e o 2,3-butanedial, diacetato tiveram seus maiores percentuais em períodos de temporão e safra principal, respectivamente.

*Furanos.* As amostras Porto Seguro2 (8,5%), Ilhéus 2 e 5 (5,51% e 4,87%), do período temporão, apresentam os seus índices superiores de furanos. A formação destes compostos pode estar associada ao processo de torrefação, através da reação de *Maillard* (FADEL *et al.*, 2006) e pela caramelização de açúcares (TUENTER *et al.*, 2020).

Das 19 amostras analisadas, 10 continham a presença do furaneol, também descrito em literatura como furanona de morango (aroma de caramelo), em especial na amostra Uruçuca2 (1,06%) (RODRIGUEZ-CAMPOS *et al.*, 2012). De acordo com os estudos confirmados pela EFSA (2017), furanos são compostos que apresentam riscos potenciais aos seres humanos em relação aos efeitos carcinogênicos e citogênicos. No entanto, essa classe química, é importante no desenvolvimento do aroma e sabor do cacau (APROTOSOAIE; LUCA; MIRON, 2016).

Em chocolates originários da Venezuela, México e Equador o 2-furanmetanol; 5-metil,2-furanmetanol e o furaneol (CALVA ESTRADA *et al.*, 2020), foram qualificados, assim como nesse estudo. O 2-furanmetanol apresentou seus maiores resultados durante a safra principal (Uruçuca1:1,21%, Belmonte1:0,74% e Ilhéus3:0,70%) e os menores no período temporão (Ilhéus2: 0,23% e Porto Seguro2: 0,22%), inversamente ao 5-metil,2-furanmetanol que teve seus valores mais acentuados durante a safra temporão (Porto Seguro2: 5,32%, Ilhéus 2 e 5: 3,45 e 3,41%).

No perfil volátil dos *nibs* de cacau do Sul da Bahia, foi visto, compostos como o maltol com *flavors* apreciáveis de nozes torradas. A presença de 4H-Piran-4-ona, 2,3-di-hidro-3,5-di-

hidroxi-6-metil confere aromas indesejáveis de queimado e assado ao cacau, identificado na maior parte das amostras (**Tabela 2**) (ROSTIER *et al.*, 2019c; BONVECHI, 2005).

**Tabela 4 -** Compostos voláteis tentativamente identificados (TI) no *headspace* das amostras de *nibs* torrefados por MS e pelo índice de retenção linear.

Compostos Químicos	IL					IT			UR		OS		BL	UB	MR	JG	IB	AL	FA	Aromas	IRL lit.	IRL cal.	
	1	2	3	4	5	1	2	3	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1					
ACIDO																							
1	Ácido acético	16,7	8,6	16,9	18,	10,5	12,	5,09	5,6	4,84	7,5	3,1	3,8	14,	2,6	20,4	18,	3,4	3,7	4,68	Vinagre,azedo <sup>1</sup>	1436	1464,
		4	3	7	37	6	90		4		3	5	8	85	3	8	13	5	9			41	
2	Ácido octanóico	0,00	0,4	0,00	0,3	0,00	0,2	0,00	0,0	0,45	0,1	0,0	0,3	0,1	0,1	0,31	0,1	0,0	0,0	0,00	Suor, gorduroso <sup>2</sup>	2030	2099,
			2		4		3		0		1	0	0	0	5		1	0	0			-	55
	Soma	16,7	9,0	16,9	18,	10,5	13,	5,09	5,6	5,29	7,6	3,1	4,1	14,	2,7	20,8	18,	3,4	3,7	4,68		2106	
		4	6	7	71	6	13		4		5	5	9	95	8	0	23	5	9				
ÁLCOOL																							
3	2-pentanol	0,00	0,5	0,00	0,2	0,10	0,4	0,19	0,1	0,15	0,0	0,0	0,6	0,0	0,2	0,13	0,2	0,3	0,0	0,16	Fermentado,banana Madura <sup>1</sup>	1105	1133,
			1		1		3		0		0	0	0	0	2		8	2	0			-	86
																						1138	
4	2,3-butanediol	0,00	1,5	0,11	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,00	Manteiga de cacau <sup>2</sup>	1542	
			9		0		0		0		0	0	0	0	0		0	0	0			-	1580
5	álcool benzílico	0,22	0,2	0,30	0,4	0,25	0,7	0,24	0,4	0,47	0,6	0,3	0,0	0,2	0,2	0,19	0,0	0,2	0,2	0,48	Doce, floral <sup>2</sup>	1877	1580,
			3		2		9		7		3	2	0	3	0		0	3	1			-	93
																						1886	
6	álcool feniletílico	3,96	5,6	5,05	4,4	4,06	3,1	3,95	4,4	4,63	4,4	2,6	0,0	1,8	2,8	2,73	3,8	3,2	2,1	4,50	Mel,flores <sup>2</sup>	1912	1881,
			3		9		2		2		0	4	0	0	0		0	7	2			-	47
																						1923	
7	1-penten-3-ol,metil	0,00	0,3	0,00	0,0	0,56	0,0	0,00	0,9	0,00	1,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,14	0,0	0,4	0,0	0,76		NE	1923,
			0		0		0		8		8	0	0	4	0		0	5	0				23
	Soma	4,18	8,2	5,46	5,1	4,97	4,3	4,38	5,9	5,25	6,1	2,9	0,6	2,1	3,2	3,19	4,0	4,2	2,3	5,90			
			5		1		3		8		1	6	0	7	2		8	8	3				

ALDEÍDO																							
8	butanal,2-metil	1,42	1,2	2,06	2,4	2,71	3,1	0,80	3,9	3,02	6,7	0,9	2,4	2,7	1,9	2,02	3,1	3,0	2,1	5,10	Chocolate <sup>2</sup>	864–	930,2
			7		7		4		5		5	7	8	2	4		1	9	3			936	6
9	2-isopropil-5-metilhex-2-enal	1,32	0,5	1,44	0,6	1,62	5,0	1,39	4,4	2,48	4,9	1,4	1,5	1,1	0,8	3,34	4,1	2,6	1,2	1,35	Café torrado <sup>3</sup>	1388	1388,25
			9		7		8		5		3	0	9	2	5		1	8	8				
10	cis-5-metil-2-isopropil-2-hexen-1-al	0,39	0,2	0,67	0,3	0,66	1,4	0,41	1,5	1,08	2,2	0,4	0,6	0,5	0,5	1,42	1,7	1,0	0,6	0,80	Café torrado <sup>3</sup>	NE	1391,98
			4		9		7		1		0	2	9	6	0		1	1	3				
11	Nonanal	0,00	0,0	0,00	0,1	0,13	0,2	0,00	0,0	0,25	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,14	0,0	0,0	0,0	0,24		1390	1400,15
			0		7		0		0		4	0	0	0	5		0	0	0			-	1400
12	Benzaldeído	0,51	0,6	0,49	0,5	0,52	0,5	0,30	0,6	0,40	0,2	0,6	0,2	0,3	0,0	0,26	0,2	0,3	0,0	0,41	Doce, amêndoa amarga, cereja <sup>1</sup>	1568	1569,22
			9		5		2		3		6	5	9	5	8		6	7	0				
13	Benzenoacetaldeído	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,4	0,00	0,0	0,00	2,5	0,0	0,8	0,8	0,0	0,51	0,6	0,5	0,0	2,26		1646	1673,84
			0		0		5		0		8	0	4	9	0		0	8	0			-	1650
14	1H-pirrole,2-carboxaldeído	0,13	0,0	0,41	0,1	0,30	1,4	0,28	0,6	0,40	0,0	0,1	0,0	0,3	0,0	0,54	0,3	0,3	0,2	0,00	Nozes <sup>1</sup>	2028	2030,43
			0		3		1		0		0	9	0	1	0		9	3	8			-	2030
15	5-metil-2-fenil-2-hexenal	0,31	0,5	0,73	0,4	0,72	0,7	0,52	1,0	0,81	0,2	0,5	0,8	0,2	0,3	0,59	0,7	0,6	0,3	0,74	Cacau <sup>2</sup>	2060	2068,86
			8		6		7		7		3	3	3	6	7		1	0	9			-	2083
	Soma	4,08	3,3	5,81	4,8	6,66	13,04	3,69	12,22	8,44	17,30	4,1	6,7	6,2	3,7	8,82	10,89	8,6	4,7	10,9			
			6		4		04		22		30	6	2	0	9		89	6	1	0			
CETONA																							
16	3-penten-2-one	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,2	0,00	0,4	0,0	0,3	0,0	0,2	0,00	0,0	0,0	0,1	0,26	Amanteigado,torrado,caramelo <sup>1</sup>	1055	1052,36
			0		0		0		2		7	0	5	0	4		0	0	7				
17	2-heptanona	0,28	0,0	0,00	0,0	0,15	0,0	0,46	0,2	0,61	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,1	0,12	Frutado, coco, queijo, floral <sup>1</sup>	1180	1181,23
			0		0		0		2		8	8	0	0	0		0	0	1			-	1184

18	Acetofenona	0,38	1,4	2,44	1,0	1,42	0,8	1,92	1,8	1,51	4,0	1,3	2,8	0,8	1,5	1,92	1,1	0,4	1,3	3,96	Floral <sup>1</sup>	1607	1674,	
			3		7		1		1		1	2	0	6	0		1	1	9			-	36	
																						1652		
19	etanona,1(1H-pirrol-2-il)	1,63	3,0	3,98	0,1	2,98	2,5	3,24	3,9	3,05	5,5	2,7	3,4	2,9	1,7	2,70	2,4	2,6	1,3	4,62	Doce, baunilha <sup>4,5</sup>	1970	1974,	
			9		9		8		1		4	6	9	4	3		4	9	8			-	19	
																						1980		
	Soma	2,30	4,5	6,43	1,2	4,55	3,3	5,62	6,1	5,18	10,	4,4	6,6	3,8	3,4	4,62	3,5	3,1	3,0	8,95				
			1		6		9		7		19	6	4	0	6		5	0	5					
	ÉSTER																							
20	Etilacetato	0,33	0,5	0,00	0,0	0,32	0,0	0,56	0,6	0,00	0,2	0,3	0,6	0,2	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,20	Abacaxi, frutas,	889–	901,5
			4		0		0		2		2	2	9	0	0		0	0	0			solvente <sup>1</sup>	920	8
21	2-pentanal,acetato	0,00	0,3	0,00	0,0	0,00	0,0	1,08	0,1	0,00	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,66		NE	930,4
			1		0		0		0		0	9	8	0	0		0	0	0					6
22	1-butanal,3-metil,acetato	0,57	2,8	0,79	1,0	0,80	0,5	3,51	0,5	0,56	0,5	1,2	1,2	0,6	0,2	0,00	0,7	0,5	0,1	0,70	Chocolate <sup>1</sup>	912–	936,7	
			6		2		6		3		2	1	9	3	3		7	7	8			936	5	
23	1,3-dioxepano,2-heptil	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,2	0,00	0,0	0,1	0,2	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,14	Frutas, banana <sup>1</sup>	NE	1111,
			0		0		0		2		0	1	2	0	0		0	0	0					88
24	2,3-butanodialdiacetato	1,33	0,0	0,00	0,0	2,38	0,0	2,23	2,6	3,40	4,8	1,6	2,4	3,1	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	3,12	Manteiga <sup>1</sup>	1532	1570,	
			0		0		0		8		6	8	5	9	0		0	0	0					1
25	lactonitrila,3-cloro,acetato	0,00	0,0	0,00	0,0	4,01	1,1	0,00	0,1	0,00	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	7,30	0,0	0,0	0,7	0,23		NE	1588,	
			0		0		2		8		0	0	9	0	0		0	0	1					29
26	Butirolactona	0,82	1,7	1,54	1,7	1,35	1,5	0,00	2,0	1,48	2,7	1,4	1,9	0,8	0,8	1,58	0,9	0,9	0,9	2,07	Creme, óleo, gordura <sup>1</sup>	1592	1673,	
			3		6		1		0		6	5	2	5	9		2	7	4			-	66	
																						1673		
27	ácido pentanóico,2-metil, éster metílico	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	3,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,42	0,0	0,0	0,4	0,00		NE	1718,	
			0		0		0		0		3	0	0	0	0		0	0	2					01

2	ácido	0,24	0,8	0,32	0,4	4,12	0,1	0,92	0,4	0,31	0,2	0,4	0,4	0,1	0,2	0,25	0,4	0,1	0,1	0,36		1776	1782,
8	benzoacético		6		2		5		0		2	3	1	9	1		3	3	0			-	09
	, éster etílico																					1784	
2	ácido acético,	2,51	3,3	2,91	2,9	0,00	1,2	6,00	2,2	2,62	1,7	5,6	2,8	1,5	1,2	1,03	1,7	0,8	0,0	2,08		1811	1810,
9	éster		7		6		7		7		4	5	6	2	5		6	6	0				43
	fenilmetílico																						
	Soma	5,81	9,6	5,55	6,1	12,9	4,6	14,3	8,9	8,38	13,	11,	10,	6,5	2,5	10,6	3,8	2,5	2,3	9,56			
			6		6	7	1	0	9		66	15	51	8	7	6	9	4	6				
	FURANO																						
3	2-	0,00	0,2	0,70	0,5	0,00	0,0	0,58	0,0	1,21	0,0	0,1	0,2	0,7	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,00	Café torrado <sup>6</sup>	1614	1685,
0	furanometanol		3		6		0		0		0	8	2	4	0		0	0	0			-	59
																						1686	
3	2-	2,33	3,4	0,00	0,0	3,41	0,0	0,00	0,2	0,00	0,0	0,0	5,3	0,0	0,0	0,15	0,0	0,0	0,0	0,00		1582	1729,
1	furanometanol,		5		0		0		0		0	0	2	0	0		0	0	0				58
	5-metil																						
3	Maltol	0,39	0,5	0,00	0,0	0,39	0,4	0,00	0,6	0,00	0,6	0,5	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,50	Nozes torradas <sup>2</sup>	1943	1951,
2			1		0		5		0		7	5	0	0	0		0	0	0			-	26
																						2012	
3	Furaneol	0,88	0,3	0,18	0,2	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	1,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,00	0,0	0,1	0,0	0,27	Frutas,morango,doce <sup>2</sup>	2016	2055,
3			9		3		0		0		6	0	5	0	7		0	1	8			-	05
																						2072	
3	1H-pirrole-2-	0,19	0,1	0,35	0,2	0,25	0,3	0,14	0,4	0,37	0,8	0,3	0,1	0,1	0,1	0,20	0,2	0,1	0,0	0,34	Café torrado <sup>7</sup>	1976	2073,
4	carboxaldeído,		4		8		8		2		8	5	8	7	1		6	6	9			-	68
	1-metil																					2076	
3	4H-piran-4-	0,00	0,8	1,47	0,0	0,81	0,4	0,98	0,4	0,49	1,9	0,0	2,2	0,8	1,3	2,17	1,2	1,6	0,8	1,16	Café torrado <sup>8</sup>	2266	2265,
5	ona,2,3-		0		0		1		3		8	0	2	1	3		0	0	7				79
	dihidro-3,5-																						
	dihidroxi-6-																						
	metil																						
	Soma	3,79	5,5	2,71	1,0	4,87	1,2	1,70	1,6	2,07	4,6	1,0	8,5	1,7	1,5	2,51	1,4	1,8	1,0	2,27			
			1		8		4		6		0	7	0	2	2		6	7	4				

NITRILA, PIRIDINA																							
3 6	Benzonitrila	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,1	0,44	Amêndoas <sup>2</sup>	1614	1613, 07	
3 7	2-etinilpiridina	0,00	0,4	0,00	0,0	0,89	2,3	0,00	0,4	0,77	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,38	0,1	0,0	0,0	0,44	Adstrigência, avelã <sup>6</sup>	NE	1693, 90
	Soma	0,00	0,4	0,00	0,0	0,89	2,3	0,00	0,4	0,77	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	0,38	0,1	0,0	0,1	0,88			
		4		0		8		3		0	0	9	0	0		2	0	0					
		4		0		8		3		0	0	8	0	0		2	0	3					
FENOL																							
3 8	fenol,2-metoxi	0,00	0,2	0,80	0,3	0,00	0,4	0,39	1,9	0,77	1,5	0,2	0,3	0,3	0,7	1,29	0,0	0,1	0,7	1,44	Fumaça <sup>2</sup>	1829	1857, - 38 1897 ,5
		3		5		4		6		6	4	6	2	5		0	7	9					
3 9	Fenol	0,33	0,2	0,25	0,3	0,23	0,4	0,21	0,5	0,34	0,8	0,5	0,3	0,1	0,1	0,20	0,2	0,1	0,2	0,50	Fumaça <sup>2</sup>	1965	2023, - 77 2024
		4		1		5		2		9	0	4	7	5		4	2	4					
	Soma	0,33	0,4	1,05	0,6	0,23	0,8	0,60	2,4	1,11	2,4	0,7	0,6	0,4	0,9	1,48	0,2	0,3	1,0	1,94			
		6		6		9		9		5	4	9	8	0		4	0	3					
PIRAZINA																							
4 0	pirazina, metil-	0,21	0,1	0,12	0,2	0,16	0,7	0,00	0,6	0,00	1,8	0,0	0,2	0,1	0,1	0,33	0,0	0,2	0,4	0,83	Amêndoas, amêndoas torradas, chocolate e cacau <sup>2</sup>	1225	1226, - 09 1252
		0		1		4		8		2	0	4	2	1		0	6	1					
4 1	pirazina,2,5- dimetil	0,11	5,7	0,53	4,3	2,82	0,3	0,00	0,4	0,00	0,0	0,3	5,2	4,0	2,1	2,49	2,2	3,1	0,0	2,50	Nozes torradas <sup>1</sup>	1316	1314, 26
		8		5		9		6		0	3	2	4	1		2	6	0					
4 2	pirazina,2,6- dimetil	1,00	0,2	0,46	0,4	0,66	1,2	0,00	2,0	2,01	3,1	0,3	1,2	0,4	0,5	1,19	0,0	0,5	0,0	1,99	Cacau, nozes, café, verde <sup>1</sup>	1319	1338, - 56 1338
		5		6		5		2		4	0	3	2	0		0	5	0					
4 3	pirazina,etil	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,4	0,00	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,39	0,0	0,1	0,7	0,00	Manteiga de amendoim, mofo, noz <sup>1</sup>	1333	1343, - 79 1344
		0		0		9		0		0	0	0	0	0		0	1	9					
4 4	pirazina,2,3- dimetil	0,79	0,2	0,30	0,2	0,29	0,7	0,35	1,4	1,10	1,3	0,3	1,5	0,1	0,4	0,86	0,8	0,0	0,5	1,27	Cacau, caramelo <sup>1</sup>	1353	1352, 70
		6		5		0		5		3	8	4	8	3		7	0	4					

4	pirazina, 2-etil-	0,60	0,4	0,31	0,2	0,48	0,6	0,76	0,2	2,72	1,4	0,0	0,3	0,1	0,4	0,00	0,5	0,2	0,3	0,75	Noz, torrado, batata	1385	1395,
5	6-metil		4		8		3		8		4	0	2	8	8		3	1	8		Noz, torrado, batata crua <sup>1</sup>	-	19
																						1395	1395
4	pirazina,trimeti	2,72	0,0	3,09	4,2	2,88	2,0	2,34	4,2	2,47	2,7	3,8	3,9	3,0	0,9	2,21	2,3	2,3	1,2	3,92	Cacau,nozes	1391	1407,
6	1		0		1		0		7		8	8	6	3	9		4	1	3		torradas,amendoim <sup>1</sup>	-	35
																						1413	1413
4	pirazina,2,6-	0,00	4,7	0,00	0,0	0,00	0,1	0,00	0,1	0,00	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,00		1444	1445,
7	dietil		7		0		1		9		3	0	0	0	0		0	0	0				87
4	pirazina,2-etil-	0,00	0,6	0,00	0,3	0,23	0,0	0,00	0,3	0,34	0,2	0,0	0,6	0,4	0,1	0,10	0,1	0,0	0,1	0,19	Terroso, indesejável <sup>9</sup>	1464	1464,
8	3,5-dimetil		9		2		0		7		4	0	7	3	2		1	0	6				30
4	pirazina,tetram	18,9	27,	12,7	20,	29,8	19,	11,2	14,	13,8	6,4	26,	19,	24,	4,1	6,12	11,	39,	10,	10,7	Chocolate,cacau,café <sup>1</sup>	1483	1484,
9	etil	0	6	8	59	5	31	9	08	2	3	36	07	70	3		73	89	77	8			35
5	pirazina,2,3-	0,00	0,0	0,00	0,0	0,34	0,0	0,00	0,3	0,00	0,3	0,0	0,1	0,0	0,0	0,00	0,0	0,1	0,0	0,17	Terroso, indesejável <sup>9</sup>	1494	1498,
0	dietil-5-metil		0		0		0		6		1	0	4	0	0		0	4	0				08
5	2,3,5-trimetil-	0,13	0,0	0,15	0,3	0,00	0,2	1,02	0,2	0,15	0,2	1,8	0,1	0,2	0,0	0,12	0,0	0,2	0,0	0,00		1519	1518,
1	6-etilpirazina		0		4		3		0		5	2	1	5	0		0	9	0				84
	Soma	24,4	39,	17,7	30,	37,7	25,	15,7	24,	22,6	17,	33,	32,	33,	8,8	13,8	17,	46,	14,	22,3			
		6	89	4	99	2	84	6	36	1	88	07	50	35	8	1	81	92	27	9			
	TERPENO																						
5	Ocimeno	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,1	0,28	0,0	0,00	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,00	0,6	0,1	0,1	0,00	Floral, herbácio <sup>1</sup>	1225	1226,
2			0		0		9		0		0	0	8	0	0		8	0	6			-	09
																						1252	1252
5	Linalol	3,05	1,7	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,5	0,19	0,3	1,1	0,0	0,2	0,1	0,26	1,5	0,0	0,1	0,15	Floral, rosa, doce <sup>1</sup>	1500	1571,
3			5		0		0		2		2	0	0	0	3		0	0	9			-	83
																						1570	1570
	Soma	3,05	1,7	0,00	0,0	0,00	0,1	0,28	0,5	0,19	0,3	1,1	0,2	0,2	0,1	0,26	2,1	0,1	0,3	0,15			
			5		0		9		2		2	0	8	0	3		8	0	6				

Áreas relativa dos picos, obtidas por GC-FID. Resultados apresentados como médias das duplicatas. IRL Lit.= índice de retenção linear da literatura. IRL Cal.=índice de retenção linear calculado. NE= não encontrado.

Letras minúsculas (a- m), dentro de uma linha, indicam diferenças significativas p(<0,05) entre cultivares seguindo a ANOVA.



---

Descrição dos odores segundo <sup>1</sup>ROTTIERS *et al.*, 2019; <sup>2</sup>APROTOSOAIE; LUCA; MIRON, 2016; <sup>3</sup>ASKYK, *et al.*, 2018; <sup>4</sup>PINO *et al.*, 2005; <sup>5</sup>COUNET *et al.*, 2002; <sup>6</sup>DE MARIA; MOREIRA; TRUGO, 1999; <sup>7</sup>LE MOS *et al.*, 2012; <sup>8</sup>FIGUEROU; VARGAS, 2016; <sup>9</sup>AFOAKWA, 2012.

---

*Pirazinas.* A tetrametil pirazina é o composto majoritário desse grupo químico, chegando a 39,89% em Ibicaraí<sup>1</sup>. Quantidades significativas de tetrametil pirazina são provavelmente um indicador de cacau da variedade *Criollo*, que traz ao cacau e seus derivados contribuições positivas de aroma e sabor (TRAN *et al.*, 2015).

A trimetilpirazina, ausente em Ilhéus<sup>2</sup>, foi o segundo maior composto do grupo das pirazinas, em percentuais de 0,99- 4,27%, conferindo aos *nibs* notas de cacau, nozes torradas e de amendoim, intensificando o aroma de chocolate (ROSTTIERS *et al.*, 2019a). Estudos com chocolates do Amazonas, Venezuela, México e Equador apresentaram resultados percentuais próximos aos encontrados nesta pesquisa (1,82- 4,98%) (CALVA ESTRADA *et al.*, 2020).

Pesquisas realizadas em licores de cacau em Gana por Hinneh *et al.* (2019) e no Equador por Rosttters *et al.* (2019a), nos chocolates da Costa do Marfim por Assi-Clair *et al.* (2019), e nos *nibs* de *Criollo* por Ascrizzi *et al.* (2017), identificaram a predominância da tetrametilpirazina em relação as demais pirazinas. Outros exemplos de pirazinas narradas nas amostras foram a metil-pirazina; 2,5-dimetil-pirazina; 2,6-dimetil-pirazina; 2,3-dimetil-pirazina e 2-etil-6-metil-pirazina, onde todas contribuíram com aromas apreciáveis de amêndoas, amêndoas torradas, chocolate e cacau. A 2-etil,2,5-dimetil-pirazina e a 2,3-dietil-5-metil-pirazina conferem aromas indesejáveis de terroso e assado (AFOAKWA, 2012) notam-se em Ilhéus<sup>5</sup>, Itacaré<sup>3</sup>, Uruçuca<sup>2</sup>, Porto Seguro<sup>2</sup>, Ibicaraí<sup>1</sup> e Floresta Azul<sup>1</sup>, em índices inferiores a 0,7%. Essas pirazinas também foram reconhecidas em pesquisas realizadas por Frauendorfer e Schieberle (2019) em grãos torrados de cacau de Gana.

*Terpenos.* No período temporão, foi possível identificar as maiores concentrações de ocimeno: Jaguaquara<sup>1</sup> (0,68%), Itacaré<sup>2</sup> (0,28%), Porto Seguro<sup>2</sup> (0,28%), Itacaré<sup>1</sup> (0,19%) e Aurelino Leal<sup>1</sup> (0,16%) (**Tabela 2**). O linalol e o ocimeno estão relacionados a notas florais e com potencial de cacau fino. Segundo a literatura, o linalol e o ocimeno, foram apercebidos em polpa de cacau e em maior quantidade na polpa do que nos cotilédones (KADOW, *et al.*, 2013; PINO; CEBALLOS; QUIJANO, 2010).

## 5.2 Aromas-chave e marcadores tecnológicos

Catorze compostos nas amostras, foram identificados como marcadores de aromas-chave e marcadores tecnológicos, que segundo o estudo de Magagna *et al.* (2017), ajudam a

determinar as propriedades aromáticas e a qualidade do cacau. Entre as 19 amostras de *nibs* analisadas, foram constatados 5 aromas-chave: ácido acético; álcool feniletílico; 3-metil-1-butanal; e pirazinas trimetil e a 2-etil-3,5- dimetil. Os marcadores tecnológicos foram: 2,3-butanediol; 2-furan metanol; e as pirazinas metil; 2,5-dimetil; 2,6-dimetil; etil; 2,3-dimetil; 2-etil,6-metil e a tetrametil.

O grupo das pirazinas tiveram o maior número de marcadores reconhecidos, e de percentuais em todas as amostras (chegando a 46,2% em Ibicaraí<sup>1</sup>), com exceção da Maraú<sup>1</sup> e Jaguaquara<sup>1</sup>, em que o grupo dos ácidos foi mais acentuado. A predominância das pirazinas em *nibs* de cacau *Criollo* foi mencionada similarmente por Ascrizzi *et al.* (2017). No entanto, resultados diferentes para as amostras de chocolates de cacau híbridos da Bahia, Brasil, onde Visitin *et al.* (2017) não detectaram a presença de pirazinas em suas amostras e Moreira *et al.* (2018) identificaram valores baixos (<<10%). As pirazinas podem ser influenciadas por diversos parâmetros, como o tipo e o tempo de fermentação, as condições climáticas, a maturação e armazenamento do grão, o tipo de cacau e as variações percentuais de polpa/ grão. Ademais, o processamento do chocolate pode influenciar no seu desenvolvimento (MOREIRA *et al.*, 2018).

Com aspectos negativos, o ácido acético, visto em todas as amostras, é considerado um índice sério de uma qualidade aromática defeituosa das amêndoas de cacau (ASSI-CLAIR *et al.*, 2019). Quanto aos resultados em Maraú<sup>1</sup> o percentual de (20,48%), é semelhante ao relatado por Calva Estrada *et al.* (2020) em amostras de chocolate do Amazonas (22,4%).

O álcool fenético é bastante ativo em odor nos licores de cacau e nos chocolates, caracterizado com suas notas típicas de mel e flores (TUENTER *et al.*, 2020) e com resultados em todas as amostras de *nibs*. Estes também estão nas amostras de grãos fermentados da Bahia de Moreira *et al.* (2018). Apenas nas amostras Ilhéus 2 e 3 foi possível a identificação do marcador 2,3-butanediol.

O marcador tecnológico 2-furan metanol, com aroma de queimado, é visto em Ilhéus 2, 3 e 4, Itacaré<sup>2</sup>, Uruçuca<sup>1</sup>, Porto Seguro 1 e 2 e Belmonte<sup>1</sup>, e também em chocolates da Venezuela segundo Calva Estrada *et al.* (2020). Em todos os resultados, salvo Maraú<sup>1</sup>, foi identificado o aroma-chave 3-metil, butanal (aroma maltado).

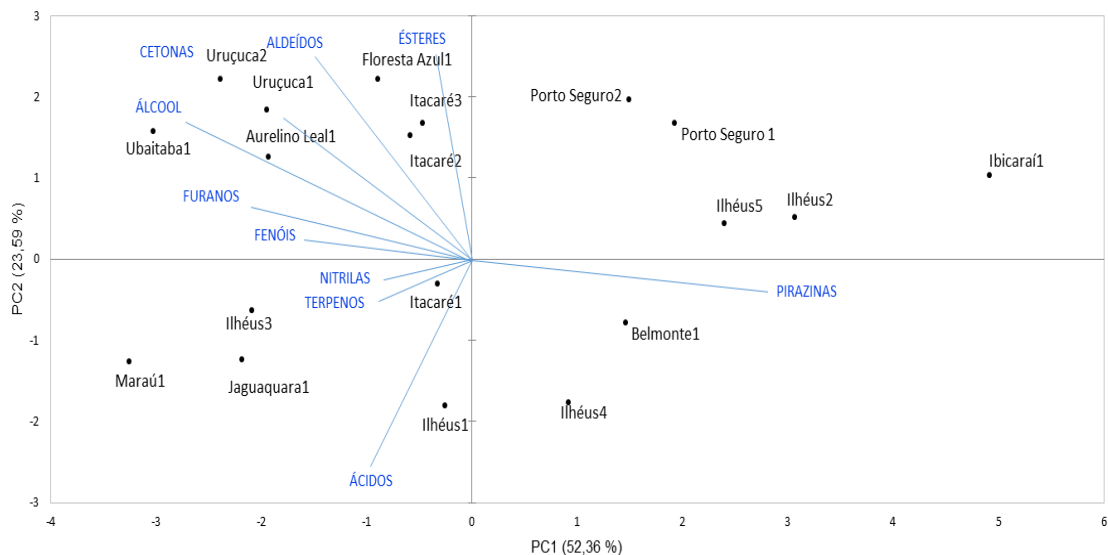
Sendo assim, as amostras dos *nibs* baianos deste estudo, apresentam em sua composição volátil marcadores essenciais desejáveis, como as pirazinas e o álcool feniletílico, compostos

voláteis presentes em cacau finos. Evidenciando seu potencial para a produção de chocolates finos.

### 5.3 Análise de Componentes Principais (ACP) e de Grupamento Hierárquico (AHA)

A Análise de Componentes Principais- ACP (**Figura 18**) foi realizada a fim de correlacionar os compostos voláteis com as suas localidades de origem. Os dados dos compostos voláteis foram plotados com base na aplicação de variância nas porcentagens relativas de compostos químicos calculados a partir do teor total de voláteis nos cromatogramas.

**Figura 18** - Escore e carga fatorial da Análise de Componentes Principais dos compostos voláteis em *nibs* de cacau torrefado



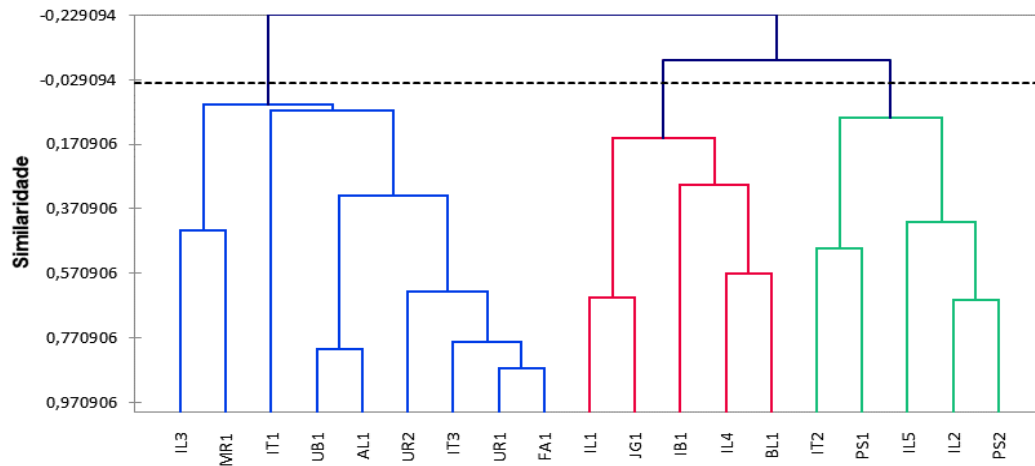
Os resultados de escores dos primeiros componentes principais, CP1 e CP2 (**Figura 18**) explicaram respectivamente 52,36% e 23,59% e demonstraram a variância armazenada em cada componente principal expressa pelos autovalores da matriz padronizada. Os dois primeiros fatores são responsáveis por 75,95% de variabilidade. Através da ACP foi verificado que o grupo das pirazinas é o predominante perante os demais, e sua presença é inversa a de grupos como os ácidos. As pirazinas estão correlacionadas positivamente com as amostras Porto Seguro 1 e 2, Ilhéus 2, 4 e 5, a Ibicaraí1 e Belmonte1. As amostras referentes as localizações de Itacaré1, Jaguaquara1, Ilhéus 1 e 3 e Maraú1, se encontram no terceiro quadrante, e estão relacionadas de forma negativa ao grupo químico dos ácidos, terpenos e das nitrilas,

notoriamente ao ácido acético em Maraú1. Este ácido carboxílico, conota aromas de vinagre e fermentado, indesejável a sua presença (APROTOSOAIE; LUCA; MIRON, 2016).

Os demais grupos químicos: aldeídos, fenóis, ésteres, cetonas, furanos e álcoois, agruparam-se no segundo quadrante e se concatenam negativamente as amostras Aurelino Leal1, Ubaitaba1, Uruçuca 1 e 2, Itacaré 2 e 3 e a Floresta Azul1.

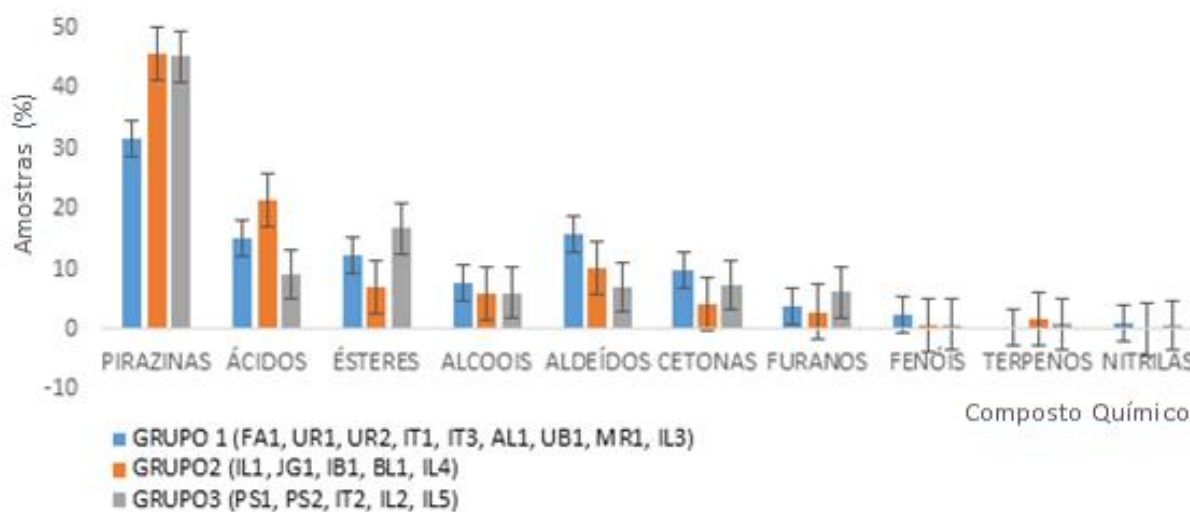
A análise hierárquica baseia-se nas características afins das amostras, através da construção de um dendograma (**Figura 19**). Três grupos distintos foram formados. O primeiro possuía nove amostras, todas localizadas na Microrregião Ilhéus-Itabuna, com exceção de Maraú1, que se encontra na Microrregião de Valença. Grupo este, caracterizado por: altos índices de aldeídos, cetonas e fenóis (**Figura 20**). Ademais, o álcool, apreciado em cacau fino, é majoritário nesse primeiro grupo (**Figura 20**). Das nove amostras, seis foram colhidas na safra principal e as demais no temporão.

**Figura 19** - Análise de agrupamento hierárquico das amostras de *nibs* de cacau torrefados quanto ao perfil de compostos voláteis.



No segundo grupo, se correlacionaram as amostras Ilhéus1 e 4, colhidas na safra principal, com os maiores percentuais de ácidos (**Figura 20**), em especial o ácido acético. Entretanto, houve a identificação mais acentuada dos terpenos: linalol e ocimeno (**Figura 20**), substâncias normalmente encontradas em cacau de alta qualidade. A presença de ácidos em produtos de cacau está associada a sensações desfavoráveis ao olfato e ao paladar. Em relação a localidade de origem, os municípios pertencem a diferentes microrregiões, Jaguaquara da Microrregião de Jequié e os demais Ilhéus, Itacaré e Belmonte da Microrregião de Ilhéus-Itabuna.

**Figura 20** - Gráfico de barras dos três grupos formados pelas similaridades dos nibs de cacau torrefado.

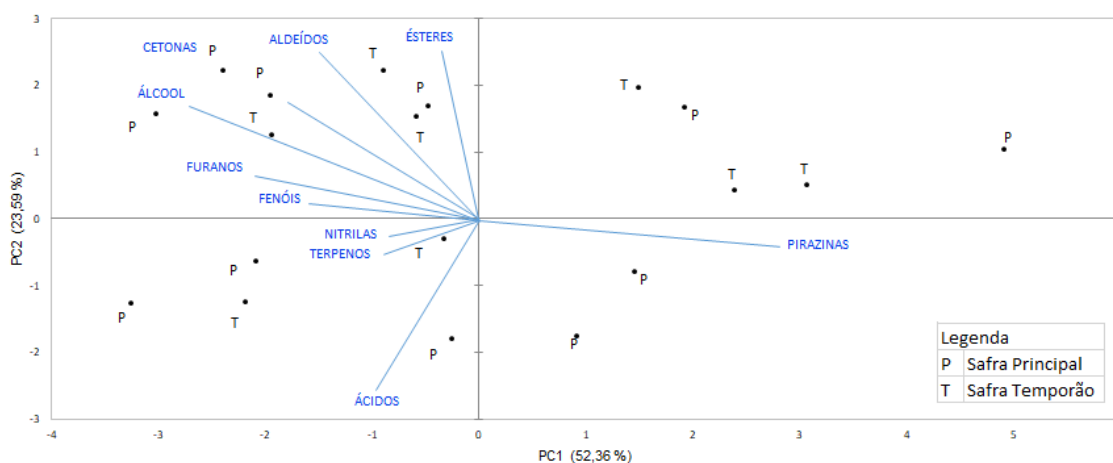


As amostras Ilhéus 2 e 5 localizam-se no terceiro grupo e foram similares em relação ao período de colheita do temporão, e pela concentração majoritária de pirazinas, ésteres e furanos (**Figura 20**). Porto Seguro 1 e 2, no mesmo grupo indicam equivalência entre a safra principal e a temporão.

As amostras que constituíram os grupos 1 e 2 são em sua maioria colhidas na safra principal e do grupo 3 no temporão, indiciando uma relação de maior presença de ésteres e furanos no período de colheita do temporão e dos demais compostos químicos no período da safra principal (**Figura 21**). A presença de pirazinas, componente majoritário, foi descrita, segundo este estudo, em altos índices independente do período de colheita. Itacaré 1 e 3 localizam-se no grupo 1, ainda que, apresentando período de colheita distinto, enquanto a Itacaré2 no período de temporão não se agrupa a Itacaré1.

O grupo dos ácidos, assim como os aldeídos, cetonas e terpenos apresentam maiores concentrações no período de safra principal, enquanto os álcoois, ésteres e furanos na safra temporão (**Figura 21**).

**Figura 21** - Escore e carga fatorial da Análise de Componentes Principais dos compostos voláteis em *nibs* nos distintos períodos de colheita.



Diversas condições como clima, solo, colheita, fermentação e variáveis de secagem afetam a qualidade do cacau, podendo ser esse o fator o responsável pelas amostras apresentarem uma similaridade cerceada (ACIERNO *et al.*, 2016).

## 6 CONCLUSÃO

O perfil volátil dos *nibs* do sul da Bahia, foi caracterizado por dez grupos químicos: pirazinas, álcoois, fenóis, aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres, nitrilas e piridinas, furanos e os terpenos. O álcool feniletílico foi identificado em todas as amostras, um aroma-chave importante, perceptível e apreciado, com a maior concentração na classe dos álcoois. Ácido acético, outro aroma-chave, dominou no grupo de ácidos, detectado em todas as amostras testadas e seu maior conteúdo foi descrito em Maraú 1. A classe química predominante de forma geral nas amostras foram as pirazinas, seguidas dos ácidos e dos ésteres.

O estudo mostrou que houve relação de similaridade entre as amostras quanto aos parâmetros de localização geográfica, evidenciando a busca pelo selo de Denominação de Origem ser concisa. As amostras referentes aos municípios de Ilhéus, Porto Seguro e Uruçuca demonstraram tal comportamento se agregando por região no dendograma apresentado. O parâmetro de período de colheita, safra principal e temporão, também afetou diretamente a composição volátil das amostras, o período temporão foi marcado pela presença mais acentuada de ésteres e pirazinas, e menores de ácidos, o que proporcionaria um chocolate de boa qualidade, já a safra principal apesar de também ser identificada por um percentual dominante

de pirazinas, os ácidos foram percebidos de forma superior quando comparada a colheita do período temporão.

O perfil volátil das amostras é marcado por uma alta concentração de pirazinas, com destaque a tetrametil pirazina, parâmetro semelhante ao do cacau de alta qualidade, da variedade *Criollo*. Parâmetros externos tais como tempo de fermentação, secagem e torrefação foram semelhantes para todas as amostras, demonstrando que as localizações geográficas, assim como o período de plantio e colheita, interferem diretamente na qualidade do produto final.



## REFERÊNCIAS

- ACIERNO, V.; YENER, S.; ALEWIJN, M.; BIASIOLI, F.; VAN RUTH, S. Factors contributing to the variation in the volatile composition of chocolate: Botanical and geographical origins of the cocoa beans, and brand-related formulation and processing. **Food Research International**, v. 84, p. 86-95, 2016.
- ACULEY, P. C.; SNITKJAER, P.; OWUSU, M.; BASSOMPIERE, M.; TAKRAMA, J.; NORGAARD, L.; PETERSEN, M. A.; NIELSEN, D. S. Ghanaian cocoa bean fermentation characterized by spectroscopic and chromatographic methods and chemometrics. **Journal Food Science**, v. 75, p. 300-307, 2010.
- AFOAKWA, E. O.; PETERSON, A.; FOWLER, M.; RYAN, A. Flavor formation and character in cocoa and chocolate: a critical review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 48, p. 840–57, 2008.
- AFOAKWA, E. O.; QUÃO, J.; BUDU, A. S.; TAKRAMA, J.; SAALIA, F. K. Effect of pulp preconditioning on acidification, proteolysis, sugars and free fatty acids concentration during fermentation of cocoa (*Theobroma cacao*) beans, **Journal International of Food Sciences and Nutrition**, v. 62, 2011.
- AFOAKWA, E.O.; QUAO, J.; TAKRAMA, J.; BUDU, A. S.; SAALIA, F. K. Chemical composition and physical quality characteristics of Ghanaian cocoa beans as affected by pulp pre-conditioning and fermentation. **Journal Food Science and Technology**, v. 50, p. 1097–1105, 2013.
- AHNERT, D.; FERREIRA, A.C R. Melhoramento Genético e Variedades do Sul da Bahia. In: Mello DLN, Gross E, editors. **Guia de Manejo do Agroecossistema Cacau Cabruca**. Instituto Cabruca, p. 24–27, 2013.
- AIKPOKPODION, P.O; MOTAMAYOR, J.C.; ADETIMIRIN, V.O.; ADU-AMPOMAH, Y.; INGELBRECHT, I.; ESKES, A.B. et al. Genetic diversity assessment of sub-samples of cacao, *Theobroma cacao* L. collections in West Africa using simple sequence repeats marker. **Tree Genet Genomes**, v. 5, p. 699–711, 2009.
- ALVES, J. de C. Caracterização sensorial do cacau do Sul da Bahia: um foco na produção de cacau fino, 2020. **Dissertação de Mestrado** (Ciência de Alimentos) Faculdade de farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2020.
- AMORES, F.; BUTLER, D.; RAMOS, G.; SUKHA, D.; ESPIN, S.; GOMEZ, A.; ZAMBRANO, A.; HOLLYWOOD, N.; VAN LOO, R.; SEGUINE, E. Project to determine the physical, chemical and organoleptic parameters to differentiate between fine and bulk cocoa. Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias (INIAP), Quito, Ecuador- **Supervisory The International Cocoa Organization (ICCO)**, 2007. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/aa10/0a3d68d2aecee5164b54a519498bb83932d9.pdf>> Acesso em: maio 2020.
- APROTOSOAIE, A. C.; LUCA, S. V.; MIRON, A. Flavor Chemistry of Cocoa and Cocoa Products—An Overview, **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, p. 73-91, 2016.

BAKKE, H. A.; LEITE, A. S. de M.; SILVA, L. B. da. Estatística Multivariada: aplicação da análise fatorial na engenharia de produção, **Revista Gestão Industrial**, / v. 04, n. 04: p. 01-14, 2008.

BAREL, M. De la cabosse au tablete. Montpellier: Cirad, 2006. **Conférence prononcée dans le cadre de l'exposition** "Le chocolat, remède à tous les maux", 2006.

BAREL, M. Du cacao au chocolat: l'épopée d'une gourmandise, Français: **Quae**, p. 144, 2009.

BAREL, M. Le commerce du cacao dans le Monde. **Chocolat et Confiserie Magazine**, n° 410, Paris, sept-oct 2005.

BATALHA, P. G. Caracterização do cacau catongo de São Tomé e Príncipe. 2009. Lisboa. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos – Tecnologia de Produtos vegetais)** Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior de Agronomia.

BECHARA, E. Reflexões sobre a não incidência do regime de uso consolidado da Área de Preservação Permanente (APP) no Bioma Mata Atlântica, **Fundação SOS Mata Atlântica**, maio 2020. Disponível em: <<https://www.sosma.org.br/artigos/reflexoes-sobre-a-nao-incidencia-do-regime-de-uso-consolidado-da-area-de-preservacao-permanente-app-no-bioma-mata-atlantica/>> Acesso em: 2020

BENAERT, H.; BLONDEEL, I.; ALLEGAERT, L.; LOHMUELLER, T. Industrial Treatment of Cocoa in Chocolate Production: Health Implications. In: Conti A., Paoletti R., Poli A., Visioli F. (eds) **Chocolate and Health**. Springer, Milano, p. 17- 31, 2012.

BORDAJANDI, L. R.; RAMOS, L.; GONZÁLEZ, M.J. Chiral comprehensive two-dimensional gas chromatography with electron-capture detection applied to the analysis of chiral polychlorinated biphenyls in food samples, **Journal Chromatography A**, v. 1078, p. 128–135, 2005.

BRANCO, S. M. DE J.; DA SILVA, D. V.; LOPES, U. V.; CORRÊA, R. X., Characterization of the Sexual Self- and Cross-Compatibility in Genotypes of Cacao, **American Journal of Plant Sciences**, v. 9, p. 1794-1806, 2018.

BRASIL (2008). MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO-MAPA. **Instrução normativa número 38 de 23 de junho de 2008**. Regulamento técnico da amêndoa de cacau. Brasília, DF.

BRASIL (2019). MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, ABASTECIMENTO E PECUÁRIA-MAPA. **Proposta brasileira à ICCO: País produtor e exportador de cacau fino ou de aroma, Anexo C do Acordo Internacional do Cacau, 2010**, 2019 a. Disponível em: <[file:///D:/Disserta%C3%A7%C3%A3o/App\\_46RO\\_Cacau\\_ICCO.pdf](file:///D:/Disserta%C3%A7%C3%A3o/App_46RO_Cacau_ICCO.pdf)> Acesso em: maio 2020.

BRASIL (2019). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), **Cacau no Brasil: Brasil quer ganhar posições na produção mundial de cacau e chocolate**, 2019 b. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/brasil-quer-retomar-protagonismo-no-cenario-global-de-cacau-e-chocolate>> Acesso em: 2020.

BRYANT, R. J.; MCCLUNG, A. M. Volatile profiles of aromatic and non-aromatic rice cultivars using SPME/GC–MS. **Food Chemistry**, v.124, p. 501-513, 2011.

CALIGIANE, A.; PALLA, L.; ACQUOTTI, D.; MARSEGLIA, A.; PALLA, G. Application of <sup>1</sup>H NMR for the characterisation of cocoa beans of different geographical origins and fermentation levels, **Food Chemistry**, v. 157, p. 94-99, 15 August 2014.

CAMBRAI, A.; MARCIC, C.; MORVILLE, S.; SAE HOUEP, P.; BINDLER, F.; MARCHIONI, E. Differentiation of Chocolates According to the Cocoa's Geographical Origin Using Chemometrics, **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 58, n. 3, p. 1478–1483, 2010.

CENTRO DE PREVISÃO DE TEMPO E ESTUDOS CLIMÁTICOS- CPTEC, **Bancos de Dados Meteorológicos**, 2019. Disponível em: <<http://bancodedados.cptec.inpe.br/>> Acesso em: dezembro 2019.

CHIAPETTI, J. O uso corporativo do território brasileiro e o processo de formação de um espaço derivado: transformações e permanências na Região Cacaueira da Bahia. 2009. Tese (**Doutorado**)– Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2009.

COMISSÃO EXECUTIVA DO PLANO DA LAVOURA CACAUEIRA- CEPLAC, **Cacau história e inovação**, 2016. Disponível em: [http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:43XF8SF9sXwJ:www.ceplac.gov.br/radar/radar\\_cacau.htm+&cd=10&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br](http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:43XF8SF9sXwJ:www.ceplac.gov.br/radar/radar_cacau.htm+&cd=10&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br)> Acesso em: 2019.

COUNET, C.; CALLEMIEN, D.; OUWERX, C.; COLLIN, S. Use of gas chromatography-olfactometry to identify key odorant compounds in dark chocolate. Comparison of sample before and after conching. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 2385-2391, 2002.

CROS, E.; JEANJEAN, N. Cocoa quality: Effect of fermentation and drying, **Cocoa**, v. 2, p. 25-27, 1995.

DI MATTIA, C. D.; MARTUSCELLI, M.; SACCHETTI, BEHEYDT, G.; MASTROCOLA, D.; PITTIA, P. Effect of different conching processes on procyanidins content and antioxidant properties of chocolate, **Food Research International**, v. 63, p. 367- 372, 2014.

D'SOUZA, R. N.; GRIMBS, A.; GRIMBS, S.; BEHRENDTS, B.; CORNO, M.; ULLRICH, M. S.; KUHNERT, N. Degradation of cocoa proteins into oligopeptides during spontaneous fermentation of cocoa beans, **Food Research International**, v. 109, p. 506-516, 2018.

DUJON, B. A.; LOUIS, E. J. Genome Diversity and Evolution in the Budding Yeasts (*Saccharomycotina*), **Genetics**, 206, n. 2, p. 717–750, 2017.

EFRAIM, P. Estudo para minimizar as perdas de flavonóides durante a fermentação de sementes de cacau para produção de chocolate, 2004, 126F. **Dissertação (Mestre Em Tecnologia de Alimentos)** - Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, SP, 2004.

EFRAIM, P.; TUCCI, M. L.; GARCÍA, N. H. P.; HADDAD, R.; EBERLIN, M. Teores de compostos fenólicos de sementes de cacaueiro de diferentes genótipos. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 9, n. 4, p. 229-236, 2006.

EFRAIM, P.; PIRES, J.; GARCIA, A. DE; GRIMALDI, R.; LUCCAS, V.; PEZOA-GARCIA, N. Characteristics of cocoa butter and chocolates obtained from cocoa varieties grown in Bahia, Brazil. **European Food Research and Technology**, v. 237, n. 3, p. 419-428, 2013.

ESTIVAL, K. G. S.; LAGINESTRA, A. M. A construção dos mercados de cacau no Brasil, **XI Congresso Nacional de Excelência em Gestão**, 2015. Disponível em: <[http://www.inovarse.org/sites/default/files/T\\_15\\_144\\_9.pdf](http://www.inovarse.org/sites/default/files/T_15_144_9.pdf)> Acesso em: 2020.

ETENE (Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste), **Caderno Setorial Etene**, Ano 6, n. 149, janeiro, 2021. Disponível em: <[https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/650/3/2021\\_CDS\\_149.pdf](https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/650/3/2021_CDS_149.pdf)> Acesso em: maio de 2022.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS- FAOSTAT. **Data Production and Trade**. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/>. Acesso em: 31 dez. 2020.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS- FAO, **Production quantities of Cocoa, beans by country**, 2011. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>> Acesso em: 2020

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS– FAO. **Suite of Food Security Indicators (Food Security)**. Report 2013, 2013. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#search/produced%20in%20cacao%20beans%202012>> Acesso em: abril 2020

FERRÃO, J.E.M. Fruticultura tropical: espécies com frutos comestíveis. Lisboa: **Instituto de Investigação Científica Tropical**, v.3, p. 652, 2001.

FERREIRA, A. C. R. Guia da indicação Geográfica Sul da Bahia / org. Adriana Cristina Reis Ferreira, Cristiano de Souza Sant'Ana. - Editora: **PTCSB**, Ilhéus-BA; 2017.

FRAUENDORFER, F.; SCHIEBERLE, P. Changes in key aroma compounds of Criollo cocoa beans during roasting. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 10244-10251, 2008.

GARCÍA-ALAMILLA, P.; SALGADO-CERVANTES, M. A.; BAREL, M.; BERTHOMIEU, G.; RODRÍGUEZ-JIMENES, G. C.; GARCÍA-ALVARADO, M. A. Moisture, acidity and temperature evolution during cacao drying, **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 4, p. 1159-1165, April 2007.

GIACOMETTI, J.; JOLIĆ, S. M.; JOSIĆ, D. Processing and Impact on Active Components in Food, Edition: First Edition, Chapter: 73. Cocoa Processing and Impact on Composition, Section 8 Beverages, Publisher: **Academic Press**, Editors: Victor R. Preedy, p.605-612, 2015.

GOMES, A. da S.; PIRES, M. de M. Cacaucultura: estrutura produtiva, mercados e perspectivas, Ilhéus, BA: **Editus**, p. 272, 2015.

HO, V. T. T.; ZHAO, J.; FLEET, G. Yeasts are essential for cocoa bean fermentation. **International Journal Food Microbiology**, v. 174, p. 72- 84, 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA- IBGE, **Divisão do Brasil em Mesorregiões e Microrregiões Geográficas**, 1990. Disponível em: <[https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/monografias/GEBIS%20-%20RJ/DRB/Divisao%20regional\\_v01.pdf](https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/monografias/GEBIS%20-%20RJ/DRB/Divisao%20regional_v01.pdf)> Acesso: março, 2020

INTERNATIONAL COCOA ORGANIZATION- ICCO. **Quarterly Bulletin of Cocoa Statistics**, v. 45, n. 1, 2019. Disponível em: [http://www.icco.org/about-us/international-cocoa-agreements/cat\\_view/30-related-documents/46-statistics-production.html](http://www.icco.org/about-us/international-cocoa-agreements/cat_view/30-related-documents/46-statistics-production.html). Acesso em: 16 jun 2019.

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL- **INPI**. Disponível em: <http://www.inpi.gov.br/menu-servicos/indicacao-geografica/indicacao-geografica-no-brasil>, acesso em: 10 de janeiro de 2020.

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

JAHURUL, M. H. A.; Z Aidul, I. S. M.; NIK NORULAINI; SAHENA, F.; RAHMAN, M. M.; MOHDOMAR, A. K. Optimization of supercritical carbon dioxide extraction parameters of cocoa butter analogy fat from mango seed kernel oil using response surface methodology. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 1, p. 319-326, 2015.

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

LANAUD, C.; ARGOUT, X. Cocoa Genome Unwrapped. Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (**CIRAD**), France, 2010. Disponível em: <<https://www.cirad.fr/en/news/all-news-items/press-releases/2010/cocoa-genome-unwrapped>> Acesso em: 2019.

LEFEBER, T.; PAPALEXANDRATOU, Z.; GOBERT, W.; CAMU, N.; De VUYST, L. On-farm implementation of a start culture for improved cocoa bean fermentation and its influence on the flavor of chocolates produced thereof, **Food Microbiology**, v. 30, p. 379-392, 2012.

LEITE, P. B. et al. Phenolic compounds, methylxanthines and antioxidant activity in cocoa mass and chocolates produced from "witch broom disease" resistant and non resistant cocoa cultivars. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.37, n.3, p. 224- 250, 2013.

LOBÃO D. E.; CARVALHO A. M.; CARVALHO D. L. Ecosistemas e agroecossistemas do Sudeste da Bahia - Bioma Mata Atlântica. In: UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA. **Revista dos Mestrados em Direito Econômico da UFBA**: edição especial, 5 - Direito Ambiental. Salvador, 1997, p. 32-45.

LOPES, U. V.; MONTEIRO, W.R.; PIRES, J.P.; CLEMENT, D.; YAMADA, M. M.; GRAMACHO, K.P. Cacao breeding in Bahia, Brazil - strategies and results. **Crop Breeding**

and **Applied Biotechnology** S1: 73-81, 2011. Disponível em: <  
<http://www.sbmp.org.br/cbab/siscbab/uploads/c8eb9792-596b-aa6e.pdf>> Acesso: 2019

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, n. 5, p. 577- 588, 2008.

MELO, C. W. B. de. **Avaliação físico-química e identificação dos compostos voláteis em chocolates provenientes de diferentes variedades de cacau (*Theobroma Cacao L.*)**, 2018. Dissertação de Mestrado (Ciência de Alimentos) Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018.

MONTEIRO, W. R.; LOPRES, U. V.; CLEMENT, D. Genetic improvement in cocoa. **In Breeding Platation Tree Crops: Tropical Species**, p. 589- 626, Berlin- Springer, 2009. Disponível em: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-71201-7\\_16](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-71201-7_16) Acesso em: 2019

MOREIRA, I. M. DA V.; VILELA, L. DE F.; SANTOS, C.; LIMA, N.; SCHWAN, R. F. Volatile compounds and protein profiles analyses of fermented cocoa beans and chocolates from different hybrids cultivated in Brazil, **Food Research International**, v. 109, p. 196-203, 2018.

MOTAMAYOR, J. C.; LACHENAUD, P.; DA SILVA E MOTA, J. W.; LOOR, R.; KUHN, D. N.; BROWN, J. S.; SCHNELL, R. J. Geographic and Genetic Population Differentiation of the Amazonian Chocolate Tree (*Theobroma cacao L.*). **Plos One**, v. 3, n. 10, p. e3311, 2008.

NOBEL, M. D. Chocolate and the Consumption of Forests: A Cross-National Examination of Ecologically Unequal Exchange in Cocoa Exports. **Journal of World-System Research** v. 23, n. 2. p. 236- 265, 2017. Disponível em: < <http://web-ebscobhost.ez10.periodicos.capes.gov.br/ehost/pdfviewer/pdfviewer?vid=1&sid=4c14c0b5-3855-4afd-af90-f2755786da87%40sessionmgr4006>> Acesso: 2019

OETTERER, M.; REGITANO-d'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. Fundamentos de Ciências e Tecnologia de Alimentos. Barueri: **Manole**, p. 612, 2006.

OLIVEIRA, L. F.; BRAGA, S. C. G. N.; AUGUSTO, F.; HASHIMOTO, J. C.; EFRAIM, P.; POPPI, R. J. Differentiation of cocoa nibs from distinct origins using comprehensive two-dimensional gas chromatography and multivariate analysis, **Food Research International**, v. 90, p. 133-138, 2016.

PAPALEXANDRATOU, Z.; LEFEBER, T.; BAHRIM, B.; LEE, O. S.; DANIEL, H-M.; De VUYST, L. *Hanseniaspora opuntiae*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Lactobacillus fermentum*, and *Acetobacter pasteurianus* predominate during well-performed Malaysian cocoa bean box fermentations, underlining the importance of these microbial species for a successful cocoa bean fermentation process, **Food Microbiology**, v. 35, n. 2, p. 73-85, September 2013.

PEDAN, V.; FISCHER, N.; BERNATH, K.; HÜHN, T.; ROHN, S. Determination of oligomeric proanthocyanidins and their antioxidant capacity from different chocolate manufacturing stages using the NP-HPLC-online-DPPH methodology, **Food Chemistry**, v. 214, p. 523- 532, January 2017.

PURSEGLOVE, J.W. Tropical Crops: **Dicotyledons**, **Longman Scientific and Technical**. John Wiley and Sons Inc., New York, 1968.

QIN, X. W.; LAI, J. X.; TAN, L. H.; HAO, C. Y.; LI, F. P.; HE, S. Z. Characterization of volatile compounds in Criollo, Forastero and Trinitario cocoa seeds (*Theobroma cacao L.*) in China, **International Journal Food Properties**, v. 2912, 2016.

RAMLI, N.; HASSAN, O.; SAID, M.; SAMSUDIN, W.; IDRIS, N. A. Influence of roasting conditions on volatile flavor of roasted Malaysian cocoa beans. **Journal Food Processing and Preservation**, v. 30, p. 280–98, 2006.

RAMÔA JÚNIOR, A. G. A. comportamento cinético de compostos polifenólicos e enzimas oxidativas na fermentação de cacau da Amazônia, 2011, 94f. **Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos)** - Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 2011

RIVELLINO, S.R.; HANTAO, L.W.; RISTICEVIC, S.; CARASEK, E.; PAWLISZYN, J.; AUGUSTO, F. Detection of extraction artifacts in the analysis of honey volatiles using comprehensive two-dimensional gas chromatography, **Food Chemistry**, v. 141, p. 1828–1833, 2013.

ROCHA, L.B. A região cacaueira da Bahia- dos coronéis à vassoura de bruxa: saga, percepção, apresentação. Ilhéus: **Editus**, p. 255, 2008

ROCHA, I. S. Influência do tempo e temperatura de torração de amêndoas de cacau nas características sensoriais de chocolates, 2016. **Dissertação de Mestrado** (Ciência de Alimentos) Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016

RODRIGUÉZ- CAMPOS, J.; ESCALONA-BUENDÍA, H. B.; OROZCO-ÁVILA, I.; LUGO-CERVANTES, E.; JARAMILLO-FLORES, M. E. Dynamics of volatile and non-volatile compounds in cocoa (*Theobroma cacao L.*) during fermentation and drying processes using principal components analysis, **Food Research International**, v. 44, n. 1, p. 250-258, January 2011.

RODRIGUEZ-CAMPOS, J.; ESCALONA-BUENDÍA, H. B.; CONTRERAS-RAMOS, S. M.; OROZCO-AVILA, S. I.; JARAMILLO-FLORES, E.; LUGO-CERVANTES, E. Effect of fermentation time and drying temperature on volatile compounds in cocoa, **Food Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 277-288, 1 May 2012.

ROTTIERS, H.; SOSA, D. A. T.; LEMARCQ, V.; WINNE, A. de; WEVER, J. de; EVERAERT, H.; JAIME, J. A. B.; DEWETTINCK, K.; MESSENS, K. A multipronged flavor comparison of Ecuadorian CCN51 and Nacional cocoa cultivars. **European Food Research and Technology**, v. 245, p. 2459–2478, 2019

RUSCONI, M.; CONTI, A. *Theobroma cacao L.*, the Food of the Gods: a scientific approach beyond myths and claims, **Pharmacol reseach**, v. 61, n. 1, p. 5-13, 2010.

SALTINI, R.; AKKERMAN, R.; FROSCHE, S. Optimizing chocolate production through traceability: A review of the influence of farming practices on cocoa bean quality, **Food Control**, v. 29, n. 1, p. 167-187, 2013.

SANTOS, M. Zona do cacau introdução ao estudo geográfico, São Paulo: **Companhia Editorial de São Paulo**, 2ª ed., v. 296, n. 5, p. 110, 1953.

SANTOS, E. S. L.; CERQUEIRA-SILVA, C. B. M.; MORI, G. M.; AHNERT, D.; MELLO, D. L. N.; PIRES, J. L.; CORRÊA, R. X.; De SOUZA, A. Genetic Structure and Molecular Diversity of Cacao Plants Established as Local Varieties for More than Two Centuries: The Genetic History of Cacao Plantations in Bahia, Brazil. **PLoS ONE**, v. 10, n. 12, p. e0145276, 2015.

SANTOS, G. M. B. dos; SANTOS, P. B. M.; SANTOS, A. M. dos. Cacau Fino: conceitos e evolução no Brasil. **Publicações de Artigos técnicos da CEPLAC**, 2016. Disponível em: < <http://www.ceplac.gov.br/radar/CACAU%20FINO%20CONCEITOS%20E%20EVOLU%20%87%20%83O%20NO%20BRASIL.pdf>> Acesso em: 2020.

SEBRAE- Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. Análise Estratégica Setorial- Cacau do Sul da Bahia, 2019. Disponível em: < [https://arapyau.org.br/wp-content/uploads/2019/05/PUBLICA%20%87%20%83O\\_SEBRAE\\_BA\\_estudo-de-mercados-para-o-cacau.pdf](https://arapyau.org.br/wp-content/uploads/2019/05/PUBLICA%20%87%20%83O_SEBRAE_BA_estudo-de-mercados-para-o-cacau.pdf)> Acesso em: set. 2020

SCARPARI, L. M.; MEINHARDT, L. W.; MAZZAFERA, P.; POMELLA, A. W. V.; SCHIAVINATO, M. A.; CASCARDO, J. C. M.; PEREIRA, G. A. G. Biochemical changes during the development of witches' broom: the most important disease of cocoa in Brazil caused by *Crinipellis pernicios*. **Journal of Experimental Botany**, v. 56, n. 413, p. 865–877, 2005.

SERRA-BONVEHÍ, J. Investigation of aromatic compounds in roasted cocoa powder. **European Food Research and Technology**, v. 221, p. 19–29, 2005

SODRÉ, GEORGE ANDRADE. Cultivo do cacau no estado da Bahia. Ilhéus, BA, **MAPA/Ceplac/Cepec**, p.126, 2017. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/ceplac/publicacoes/outras-publicacoes/cultivo-do-cacau-no-estado-da-bahia.pdf> Acesso em: agosto 2022

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, p.110, 2010.

TAGUCHI, VIVIANE. Retomada do cacau: Sul da Bahia maior produtor, mas novas regiões, como Cerrado, Pará e Rondônia, despontam na atividade. **Revista Uol**. Uol Economia, São Paulo- SP, 2021. Disponível em: <https://economia.uol.com.br/reportagens-especiais/retomada-producao-de-cacau/#cover> Acesso em: agosto 2022.

TAN, J, KERR, W. L. Determining degree of roasting in cocoa beans by artificial neural network (ANN)-based electronic nose system and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 98, p.3851-3859, 2018



TRAN, P. D.; VAN de WALLE, D.; de CLERCQ, N.; de WINNE, A.; KADOW, D.; LIEBEREI, R.; MESSENS, K.; TRAN, D. N.; DEWETTINCK, K.; VAN DURME, J. Assessing cocoa aroma quality by multiple analytical approaches. **Food Research International**, v. 77, p. 657-669, 2015.

TOLEDO-HERNÁNDEZ, M.; WANGER, T. C.; TSCHARNTKE T. Neglected pollinators: Can enhanced pollination services improve cocoa yields? A review. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 247, p. 137-148, 2017.

VAN BOEKEL, M. A. J. S. Formation of flavour compounds in the Maillard reaction. **Biotechnology Advances**. v. 24, n.2, p. 230–233, 2006.

VÁSQUEZ, Z. S.; CARVALHO NETO, D. P. DE; PEREIRA, G. V. M.; VANDENBERGHE, L. P. S.; OLIVEIRA, P. Z. DE; TIBURCIO, P. B.; ROGEZ, H. L. G.; GÓES NETO, A.; SOCCOL, C. R. Biotechnological approaches for cocoa waste management: A review, **Waste Management**, v. 90, p. 72-83, 1 May 2019.

VELLO, F.; GARCIA, J. R.; MAGALHÃES, W. S. Produção e seleção de cacauzeiros híbridos na Bahia. **Revista Theobroma**, Ilhéus, v. 2, n. 3, p. 15-35, 1972.

VINHÁES, J. C. **São Jorge dos Ilhéus: da capitania ao fim do século XX**. Ilhéus: Editus, 2001.

YOUNG, A.M. **The chocolate tree: a natural history of cacao**. Gainesville: University Press of Florida; 2007.

ZELLNER, B.A.; BICCHI, C.; DUGO, P.; RUBIOLO, P.; DUGO, G.; MONDELLO, L. Linear retention indices in gas chromatographic analysis: a review. **Flavour and Fragrance Journal**, v.23, p. 297-314, 2008.

ZIEGLEDER, G. Linalool contents as characteristic of some flavor grade cocoas. **Z Lebensm Unters Forsch**, v. 9, p. 191:306, 1990.

ZIEGLEDER, G. Flavour development in cocoa and chocolate. In: Beckett ST, editor. **Industrial chocolate manufacture and use**. 4 th ed. Oxford: **Blackwell Publishing**, p. 169–91, 2009

## ***Capítulo II***

---

*Manuscrito: Analysis of volatile compounds from cocoa nibs (Theobroma cacao L.)  
cultivated in southern Bahia*

**Analysis of volatile compounds from cocoa nibs (*Theobroma cacao L.*) cultivated in southern Bahia**

Fernanda Antonia de Souza Oliveira<sup>1</sup>, Eliete da Silva Bispo<sup>1</sup>, Adriana Cristina Reis Ferreira<sup>2</sup>, Sergio Eduardo Soares<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia - (UFBA). Rua Barão de Geremoabo s/n, Campus de Ondina, CEP:40170-210, Salvador-BA.*

<sup>2</sup>*Centro de Inovação do Cacau. Parque Científico e Tecnológico do Sul da Bahia. Rodovia Jorge Amado, km 16 – UESC. IPAF – Instituto de Pesquisa em Análises Físico-Químicas. CEP 45662-900, Ilhéus-BA.*

*Periódico a ser submetido (1ª* *European Food Research and Technology, ISSN:*  
*submissão): 1438-2385*

*Maior percentil (Scopus): <https://www.scopus.com/sources>*

**\*Corresponding author:** *Fernanda Antonia de Souza Oliveira (Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia - (UFBA). Rua Barão de Geremoabo s/n, Campus de Ondina, CEP:40170-210, Salvador-BA) Phone: ++55 75 9 9205-6903. E-mail: [fernandaasouzaoliveira2@gmail.com](mailto:fernandaasouzaoliveira2@gmail.com)*

## ABSTRACT

Factors such as geographic origin, climate, soil and post-harvest conservation directly affect the quality of nibs, precursors of chocolate and its derivatives. The objective of this study was to identify and quantify the volatile compounds of cocoa nibs from different locations in southern Bahia, Brazil. Nineteen samples of roasted cocoa nibs were weighed, ground, and their volatile compounds were extracted by Headspace Solid Phase Microextraction (HS-SPME). The analysis of these volatiles was performed using a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer and flame ionization detector, for identification and quantification of volatiles. The study demonstrated the presence of more than 50 compounds belonging to the chemical classes of: pyrazines, alcohols, phenols, aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters, furans and terpenes. Volatile compounds such as tetramethylpyrazine, acetic acid and phenylethyl alcohol were described in all samples. Pyrazines, carboxylic acids and esters represented the highest percentage of those identified. Multivariate statistical analysis, using PCA and hierarchical clustering analysis, showed the grouping of samples based on different locations in Bahia and the collection period.

**Keywords:** nibs, cocoa, Bahia, volatile compounds.

## 1 INTRODUCTION

Cocoa nibs, cotyledons of broken and shelled cocoa beans, are precursors in the manufacture of chocolates and their derivatives, and obtained after pre-processing steps, where the bean is fermented, dried, roasted and crushed. The control of these steps, especially the fermentation and roasting processes, are essential to obtain high quality in the nibs and, by corollary, in chocolate (OLIVEIRA et al., 2016).

Brazil is the seventh largest cocoa producer in the world (4.6%), behind countries such as Ghana (14.5%), Indonesia (14.0%), Nigeria (6.3%), Ecuador (5.1%) and Cameroon (5.0%) (FAOSTAT, 2020). Bahia and Pará are the main Brazilian cocoa producing states, with 48% and 45% respectively (SEBRAE, 2019). National exports in 2020 totaled 72,500 tons, however, there was a drop of around 2% comparing this result to the years 2014 to 2020, alluding to the world economic crisis and Covid-19. However, Brazilian production in 2020 generated revenue from cocoa imports of around R\$276 million (ETENE, 2021).

It is known that compounds such as pyrazines, aldehydes and esters are directly related to the aromas of nibs and chocolate and can be used to characterize their quality (ACIERNO et al., 2016). The literature shows that more than 600 different volatile compounds have already been detected in chocolate, belonging to approximately 20 different chemical classes, and these connote positive and negative notes to chocolate, making its volatile composition complex (KOWALSKA et al., 2020).

According to the origin of the cocoa nibs, as well as their production and cultivation conditions: climate, soil and harvest period (ACIERNO et al., 2016), there are differences in the sensory and chemical characteristics transferred to the chocolate produced. Therefore, knowledge about the volatile compounds present in cocoa nibs from different locations is important to determine the final quality of chocolate (SALTINI, AKKERMAN, FROSCH, 2013).

Since 2019, Brazil has been recognized by the International Cocoa Organization - ICCO as an exporting country of fine and aromatic cocoa, which have different flavors and volatiles, such as: woody, floral, fruity, among others. ICCO took into account the characteristics: genetics (origin), location (terroir) and post-harvest almond treatment (ETENE, 2021). Furthermore, the state of Bahia, one of the largest cocoa producers in Brazil, has obtained the Certificate of Indication of Origin in 83 of its municipalities, which characterizes the cocoa production tradition, in relation to its qualities and specific geographic characteristics of these municipalities, and seeks to at this time, the Denomination of Origin seal, which will add a greater monetary value to the final product (BRASIL, 2019).

Considering the limitations of sample preparation techniques, Headspace Solid Phase Microextraction (HS-SPME) - a relatively fast, simple and solvent-free pre-concentration and extraction strategy - was used in this study for the isolation and chromatographic analysis of cocoa nibs. Sample manipulation by the SPME technique uses a reduced amount of samples and is very favorable for application involving chemically or thermally unstable analytes, such as volatile compounds (PINI et al., 2004). The use of gas chromatography (GC) coupled to flame ionization detectors (FID) and mass spectrometer (MS) has been used by several authors such as: Cambrai et al., 2010; Frauendorfer e Schieberle, 2008; Rodriguez-Campos, et al., 2011, to distinguish different samples of cocoa and its derivatives. The simultaneous use of the two detectors allowed a highly efficient separation by GC, with a more sensitive and specific detection of the peaks, and a qualitative and quantitative analysis of volatile compounds from Bahian nibs (CORDERO et al, 2019 a).

The main objective of this work was the identification and quantification of volatile compounds present in cocoa nibs from different locations in the State of Southern Bahia, Brazil, using Headspace Solid Phase Microextraction (HS-SPME) combined with coupled gas chromatography to Mass Spectrometry (MS) and Flame Ionization (FID) detectors. The nibs samples from different locations had their variables analyzed through Principal Component Analysis (PCA) and Hierarchical Cluster Analysis (AHA).

## **2 MATERIAL AND METHODS**

### **Material**

The material needed for the study consisted of 19 different samples of fermented and dried cocoa beans, from farms in different regions of southern Bahia, provided by the Centro de Inovação do Cacau (CIC), collected in 2017 during the periods of main harvest (between October and January) and early harvest (between May and August) as described in Table 1. All almonds belonged to type 1, that is, they had superior quality according to

Normative Instruction No. 38, of June 23 of 2008 (BRAZIL, 2008). The samples were analyzed coded, and their location and harvest were known at the end of the analysis.

**Table 1:** Description of samples, codes, localization of origin, coordinates and harvest period.

<b>Samples Code</b>	<b>Localization</b>	<b>Coordinates</b>	<b>Harvest</b>
UR1	Uruçuca 1	S 14° 35' 12", O 39° 17' 29"	Principal
UR2	Uruçuca 2	S 14° 35' 12", O 39° 17' 29"	Principal
IL1	Ilhéus 1	S 14° 47' 50", O 39° 2' 8"	Principal
IL2	Ilhéus 2	S 14° 47' 50", O 39° 2' 8"	Off season
IL3	Ilhéus 3	S 14° 47' 50", O 39° 2' 8"	Principal
IL4	Ilhéus 4	S 14° 47' 50", O 39° 2' 8"	Principal
IL5	Ilhéus 5	S 14° 47' 50", O 39° 2' 8"	Off season
PS1	Porto Seguro 1	S 14° 27' 4", O 39° 3' 53"	Principal
PS2	Porto Seguro 2	S 14° 27' 4", O 39° 3' 53"	Off season
IT1	Itacaré 1	S 14° 16' 40", O 38° 59' 49"	Off season
IT2	Itacaré 2	S 14° 16' 40", O 38° 59' 49"	Off season
IT3	Itacaré 3	S 14° 16' 40", O 38° 59' 49"	Principal
AL1	Aurelino Leal 1	S 14° 21' 39", O 39° 24' 31"	Off season
BL1	Belmonte 1	S 15° 51' 46", O 38° 52' 58"	Principal
FA1	Floresta Azul 1	S 14° 51' 36", O 39° 39' 36"	Off season
IB1	Ibicaraí 1	S 14° 51' 54", O 39° 35' 16"	Principal
JG1	Jaguaquara 1	S 13° 31' 43", O 39° 58' 36"	Off season
UB1	Ubaitaba 1	S 14° 18' 17", O 39° 19' 24"	Principal
MR1	Maraú 1	S 14° 06' 10", O 39° 0' 54"	Principal

## Methods

### Roasting of cocoa beans

The almonds were roasted in an oven (DE LEO Equipamentos laboratorial, Rio Grande do Sul) for 25 min. at 120°C. In sequence, they were peeled, and the nibs obtained were vacuum-packed in polyethylene plastic bags and kept frozen in a freezer until the time of analysis (ROCHA, 2016).

#### Sample preparation

25 g of nibs were weighed and crushed in an ultraprocessor (Polimport Comércio e Exportação LTDA, São Paulo) for 15 seconds in the start function. In sequence, they passed through a 28 mesh vibrating circular sieve (Betel Indústria Metalúrgica LTDA, São Paulo) for 15 s, at maximum vibration. From the sieved fraction, 2g of sample was collected in a headspace vial (40ml), which was immediately sealed with silicone septa so that the composition of the compounds remained unchanged.

#### Profile of volatile compounds of cocoa nibs

Volatile compounds from cocoa samples were extracted using HS-SPME coupled to a GC-MS, as described in the literature (MELO, 2018). For headspace analysis, samples were submitted to 60°C for 40 min (HeadSpace, G-7000-HS). To extract the volatile constituents from the heaspace, 50 / 30 µm SPME fiber coated with triple phase DVB / CAR / PDMS (divinylbenzene / carboxene / polydimethylsiloxane) (Supelco Co., Bellefonte, PA, USA) was used. The fiber was equilibrated for 20 minutes at 60 °C and then exposed to the samples for 40 minutes at the same temperature. Compounds were analyzed with a mass spectrometer (Perkin Elmer, Clarus 500) and an Omegawax® 250 capillary column (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm). The temperature programming started at 50°C for 1 min., increasing by 3°C per min<sup>-1</sup> until reaching 240°C, remaining for 5 min. Injector and detector temperatures were maintained at 250°C and 230°C respectively. Carrier gas (Helium) was used at a flow rate of 1mL min<sup>-1</sup>. The mass detector operated with ionization energy of 70eV, interface temperature of 230°C, quadrupole temperature of 150°C and ion source temperature of 230°C. The injections were performed after fiber desorption for 5 minutes at 250°C, in splitless mode.

Simultaneously, to obtain the peak areas of the volatile compounds, the samples were injected into a gas chromatograph coupled to a flame ionization detector (Perkin Elmer, Clarus 680). Analytical conditions were similar. The parameters used were helium gas flow 1.0 mL min<sup>-1</sup>, 30 mL min<sup>-1</sup> for hydrogen and 300 mL min<sup>-1</sup> for synthetic air. Compounds were quantified by calculating the relative area (normalization). All samples were analyzed in duplicate.

#### Identification of compounds

(1µl) of C11-C26 aliphatic hydrocarbon solution (Restek, Bellefonte, USA) was injected into the GC-MS under the same superscript conditions. The linear retention index (IRL) was calculated for each compound present in the sample and compared with the same indices described in the literature in reference to the DB-Wax column and with columns of the same polarity and maximum variation of ±10 (ZELLNER et al. ., 2008). The identification was performed using the Data Analysis program, comparing the mass spectrometers with the reference data from the National Institute of Standards and Technology (NIST), with a similarity level (NS) greater than 750.

### Statistical analysis

Analyzes were performed in duplicate (n=2). For the experimental data, principal components analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (AHA) were used, both with their scores obtained through a one-way analysis of variance (ANOVA) and application of the Tuckey test with a probability of 5%. ( $p < 0.05$ ) and 95% confidence level, to analyze the significant difference between the samples, in the XLSTAT 2020 statistical program (MELO, 2018).

## 3 RESULTS AND DISCUSSION

### Profile of volatile compounds

A total of 53 chemical compounds were identified, classified as pyrazines (12), alcohols (5), phenols (2), aldehydes (8), ketones (4), acids (2), esters (10), nitriles and pyridines (2), furans, furanones, pyrans and pyrones (6) and terpenes and terpenoids (2), with a predominance of pyrazines, acids, esters and aldehydes.

*Acids.* There was description of acetic acid in all samples, and in a higher percentage in Maraú1 (20.8%) and Ilhéus4 (18.71%), both harvested in the main harvest, with results similar to those found by Moreira et al. (2018) in Bahian hybrid chocolates, from 25-27%. Acetic acid is the main qualified organic acid in cocoa beans, and because it is produced during the early stages of fermentation, as a result of sugar metabolism by lactic acid bacteria, its content in fermented cocoa beans is higher when compared to other groups. of volatile compounds (ROTTIERS et al, 2019b). Octanoic acid, seen in Ilhéus 2 and 4, Itacaré1, Uruçuca 1 and 2, Porto Seguro2, Belmonte1, Ubaitaba1, Maraú1 and Jaguaquara1, imparts pungent and unpleasant odors (ROTTIERS et al, 2019a; APROTOSOAIE, LUCA, MIRON, 2016).

The dominant presence of acetic acid was also reported by Tuentner et al., (2020) in liqueurs and chocolates from Ecuador and West Africa, as well as Frauendorfer and Schieberle (2019) in specimens of Forasteros nibs from Ghana.

*Alcohols and Phenols.* Phenylethyl alcohols and linalool are the most important ones present in roasted nibs (RODRIGUEZ-CAMPOS et al., 2012). The fermentation process converges part of the alcohols present in cocoa beans into other organic compounds such as lactic and acetic acids, due to the growth and activity of lactic and acetic bacteria, (ASSI-CLAIR et al., 2019) resulting in a value of alcohols inferior when compared to other chemical groups. Furthermore, they may result from the thermal degradation of amino acids (APROTOSOAIE, LUCA, MIRON, 2016).

This chemical group provides a fruity, green and floral aroma, its presence in fine cocoa is desirable (RODRIGUEZ-CAMPOS et al., 2012). 2,3-butanediol, benzyl alcohol and phenylethyl alcohol were more pronounced in samples Ilhéus 3 and Itacaré 1, both from the early period.

In this study, the following were identified: 2-pentanol, 3-methyl-1-pentanol, 2,3-butanediol, benzyl alcohol, phenylethyl alcohol, 2-methoxy-phenol and phenol, the two



last ones responsible for the smoke odor formed during the drying or storage due to contamination from burning wood or charcoal, are undesirable in cocoa beans (RODRIGUEZ-CAMPOS et al., 2012). The presence of phenol is detailed in all samples, in low concentrations, the lowest in Ibicaía1 (0.12%) and highest in Uruçuca2 (0.88%). 2-Pentanol is prominent in Porto Seguro2, Ilhéus2 and Itacaré1, harvested in the early season, and gave the nibs a fermented and ripe banana aroma (ROTTIERS et al, 2019a), which according to Kowalska et al., (2020), can already be found in cocoa beans from the first day of fermentation.

The aroma of cocoa butter (SCHWAN, WHEALS, 2004), alluding to 2,3-butanediol, much appreciated in high-quality cocoa products (APROTOSOAIÉ, LUCA, MIRON, 2016), is present in Ilhéus2 (1.59%) and Ilhéus3 (0.11%) (Table2) and similar were reported in the literature for Criollo cocoa liquor (1.5%) and for raw fermented cocoa seeds (0.9%) (ASCRIZZI et al., 2017).

*Aldehydes and Ketones.* Of this chemical class, ethanone,1(1H-pyrrol-2-yl), was the ketone found among the samples in the highest concentration, and it matches the aromas of sweet and vanilla (COUNET et al., 2002; PINO et al. , 2005). The samples Ilhéus 2, 3 and 5, Itacaré 1, 2 and 3, Uruçuca1, Porto Seguro 1 and 2, Belmonte1, Maraú1, Jaguaquara1 and Ibicaía1 ranged from 2.44% to 3.91%, values close to those mentioned by Calva Estrada et al., (2020) (3.01%) in samples of Criollo chocolate from the Amazon Region. A high quantification of aldehydes and ketones is favorable to the quality of cocoa (RODRIGUEZ-CAMPOS et al., 2012). Ketones 3-penten-2-one and 2-heptanone, associated with buttery and fruity odors (ROTTIERS et al, 2019a), were identified in percentages  $\leq 0.6\%$ , equivalent to those found in studies of Criollo cocoa nibs (0.6%) (ASCRIZZI et al., 2017). 2-Heptanone has also been described in samples of chocolate and Brazilian fermented grains in the Bahia and Amazon Region (MOREIRA et al., 2018; CALVA ESTRADA, 2020).

Odor-active aldehydes exhibit sweet, chocolatey notes such as 2-methylbutanal and benzaldehyde, both detected in all samples analyzed, with the exception of this one in Aurelino Leal1. Benzaldehyde rates typify around 0.26-0.69% in this study, similar values are portrayed by Visitin et al., (2020) in Bahian chocolates (0.4-0.7%), and by Ascriczzi et al. al., (2017) in Criollo cocoa nibs (0.5%). Benzaldehyde in higher concentrations has a bitter odorant quality, with a sensory perception of pungent and bitterness (BONVECHI, 2005). 2-isopropyl-5-methyl-hex-2-enal, cis-5-methyl-2-isopropyl-2-hexen-1-al, 5-methyl-2-phenyl-2-hexenal, acetophenone and 1H-pyrrole-2-carboxaldehyde are in all samples, denoting roasted coffee, cocoa, floral and nutty notes respectively (ASZYK et al., 2018). In the harvest period of the main crop, it is possible to link the highest quantitative percentages of 2-methyl-butanal, in Uruçuca2 and Itacaré3 (6.75% and 3.95%), and also the lowest values of the ketone group in Ilhéus1 and Ilhéus4 (2.30% and 1.26%).

**Table 2.** Tentatively identified volatile compounds (TI) in the headspace of MS roasted nibs samples and linear retention index.

Chemical compounds	IL					IT					UR		OS		BL	UB	MR	JG	IB	AL	FA	Aromas	IRL lit.	IRL cal.
	1	2	3	4	5	1	2	3	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1				
<b>ACIDS</b>																								
1	Acetic Acid	16,7 4	8,63 7	16,9 7	18,3 6	10,5 0	12,9	5,09	5,64	4,84	7,53	3,15	3,88	14,8 5	2,63	20,4 8	18,1 3	3,45	3,79	4,68	vinegar, sour <sup>1</sup>	1436	1464, 41	
2	Octanoic acid	0,00	0,42	0,00	0,34	0,00	0,23	0,00	0,00	0,45	0,11	0,00	0,30	0,10	0,15	0,31	0,11	0,00	0,00	0,00	sweat, greasy <sup>2</sup>	2030 - 2106	2099, 55	
	Soma	16,7 4	9,06 7	16,9 1	18,7 6	10,5 3	13,1	5,09	5,64	5,29	7,65	3,15	4,19	14,9 5	2,78	20,8 0	18,2 3	3,45	3,79	4,68				
<b>ALCOHOL</b>																								
3	2-pentanol	0,00	0,51	0,00	0,21	0,10	0,43	0,19	0,10	0,15	0,00	0,00	0,60	0,00	0,22	0,13	0,28	0,32	0,00	0,16	fermented, banana mature <sup>1</sup>	1105 - 1138	1133, 86	
4	2,3-butanediol	0,00	1,59	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	cocoa butter <sup>2</sup>	1542 - 1580		
5	benzilic alcohol	0,22	0,23	0,30	0,42	0,25	0,79	0,24	0,47	0,47	0,63	0,32	0,00	0,23	0,20	0,19	0,00	0,23	0,21	0,48	sweet, floral <sup>2</sup>	1877 - 1886	1580, 93	

6	phenylethyl alcohol	3,96	5,63	5,05	4,49	4,06	3,12	3,95	4,42	4,63	4,40	2,64	0,00	1,80	2,80	2,73	3,80	3,27	2,12	4,50	honey, flowers <sup>2</sup>	1912	1881, 47
7	1-penten-3-ol,methyl	0,00	0,30	0,00	0,00	0,56	0,00	0,00	0,98	0,00	1,08	0,00	0,00	0,14	0,00	0,14	0,00	0,45	0,00	0,76		NE	1923, 23
	Soma	4,18	8,25	5,46	5,11	4,97	4,33	4,38	5,98	5,25	6,11	2,96	0,60	2,17	3,22	3,19	4,08	4,28	2,33	5,90			
	ALDEHYDE																						
8	butanal,2-methyl	1,42	1,27	2,06	2,47	2,71	3,14	0,80	3,95	3,02	6,75	0,97	2,48	2,72	1,94	2,02	3,11	3,09	2,13	5,10	Chocolate <sup>2</sup>	864-936	930,26
9	2-isopropyl-5-methylhex-2-enal	1,32	0,59	1,44	0,67	1,62	5,08	1,39	4,45	2,48	4,93	1,40	1,59	1,12	0,85	3,34	4,11	2,68	1,28	1,35	roasted coffee <sup>3</sup>	1388	1388, 25
10	cis-5-methyl-2-isopropyl-2-hexen-1-al	0,39	0,24	0,67	0,39	0,66	1,47	0,41	1,51	1,08	2,20	0,42	0,69	0,56	0,50	1,42	1,71	1,01	0,63	0,80	roasted coffee <sup>3</sup>	NE	1391, 98
11	Nonanal	0,00	0,00	0,00	0,17	0,13	0,20	0,00	0,00	0,25	0,34	0,00	0,00	0,00	0,05	0,14	0,00	0,00	0,00	0,24		1390	1400, 15
12	Benzaldehyde	0,51	0,69	0,49	0,55	0,52	0,52	0,30	0,63	0,40	0,26	0,65	0,29	0,35	0,08	0,26	0,26	0,37	0,00	0,41	Sweet, Bitter Almond, Cherry <sup>1</sup>	1568	1569, 22
13	Benzeneacetaldehyde	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,45	0,00	0,00	0,00	2,58	0,00	0,84	0,89	0,00	0,51	0,60	0,58	0,00	2,26		1646	1673, 84
																						-	1650

1 4	1H-pyrrole,2- carboxaldehyde	0,13	0,00	0,41	0,13	0,30	1,41	0,28	0,60	0,40	0,00	0,19	0,00	0,31	0,00	0,54	0,39	0,33	0,28	0,00	Nuts <sup>1</sup>	2028 - 2030	2030, 43
1 5	5-methyl-2- phenyl-2- hexenal	0,31	0,58	0,73	0,46	0,72	0,77	0,52	1,07	0,81	0,23	0,53	0,83	0,26	0,37	0,59	0,71	0,60	0,39	0,74	Cocoa <sup>2</sup>	2060 - 2083	2068, 86
	Soma	4,08	3,36	5,81	4,84	6,66	13,0 4	3,69 2	12,2	8,44	17,3 0	4,16	6,72	6,20	3,79	8,82	10,8 9	8,66	4,71	10,9 0			
KETONE																							
1 6	3-penten-2-one	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,47	0,00	0,35	0,00	0,24	0,00	0,00	0,00	0,17	0,26	Buttery, Toasted, Caramel <sup>1</sup>	1055	1052, 36
1 7	2-heptanone	0,28	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,46	0,22	0,61	0,18	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,12	Fruity, coconut, cheese, floral <sup>1</sup>	1180 - 1184	1181, 23
1 8	Acetophenone	0,38	1,43	2,44	1,07	1,42	0,81	1,92	1,81	1,51	4,01	1,32	2,80	0,86	1,50	1,92	1,11	0,41	1,39	3,96	Floral <sup>1</sup>	1607 - 1652	1674, 36
1 9	Ethanone,1(1H- pyrrol-2-yl)	1,63	3,09	3,98	0,19	2,98	2,58	3,24	3,91	3,05	5,54	2,76	3,49	2,94	1,73	2,70	2,44	2,69	1,38	4,62	Sweet, vanilla <sup>4,5</sup>	1970 - 1980	1974, 19
	Soma	2,30	4,51	6,43	1,26	4,55	3,39	5,62	6,17	5,18	10,1 9	4,46	6,64	3,80	3,46	4,62	3,55	3,10	3,05	8,95			
ÉSTER																							

20	Ethylacetate	0,33	0,54	0,00	0,00	0,32	0,00	0,56	0,62	0,00	0,22	0,32	0,69	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	Pineapple, fruit <sup>1</sup>	889– 920	901,5 8
21	2-pentanal, acetate	0,00	0,31	0,00	0,00	0,00	0,00	1,08	0,10	0,00	0,00	0,29	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,66		NE	930,4 6
22	1-butanal,3-methyl,acetate	0,57	2,86	0,79	1,02	0,80	0,56	3,51	0,53	0,56	0,52	1,21	1,29	0,63	0,23	0,00	0,77	0,57	0,18	0,70	Chocolate <sup>1</sup>	912– 936	936,7 5
23	1,3-dioxepane,2-heptyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00	0,11	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	Fruits, banana <sup>1</sup>	NE	1111, 88
24	2,3-butanediacetate	1,33	0,00	0,00	0,00	2,38	0,00	2,23	2,68	3,40	4,86	1,68	2,45	3,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,12	Butter <sup>1</sup>	1532	1570, 1
25	Lactonitrile,3-chloro,acetate	0,00	0,00	0,00	0,00	4,01	1,12	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,39	0,00	0,00	7,30	0,00	0,00	0,71	0,23		NE	1588, 29
26	Butyrolactone	0,82	1,73	1,54	1,76	1,35	1,51	0,00	2,00	1,48	2,76	1,45	1,92	0,85	0,89	1,58	0,92	0,97	0,94	2,07	Cream, oil, fat <sup>1</sup>	1592 – 1673	1673, 66
27	Pentanoic acid, 2-methyl, methyl ester	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,42	0,00	0,00	0,42	0,00		NE	1718, 01
28	Benzeneacetic acid, ethyl ester	0,24	0,86	0,32	0,42	4,12	0,15	0,92	0,40	0,31	0,22	0,43	0,41	0,19	0,21	0,25	0,43	0,13	0,10	0,36		1776 – 1784	1782, 09
29	Acetic acid, phenylmethyl ester	2,51	3,37	2,91	2,96	0,00	1,27	6,00	2,27	2,62	1,74	5,65	2,86	1,52	1,25	1,03	1,76	0,86	0,00	2,08		1811	1810, 43

	Soma	5,81	9,66	5,55	6,16	12,9	4,61	14,3	8,99	8,38	13,6	11,1	10,5	6,58	2,57	10,6	3,89	2,54	2,36	9,56				
					7		0				6	5	1			6								
	FURAN																							
3 0	2-furanmethanol	0,00	0,23	0,70	0,56	0,00	0,00	0,58	0,00	1,21	0,00	0,18	0,22	0,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Roasted coffee <sup>6</sup>	1614 - 1686	1685, 59
3 1	2-furanmethanol,5-methyl	2,33	3,45	0,00	0,00	3,41	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	5,32	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00		1582	1729, 58	
3 2	Maltol	0,39	0,51	0,00	0,00	0,39	0,45	0,00	0,60	0,00	0,67	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50	Roasted walnuts <sup>2</sup>	1943 - 2012	1951, 26	
3 3	Furaneol	0,88	0,39	0,18	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,06	0,00	0,55	0,00	0,07	0,00	0,00	0,11	0,08	0,27	Fruits, Strawberry, Sweet <sup>2</sup>	2016 - 2072	2055, 05	
3 4	1H-pyrrole-2-carboxaldehyde, 1-methyl	0,19	0,14	0,35	0,28	0,25	0,38	0,14	0,42	0,37	0,88	0,35	0,18	0,17	0,11	0,20	0,26	0,16	0,09	0,34	Roasted coffee <sup>7</sup>	1976 - 2076	2073, 68	
3 5	4H-pyran-4-one,2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl	0,00	0,80	1,47	0,00	0,81	0,41	0,98	0,43	0,49	1,98	0,00	2,22	0,81	1,33	2,17	1,20	1,60	0,87	1,16	Roasted coffee <sup>8</sup>	2266	2265, 79	
	Soma	3,79	5,51	2,71	1,08	4,87	1,24	1,70	1,66	2,07	4,60	1,07	8,50	1,72	1,52	2,51	1,46	1,87	1,04	2,27				
	NITRILE, PYRIDINE																							

3 6	Benzonitrile	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,44	Almonds <sup>2</sup>	1614	1613, 07
3 7	2-ethynylpyridine	0,00	0,44	0,00	0,00	0,89	2,38	0,00	0,43	0,77	0,00	0,00	0,49	0,00	0,00	0,38	0,12	0,00	0,00	0,44	Astringency, hazelnut <sup>6</sup>	NE	1693, 90
	Soma	0,00	0,44	0,00	0,00	0,89	2,38	0,00	0,43	0,77	0,00	0,00	0,98	0,00	0,00	0,38	0,12	0,00	0,13	0,88			
	PHENOL																						
3 8	Phenol,2-methoxy	0,00	0,23	0,80	0,35	0,00	0,44	0,39	1,96	0,77	1,56	0,24	0,36	0,32	0,75	1,29	0,00	0,17	0,79	1,44	Smoke <sup>2</sup>	1829	- 1857, 1897 ,5 38
3 9	Phenol	0,33	0,24	0,25	0,31	0,23	0,45	0,21	0,52	0,34	0,89	0,50	0,34	0,17	0,15	0,20	0,24	0,12	0,24	0,50	Smoke <sup>2</sup>	1965	- 2023, 77 2024
	Soma	0,33	0,46	1,05	0,66	0,23	0,89	0,60	2,49	1,11	2,45	0,74	0,69	0,48	0,90	1,48	0,24	0,30	1,03	1,94			
	PYRAZINE																						
4 0	Pyrazine, methyl	0,21	0,10	0,12	0,21	0,16	0,74	0,00	0,68	0,00	1,82	0,00	0,24	0,12	0,11	0,33	0,00	0,26	0,41	0,83	Almonds, roasted almonds, chocolate and cocoa <sup>2</sup>	1225	- 1226, 09 1252
4 1	Pyrazine,2,5-dimethyl	0,11	5,78	0,53	4,35	2,82	0,39	0,00	0,46	0,00	0,00	0,33	5,22	4,04	2,11	2,49	2,22	3,16	0,00	2,50	Roasted nuts <sup>1</sup>	1316	1314, 26
4 2	Pyrazine,2,6-dimethyl	1,00	0,25	0,46	0,46	0,66	1,25	0,00	2,02	2,01	3,14	0,30	1,23	0,42	0,50	1,19	0,00	0,55	0,00	1,99	Cocoa, nuts, coffee, green <sup>1</sup>	1319	- 1338, 56 1338

4 3	Pyrazine, ethyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,39	0,00	0,11	0,79	0,00	Peanut butter, mold, nut <sup>1</sup>	1333 - 1344	1343, 79
4 4	Pyrazine,2,3-dimethyl	0,79	0,26	0,30	0,25	0,29	0,70	0,35	1,45	1,10	1,33	0,38	1,54	0,18	0,43	0,86	0,87	0,00	0,54	1,27	Cocoa, caramel <sup>1</sup>	1353	1352, 70
4 5	Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl	0,60	0,44	0,31	0,28	0,48	0,63	0,76	0,28	2,72	1,44	0,00	0,32	0,18	0,48	0,00	0,53	0,21	0,38	0,75	Walnut, roasted, raw potato <sup>1</sup>	1385 - 1395	1395, 19
4 6	Pyrazine, trimethyl	2,72	0,00	3,09	4,21	2,88	2,00	2,34	4,27	2,47	2,78	3,88	3,96	3,03	0,99	2,21	2,34	2,31	1,23	3,92	Cocoa, roasted walnuts, peanut <sup>1</sup>	1391 - 1413	1407, 35
4 7	pyrazine,2,6-diethyl	0,00	4,77	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,19	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		1444	1445, 87
4 8	pyrazine,2-ethyl-3,5-dimethyl	0,00	0,69	0,00	0,32	0,23	0,00	0,00	0,37	0,34	0,24	0,00	0,67	0,43	0,12	0,10	0,11	0,00	0,16	0,19	Earthy, undesirable <sup>9</sup>	1464	1464, 30
4 9	pyrazine, tetramethyl	18,9 0	27,6 8	12,7 9	20,5 5	29,8 1	19,3 9	11,2 8	14,0 2	13,8	6,43	26,3 6	19,0 7	24,7 0	4,13	6,12	11,7 3	39,8 9	10,7 7	10,7 8	Chocolate, cocoa, coffee <sup>1</sup>	1483	1484, 35
5 0	pyrazine,2,3-diethyl-5-methyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,00	0,00	0,36	0,00	0,31	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,17	Earthy, undesirable <sup>9</sup>	1494	1498, 08
5 1	2,3,5-trimethyl-6-ethylpyrazine	0,13	0,00	0,15	0,34	0,00	0,23	1,02	0,20	0,15	0,25	1,82	0,11	0,25	0,00	0,12	0,00	0,29	0,00	0,00		1519	1518, 84
	Soma	24,4 6	39,8 9	17,7 4	30,9 9	37,7 2	25,8 4	15,7 6	24,3 6	22,6 1	17,8 8	33,0 7	32,5 0	33,3 5	8,88	13,8 1	17,8 1	46,9 2	14,2 7	22,3 9			

## TERPENE



5 2	Ocimen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00	0,00	0,00	0,68	0,10	0,16	0,00	Floral, herbal <sup>1</sup>	1225 – 1252	1226, 09
5 3	Linalool	3,05	1,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,52	0,19	0,32	1,10	0,00	0,20	0,13	0,26	1,50	0,00	0,19	0,15	Floral, pink, sweet <sup>1</sup>	1500 – 1570	1571, 83	
	Soma	3,05	1,75	0,00	0,00	0,00	0,19	0,28	0,52	0,19	0,32	1,10	0,28	0,20	0,13	0,26	2,18	0,10	0,36	0,15			

Relative peak areas, obtained by GC-FID. Results presented as means of duplicates. IRL Lit.= linear retention index of literature. IRL Cal.=calculated linear retention index. NE= not found.

Description of odors according <sup>1</sup>ROTTIERS et al, 2019; <sup>2</sup>APROTOSOAIE, LUCA, MIRON, 2016; <sup>3</sup>ASKYK, et al., 2018; <sup>4</sup>PINO et al., 2005; <sup>5</sup>COUNET et al., 2002; <sup>6</sup>DE MARIA, MOREIRA, TRUGO,1999; <sup>7</sup>LEMOS et al., 2012; <sup>8</sup>FIGUEROU, VARGAS, 2016; <sup>9</sup>AFOAKWA, 2012.

1 *Nitriles and Pyridines.* Benzonitrile, qualified only in samples from the early harvest of  
2 Aurelino Leal1, Porto Seguro2 and Floresta Azul1, provides odorous notes of almonds, with a  
3 sensory perception of nuts. It is associated with a characteristic unpleasant odor in old roasted  
4 coffee foods. 2-Methyl-pyridine is associated with astringent notes similar to hazelnut  
5 (BONVECHI, 2005; DE MARIA, MOREIRA, TRUGO, 1999).

6 *Esters.* The esters in the nibs samples (4.61-14.3%) were similar to those cited by Moreira et  
7 al. (2018) for fermented Bahian cocoa beans (5-15%), except for samples Ubaitaba1,  
8 Jaguaquara1, Ibicaraí1 and Aurelino Leal1, which quantified values around 2.36-3.89%, close  
9 to those reported by Calva Estrada et al. al., (2020) in chocolates from Ecuador (2.77%). They  
10 are the second most important class of volatiles, after pyrazines, and are responsible for fruity  
11 and floral notes (APROTOSOAIÉ, LUCA, MIRON, 2016).

12 The 3-methyl-1-butanol-acetate, identified in all samples, with the exception of Maraú1, and  
13 higher in Itacaré2 (3.51%), Ilhéus2 (2.86%) and Porto Seguro2 (1.29%), all in early period,  
14 suggest the chocolate notes. Ethylacetate and butyrolactone esters were qualified in the  
15 literature as well as in this study, in samples of fermented grains and Bahian hybrid chocolates  
16 (MOREIRA et al., 2018). 2-pentanal, acetate and 2,3-butanediol, diacetate had their highest  
17 percentages in early and main crop periods, respectively.

18 *Furans.* Samples Porto Seguro2 (8.5%), Ilhéus 2 and 5 (5.51% and 4.87%), from the early  
19 period, show higher levels of furans. The formation of these compounds may be associated with  
20 the roasting process, through the Maillard reaction (FADEL et al., 2006) and the caramelization  
21 of sugars (TUENTER et al., 2020).

22 Of the 19 samples analyzed, 10 contained the presence of furaneol, also described in the  
23 literature as strawberry furanone (caramel aroma), especially in the Uruçuca2 sample (1.06%)  
24 (RODRIGUEZ-CAMPOS et al., 2012). According to studies confirmed by EFSA (2017),  
25 furans are compounds that pose potential risks to humans in terms of carcinogenic and  
26 cytogenic effects. However, this chemical class is important in the development of cocoa aroma  
27 and flavor (APROTOSOAIÉ, LUCA, MIRON, 2016).

28 In chocolates originating in Venezuela, Mexico and Ecuador, 2-furanmethanol; 5-methyl,2-  
29 furanmethanol and furaneol (CALVA ESTRADA et al., 2020) were qualified, as in this study.  
30 2-furanmethanol showed its highest results during the main season (Uruçuca1:1.21%,  
31 Belmonte1:0.74% and Ilhéus3 (0.70%) and the lowest in the early period (Ilhéus2: 0.23% and  
32 Porto Seguro2 (0.22%), inversely to 5-methyl,2-furanmethanol which had its highest values  
33 during the early season (Porto Seguro2 (5.32%, Ilhéus 2 and 5 (3.45 and 3.41%).

34 In the volatile profile of cocoa nibs from the south of Bahia, compounds such as maltol with  
35 appreciable flavors of roasted nuts were seen. The presence of 4H-Pyran-4-one, 2,3-dihydro-  
36 3,5-dihydroxy-6-methyl imparts undesirable burnt and roasted aromas to cocoa, identified in  
37 most samples (Table 2) (ROSTIER et al., 2019c; BONVECHI, 2005).

38 *Pyrazines.* Tetramethyl pyrazine is the major compound of this chemical group, reaching  
39 39.89% in Ibicaraí1. Significant amounts of tetramethyl pyrazine are probably an indicator of  
40 cocoa of the Criollo variety, which brings positive contributions of aroma and flavor to cocoa  
41 and its derivatives (TRAN et al., 2015).

42 Trimethylpyrazine, absent in Ilhéus<sup>2</sup>, was the second largest compound of the pyrazine group,  
43 in percentages of 0.99-4.27%, giving the nibs notes of cocoa, roasted nuts and peanuts,  
44 intensifying the chocolate aroma (ROSTTIERS et al. al., 2019a). Studies with chocolates from  
45 Amazonas, Venezuela, Mexico and Ecuador showed percentage results close to those found in  
46 this research (1.82-4.98%) (CALVA ESTRADA et al., 2020).

47 Research carried out on cocoa liquors in Ghana by Hinneh et al., (2019) and in Ecuador by  
48 Rosttlers et al., (2019a), on Ivory Coast chocolates by Assi-Clair et al., (2019), and on the nibs  
49 de Criollo by Ascrizzi et al., (2017), identified the predominance of tetramethylpyrazine in  
50 relation to the other pyrazines. Other examples of pyrazines reported in the samples were  
51 methyl pyrazine; 2,5-dimethyl-pyrazine; 2,6-dimethyl-pyrazine; 2,3-dimethyl-pyrazine and 2-  
52 ethyl-6-methyl-pyrazine, all of which contributed appreciable aromas of almonds, roasted  
53 almonds, chocolate and cocoa. 2-Ethyl,2,5-dimethyl-pyrazine and 2,3-diethyl-5-methyl-  
54 pyrazine impart undesirable earthy and roasted aromas (AFOAKWA, 2012) as noted in Ilhéus  
55 5, Itacaré<sup>3</sup>, Uruçuca<sup>2</sup>, Porto Seguro<sup>2</sup>, Ibicaraí<sup>1</sup> and Floresta Azul<sup>1</sup>, at rates below 0.7%. These  
56 pyrazines were also recognized in research carried out by Frauendorfer and Schieberle (2019)  
57 on roasted cocoa beans from Ghana.

58 *Terpenes*. In the early period, it was possible to identify the highest concentrations of ocimene:  
59 Jaguaquara<sup>1</sup> (0.68%), Itacaré<sup>2</sup> (0.28%), Porto Seguro<sup>2</sup> (0.28%), Itacaré<sup>1</sup> (0.19%) and Aurelino  
60 Leal<sup>1</sup> (0.16%) (Table 2). Linalool and ocimene are related to floral notes and the potential for  
61 fine cocoa. According to the literature, linalool and ocimene were found in cocoa pulp and in  
62 greater amounts in the pulp than in cotyledons (KADOW, et al., 2013; PINO, CEBALLOS,  
63 QUIJANO, 2010).

#### 64 Key scents and technological markers

65 Fourteen compounds in the samples were identified as key aroma markers and technological  
66 markers, which, according to the study by Magagna et al., (2017), help to determine the  
67 aromatic properties and quality of cocoa. Among the 19 samples of nibs analyzed, 5 key aromas  
68 were found: acetic acid; phenylethyl alcohol; 3-methyl-1-butanol; and trimethyl and 2-ethyl-  
69 3,5-dimethyl pyrazines. Technological markers were: 2,3-butanediol; 2-furan methanol; and  
70 methyl pyrazines; 2,5-dimethyl; 2,6-dimethyl; ethyl; 2,3-dimethyl; 2-ethyl,6-methyl and  
71 tetramethyl.

72 The pyrazine group had the highest number of recognized markers, and percentages in all  
73 samples (reaching 46.2% in Ibicaraí<sup>1</sup>), with the exception of Maraú<sup>1</sup> and Jaguaquara<sup>1</sup>, in which  
74 the acid group was more pronounced. The predominance of pyrazines in Criollo cocoa nibs was  
75 similarly mentioned by Ascrizzi et al. (2017). However, different results for chocolate samples  
76 from hybrid cacao trees from Bahia, Brazil, where Visitin et al. (2017) did not detect the  
77 presence of pyrazines in their samples and Moreira et al. (2018) identified low values (<<10%).  
78 Pyrazines can be influenced by several parameters, such as the type and time of fermentation,  
79 climatic conditions, maturation and storage of the bean, type of cocoa and percentage variations  
80 of pulp/bean. In addition, chocolate processing can influence its development (MOREIRA et  
81 al., 2018).

82 With negative aspects, acetic acid, seen in all samples, is considered a serious index of a  
83 defective aromatic quality of cocoa beans (ASSI-CLAIR et al., 2019). As for the results in

84 Maraú1, the percentage (20.48%) is similar to that reported by Calva Estrada et al. (2020) in  
85 chocolate samples from the Amazon (22.4%).

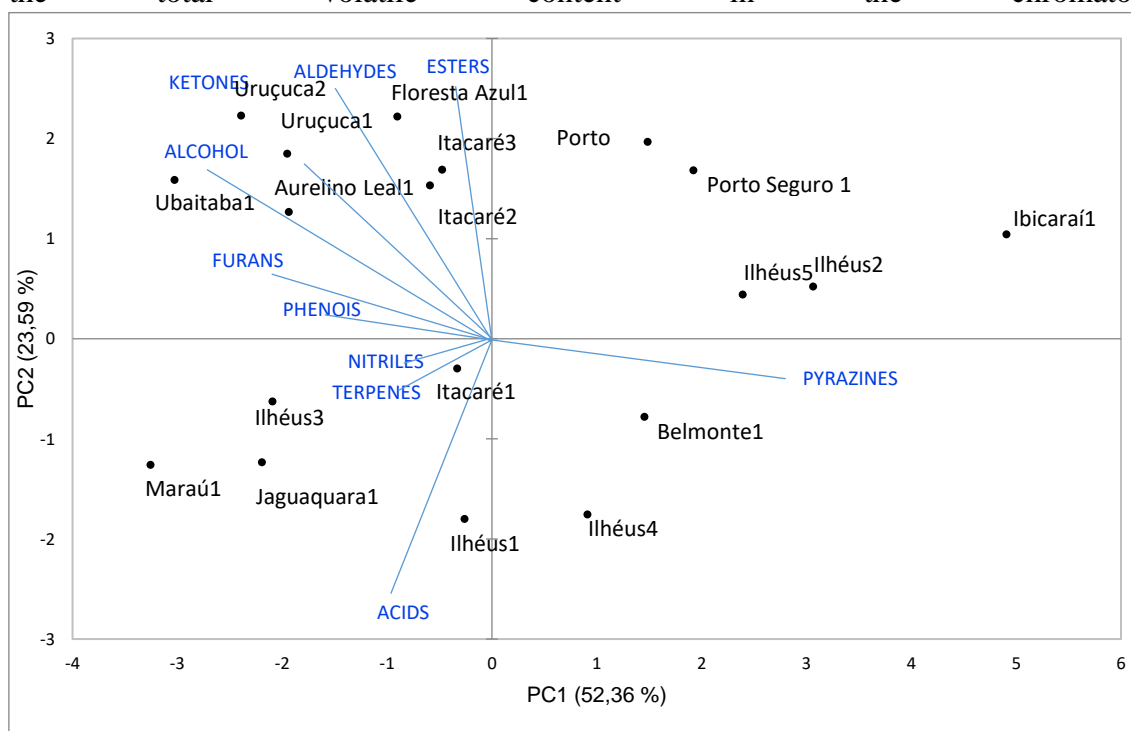
86 Phenethyl alcohol is quite active in odor in cocoa liquors and chocolates, characterized with its  
87 typical notes of honey and flowers (TUENTER et al., 2020) and with results in all nibs samples.  
88 These are also in the samples of fermented grains from Bahia de Moreira et al. (2018). Only in  
89 samples Ilhéus 2 and 3 was it possible to identify the marker 2,3-butanediol.

90 The technological marker 2-furan methanol, with a burnt aroma, is seen in Ilhéus 2, 3 and 4,  
91 Itacaré2, Uruçuca1, Porto Seguro 1 and 2 and Belmonte1, and also in chocolates from  
92 Venezuela according to Calva Estrada et al., (2020). In all results, except Maraú1, the key aroma  
93 3-methyl, butanal (malty aroma) was identified.

94 Thus, the samples of Bahia nibs in this study present in their volatile composition essential  
95 desirable markers, such as pyrazines and phenylethyl alcohol, volatile compounds present in  
96 fine cocoa. Evidencing its potential for the production of fine chocolates.

#### 97 Principal Components Analysis (PCA) and Hierarchical Grouping (AHA)

98 Principal Component Analysis-PCA (Figure 1) was performed in order to correlate volatile  
99 compounds with their localities of origin. The volatile compound data were plotted based on  
100 the application of variance in the relative percentages of chemical compounds calculated from  
101 the total volatile content in the chromatograms.



102  
103 Fig. 1 Principal Component Analysis Score and Factor loading of volatile compounds in roasted cocoa nibs.

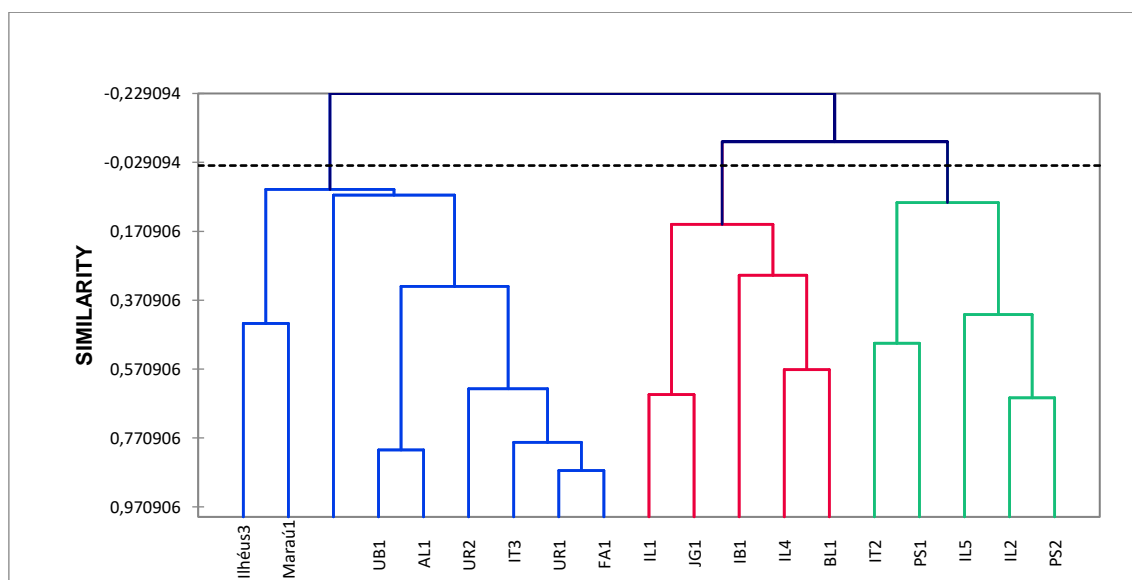
104

105 The results of scores of the first principal components, CP1 and CP2 (Figure 1) explained  
106 respectively 52.36% and 23.59% and demonstrated the variance stored in each principal  
107 component expressed by the eigenvalues of the standardized matrix. The first two factors are  
108 responsible for 75.95% of variability. Through the PCA, it was verified that the pyrazine group

109 is predominant over the others, and its presence is inverse to that of groups such as acids.  
 110 Pyrazines are positively correlated with samples from Porto Seguro 1 and 2, Ilhéus 2, 4 and 5,  
 111 Ibicará1 and Belmonte1. The samples referring to the locations of Itacaré1, Jaguaquara1, Ilhéus  
 112 1 and 3 and Maraú1, are found in the third quadrant, and are negatively related to the chemical  
 113 group of acids, terpenes and nitriles, notably to acetic acid in Maraú1. This carboxylic acid  
 114 connotes vinegar and fermented aromas, its presence is undesirable (APROTOSOAIÉ, LUCA,  
 115 MIRON, 2016).

116 The other chemical groups: aldehydes, phenols, esters, ketones, furans and alcohols, were  
 117 grouped in the second quadrant and negatively concatenated samples Aurelino Leal1,  
 118 Ubaitaba1, Uruçuca 1 and 2, Itacaré 2 and 3 and Floresta Azul1.

119 The hierarchical analysis is based on the similar characteristics of the samples, through the  
 120 construction of a dendrogram (Figure 2). Three distinct groups were formed. The first had nine  
 121 samples, all located in the Ilhéus-Itabuna Microregion, with the exception of Maraú1, which is  
 122 in the Valença Microregion. This group, characterized by: high levels of aldehydes, ketones  
 123 and phenols (Figure 3). Furthermore, alcohol, appreciated in fine cocoa, is the majority in this  
 124 first group (Figure 3). Of the nine samples, six were collected in the main season and the others  
 125 in the early season.

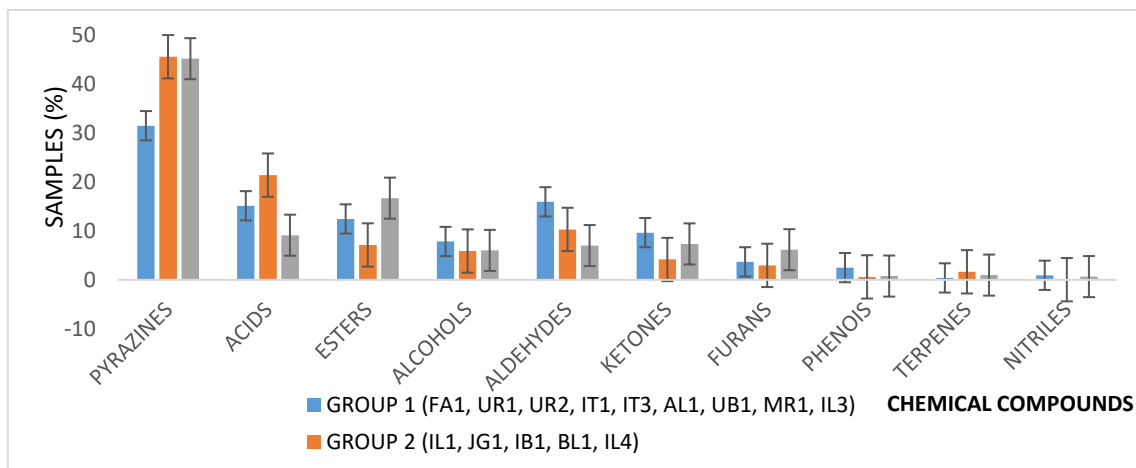


126

127 Fig. 2 Hierarchical cluster analysis of roasted cocoa nibs samples regarding the profile of volatile compounds.

128

129 In the second group, samples Ilhéus1 and 4, collected in the main harvest, were correlated with  
 130 the highest percentages of acids (Figure 3), especially acetic acid. However, there was a more  
 131 pronounced identification of terpenes: linalool and ocymene (Figure 3), substances normally  
 132 found in high quality cocoa. The presence of acids in cocoa products is associated with  
 133 unfavorable sensations of smell and taste. Regarding the place of origin, the municipalities  
 134 belong to different microregions, Jaguaquara from the Microregion of Jequié and the other  
 135 Ilhéus, Itacaré and Belmonte from the Microregion of Ilhéus-Itabuna.



136

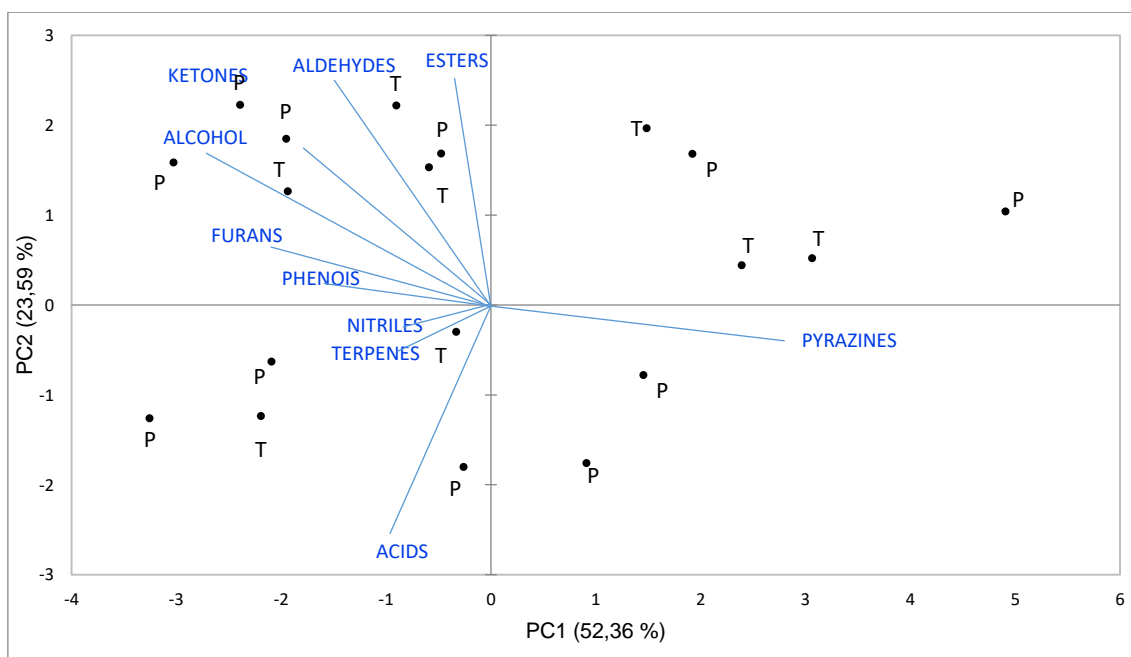
137 Fig. 3 Bar graph of the three groups formed by the similarities of the roasted cocoa nibs.

138

139 Samples Ilhéus 2 and 5 are located in the third group and were similar in terms of the early  
 140 harvest period, and the majority concentration of pyrazines, esters and furans (Figure 3). Porto  
 141 Seguro 1 and 2, in the same group, indicate equivalence between the main and early harvests.

142 The samples that constituted groups 1 and 2 are mostly collected in the main harvest and group  
 143 3 in the early season, indicating a greater presence of esters and furans in the early harvest  
 144 period and of other chemical compounds in the main harvest period. (Figure 4). The presence  
 145 of pyrazines, the major component, was described, according to this study, in high levels  
 146 regardless of the harvest period. Itacaré 1 and 3 are located in group 1, although they have a  
 147 different harvest period, while Itacaré2 in the early period is not grouped with Itacaré1.

148 The group of acids, as well as aldehydes, ketones and terpenes present higher concentrations in  
 149 the main harvest period, while alcohols, esters and furans in the early harvest (Figure 4).



150

151 Fig. 4 Score and factor loading of Principal Component Analysis of volatile compounds in nibs in different harvest  
 152 periods, P (principal) and T (off season).

153

154 Several conditions such as climate, soil, harvest, fermentation and drying variables affect the  
155 quality of cocoa, which may be the factor responsible for the samples showing limited similarity  
156 (ACIERNO et al., 2016).

157

#### 158 **4 CONCLUSION**

159 The volatile profile of nibs from southern Bahia was characterized by ten chemical groups:  
160 pyrazines, alcohols, phenols, aldehydes, ketones, acids, esters, nitriles and pyridines, furans and  
161 terpenes. Phenylethyl alcohol was identified in all samples, an important, perceptible and  
162 appreciated key aroma, with the highest concentration in the alcohol class. Acetic acid, another  
163 key aroma, dominated the group of acids, detected in all samples tested and its highest content  
164 was described in Maraú 1. The predominant chemical class in general in the samples were  
165 pyrazines, followed by acids and esters.

166 The study showed that there was a relationship of similarity between the samples regarding the  
167 parameters of geographic location, evidencing the search for the Denomination of Origin seal  
168 to be concise. The samples referring to the municipalities of Ilhéus, Porto Seguro and Uruçuca  
169 showed such behavior, aggregated by region in the dendrogram presented. The parameter of  
170 harvest period, main and early harvest, also directly affected the volatile composition of the  
171 samples, the early period was marked by the more accentuated presence of esters and pyrazines,  
172 and lower acids, which would provide a good quality chocolate, since the main crop, despite  
173 also being identified by a dominant percentage of pyrazines, the acids were perceived in a  
174 superior way when compared to the early period crop.

175 The volatile profile of the samples is marked by a high concentration of pyrazines, especially  
176 tetramethyl pyrazine, a parameter similar to that of high quality cocoa of the Criollo variety.  
177 External parameters such as fermentation, drying and roasting time were similar for all samples,  
178 demonstrating that geographic locations, as well as the planting and harvesting period, directly  
179 interfere in the quality of the final product.

180

#### 181 **Author Contributions**

182 **Fernanda Antonia de Souza Oliveira:** Conceptualization, Methodology, Validation,  
183 Investigation, design and perform the experiments. **Eliete da Silva Bispo:** Conceptualization,  
184 Data curation, Formal analysis, Writing-review & editing, Supervision, Funding acquisition,  
185 Primary responsibility for the final content. . **Adriana Cristina Reis Ferreira:**  
186 Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Writing-review & editing, Supervision,  
187 Funding acquisition, Primary responsibility for the final content. **Sérgio Eduardo Soares:**  
188 Conceptualization, Formal analysis, Writing-review & editing, Project administration, Funding  
189 acquisition, Primary responsibility for the final content.

190

#### 191 **Conflicts of interest**

192 All the authors declare no conflict of interest with regard to the described research, the  
193 publication of the results, and financial issues.

194

### 195 **Acknowledgements**

196 This work was financially supported by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e  
197 Tecnológico (CNPq, nº 372364/2018-7).

198

199

200

### 201 **References**

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

206 AFOAKWA, E. O. Chocolate and cocoa, flavor and quality. Kirk-Othmer Encyclopedia  
207 **Chemistry Technology**, p. 1–19, 2012.

208 APROTOSOAIÉ, A. C.; LUCA, S. V.; MIRON, A. Flavor Chemistry of Cocoa and Cocoa  
209 Products—An Overview. **Comprehensive Review sin Food Science and Food Safety**, v. 15,  
210 p. 73- 91, 2016.

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

214 ASSI-CLAIR, B. J.; KONÉ, M. K.; KOUAMÉ, K.; LAHON, M.C.; BERTHIOT,  
215 L.; DURAND, N.; LEBRUN, M.; JULIEN-ORTIZ, A.; MARAVAL, I.; BOULANGER,  
216 R.; GUÉHI, T. S. Effect of aroma potential of *Saccharomyces cerevisiae* fermentation  
217 on the volatile profile of raw cocoa and sensory attributes of chocolate produced thereof.  
218 **European Food Research and Technology**, v. 245, p. 1459–1471, 2019.

219 ASZYK, J.; KUBICA, P.; WOŹNIAK, M. K; NAMIEŚNIK, J.; WASIK, A.; KOT-WASIK,  
220 A. Evaluation of flavour profiles in e-cigarette refill solutions using gas chromatography-  
221 tandem mass spectrometry. **Journal of chromatography A**, p. 3-15, 2018.

222 BONVECHI, J. S. Investigation of aromatic compounds in roasted cocoa powder. **European**  
223 **Food Research and Technology**, v. 221, p. 19–29, 2005.

224 BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 38, de  
225 23 de junho de 2008. **Diário Oficial da União**, Brasília, 24 jun. 2008.

226 **BRASIL**, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento –MAPA. Proposta brasileira à  
227 ICCO país produtor e exportador de cacau fino ou de aroma (Anexo “C” do Acordo  
228 Internacional do Cacau, 2010), 2019. Disponível em: <  
229 [file:///C:/Users/Usu%C3%A1rio/Downloads/App\\_46RO\\_Cacau\\_ICCO.pdf](file:///C:/Users/Usu%C3%A1rio/Downloads/App_46RO_Cacau_ICCO.pdf)>



- 230 CALVA-ESTRADA, S. J.; UTRILLA-VÁZQUEZ, M.; VALLEJO-CARDONA, M.;  
231 ROBLERO-PÉREZ, D. B.; LUGO-CERVANTES, E. Thermal properties and volatile  
232 compounds profile of commercial dark-chocolates from different genotypes of cocoa beans  
233 (*Theobroma cacao L.*) from Latin America, *Food Research International*, p. 136, 2020
- 234 CORDERO, C.; GUGLIELMETTI, A.; BICCHI, C.; LIBERTO, E.; BAROUX, L.; MERLE,  
235 P.; TAO, Q.; REICHENBACH, S. E. Comprehensive two-dimensional gas chromatography  
236 coupled with time flight mass spectrometry featuring tandem ionization: Challenges and  
237 opportunities for accurate fingerprinting studies. *Journal of Chromatography A*, v. 1597, p.  
238 132- 141, 2019a.
- 239 COUNET, C.; CALLEMIEN, D.; OUWERX, C.; COLLIN, S. Use of gas chromatography-  
240 olfactometry to identify key odorant compounds in dark chocolate. Comparison of samples  
241 before and after conching. *Journal Agriculture and Food Chemistry*, v. 50, n. 8, p. 2385–  
242 91, 2002.
- 243 DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C. Componentes voláteis do café  
244 torrado. Parte I: compostos heterocíclicos- Revisão, *Química Nova*, v.22, n. 2, 1999.
- 245 EFSA (2012) Scientific Opinion on the modification of the authorisation of a health claim  
246 related to cocoa flavanols and maintenance of normal endothelium-dependent  
247 VASODILATION pursuant to Article 13(5) of **Regulation (EC) No 1924/2006** following a  
248 request in accordance with Article 19 of Regulation (EC) No 1924/2006. *EFSA J* 12(5):3654
- 249 ETENE (Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste), **Caderno Setorial Etene**,  
250 Ano 6, n. 149, janeiro, 2021. Disponível em: < [https://www.bnb.gov.br/s482-](https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/650/3/2021_CDS_149.pdf)  
251 [dspace/bitstream/123456789/650/3/2021\\_CDS\\_149.pdf](https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/650/3/2021_CDS_149.pdf)> Acesso em: maio de 2022.
- 252 FADEL, H. H. M.; ABDEL-MAGEED, M.A.; ABDEL-SAMAD, A. K. M. E.; LOTFY, S. N.  
253 Cocoa substitute: evaluation of sensory qualities and flavour stability. *European Food*  
254 **Research Technology**, v. 223, n.1, p. 125–131, 2006.
- 255 FIGUEROA, J. G.; VARGAS, L. F. Evaluación de des, fsc y SPME/CG-MS para la  
256 extracción y determinación de compuestos responsables del aroma de café tostado de  
257 Vilcabamba – Ecuador, *Revista Química Nova*, v. 39 n. 6, 2016.
- 258 FRAUENDORFER, F.; SCHIEBERLE, P. Key aroma compounds in fermented *Forastero*  
259 cocoa beans and changes induced by roasting. *European Food Research and Technology*,  
260 v. 245, p. 1907–1915, 2019.
- 261 HINNEH, M.; WALLE, D. V.; TZOMPA-SOSA, D. A.; WINNE, A. DE; TERMOTE, S.;  
262 MESSENS, K.; DURME, J. V.; AFOAKWA, E. O.; COOMAN, L. DE; DEWETTINCK, K.  
263 Tuningthe aroma profiles of *FORASTERO* cocoa liquors by varying pod storage and bean  
264 roasting temperature, *Food Research International*, v. 125, p. 108550, 2019.
- 265 LEMOS, M. R. B.; SIQUEIRA, E. M. de A.; ARRUDA, S. F.; ZAMBIAZI, R. C. The effect  
266 of roasting on the phenolic compounds and antioxidant potential of baru nuts [*Dipteryx*  
267 *alata* Vog.], *Food Research International*, v. 48, n. 02, p. 592-597, 2012.
- 268 KADOW, D.; BOHLMANN, J.; PHILLIPS, W.; LIEBEREI, R. Identification of main fine  
269 flavour components in two genotypes of the cocoa tree (*Theobroma cacao L.*). *Journal*  
270 **Applied Botany and Food Quality**, v. 86, n. 1, p. 90–9, 2013.

- 271 KOWALSKA, J.; KOWALSKA, H.; CIESLAK, B.; MAJEWSKA, E.; CIECIERSKA, M.;  
272 DEREWIKA, D.; LENART, A. Influence of sucrose substitutes and agglomeration on  
273 volatile compounds in powdered cocoa beverages. **Journal Food Science and Technology**,  
274 v. 57, n. 1, p. 350–363, January 2020.
- 275
- 276 MAGAGNA, F.; GUGLIELMETTI, A.; LIBERTO, E.; REICHENBACH, S. E.;  
277 ALLEGRUCCI, E.; GOBINO, G.; BICCHI, C.; CORDERO, C. Comprehensive Chemical  
278 Fingerprinting of High-Quality Cocoa at Early Stages of Processing: Effectiveness of  
279 Combined Untargeted and Targeted Approaches for Classification and Discrimination,  
280 **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, p.6329–6341, 2017
- 281
- 282 MELO, C. W. B. de. **Avaliação físico-química e identificação dos compostos voláteis em**  
283 **chocolates provenientes de diferentes variedades de cacau (*Theobroma Cacao L.*)**, 2018.  
284 Dissertação de Mestrado (Ciência de Alimentos) Faculdade de Farmácia, Universidade  
285 Federal da Bahia, Salvador, 2018.
- 286 MOREIRA, I. M. DA V.; VILELA, L. DE F.; SANTOS, C.; LIMA, N.; SCHWAN, R. F.  
287 Volatile compounds and protein profiles analyses of fermented cocoa beans and chocolates  
288 from different hybrids cultivated in Brazil, **Food Research International**,  
289 v. 109, p. 196-203, 2018.
- 290 OLIVEIRA, L. F.; BRAGA, S. C. G. N.; AUGUSTO, F.; HASHIMOTO, J. C.; EFRAIM, P.;  
291 POPPI, R. J. Differentiation of cocoa nibs from distinct origins using comprehensive two-  
292 dimensional gas chromatography and multivariate analysis, **Food Research International**, v.  
293 90, p. 133–138, 2016
- 294 PINI, G. F., de BRITO, E. D., GARCÍA, N. H. P., VALENTE, A. L. P., AUGUSTO, F. A  
295 headspace solid phase microextraction (HS-SPME) method for chromatographic  
296 determination of alkylpyrazines in cocoa samples. **Journal of the Brazilian Chemical**  
297 **Society**, v. 15, n.2, p. 267-271, 2004.
- 298 PINO, J. A.; MESA, J.; MUNOZ, Y.; MARTI, M. P.; MARBOT, R. Volatile components  
299 from mango (*Mangifera indica L.*) cultivars. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,  
300 v. 53, p. 2213 - 2223, 2005.
- 301 PINO, J. A.; CEBALLOS, L.; QUIJANO, C. E. Headspace volatiles of *Theobroma cacao L.*  
302 pulp From Colombia. **Journal Essential Oil Research**, v. 22, n. 2, p. 113–115, 2010.
- 303 ROCHA, I. S. **Influência do tempo e temperatura de torração de amêndoas de cacau nas**  
304 **características sensoriais de chocolates**, 2016. Dissertação de Mestrado (Ciência de  
305 Alimentos) Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016.
- 306 RODRIGUEZ-CAMPOS, J.; ESCALONA-BUENDÍA, H.B.; CONTRERAS-RAMOS, S. M.;  
307 OROZCO-AVILA, I.; JARAMILLO-FLORES, E.; LUGO-CERVANTES, E. Effect of  
308 fermentation time and drying temperature on volatile compounds in cocoa. **Food Chemistry**,  
309 v. 88, p. 132:277, 2012.

- 310 ROTTIERS, H.; SOSA, D. A. T.; LEMARCQ, V.; WINNE, A. de; WEVER, J.  
311 de; EVERAERT, H.; JAIME, J. A. B.; DEWETTINCK, K.; MESSENS, K. A multipronged  
312 flavor comparison of Ecuadorian CCN51 and Nacional cocoa cultivars. **European Food**  
313 **Research and Technology**, v. 245, p. 2459–2478, 2019 a.
- 314 ROTTIERS, H.; SOSA, D. A. T.; WINNE, A. DE; RUALES, J.; CLIPPELEER, J.  
315 DE; LEERSNYDER, I. DE; WEVER, J. DE; EVERAERT, H.; MESSENS,  
316 K.; DEWETTINCK, K. Dynamics of volatile compounds and flavor precursors  
317 during spontaneous fermentation of fine flavor Trinitario cocoa beans. **European Food**  
318 **Research and Technology**, v. 245, p. 1917–1937, 2019 b.
- 319 ROTTIERS, H.; SOSA, D. A. T.; VYVER, L. V. DE; HINNEH, M.; EVERAERT, H.;  
320 WEVER, J. DE; MESSENS, K.; DEWETTINCK, K. Discrimination of Cocoa Liquors Based  
321 on Their Odor Fingerprint: a Fast GC Electronic Nose Suitability Study, **Food Analytical**  
322 **Methods**, v. 12, p. 475–488, 2019 c.
- 323 SALTINI, R.; AKKERMAN, R.; FROSCHE, S. Optimizing chocolate production through  
324 traceability: A review of the influence of farming practices on cocoa bean quality, **Food**  
325 **Control**, v. 29, n. 1, p. 167-187, 2013
- 326 SEBRAE- Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. Análise Estratégica  
327 Setorial- Cacau do Sul da Bahia, 2019. Disponível em: < [https://arapyau.org.br/wp-](https://arapyau.org.br/wp-content/uploads/2019/05/PUBLICA%C3%87%C3%83O_SEBRAE_BA_estudo-de-mercados-para-o-cacau.pdf)  
328 [content/uploads/2019/05/PUBLICA%C3%87%C3%83O\\_SEBRAE\\_BA\\_estudo-de-](https://arapyau.org.br/wp-content/uploads/2019/05/PUBLICA%C3%87%C3%83O_SEBRAE_BA_estudo-de-mercados-para-o-cacau.pdf)  
329 [mercados-para-o-cacau.pdf](https://arapyau.org.br/wp-content/uploads/2019/05/PUBLICA%C3%87%C3%83O_SEBRAE_BA_estudo-de-mercados-para-o-cacau.pdf)> Acesso em: set. 2020
- 330 SCHWAN, R. F.; WHEALS, A. E.; The microbiology of cocoa fermentation and its role in  
331 chocolate quality, **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 44, n. 4, p. 205-221,  
332 2004.
- 333 TUENTER, E.; DELBAERE, C.; WINNE, A. DE; BIJTTEBIERA, S.; CUSTERS, D.;  
334 FOUBERT, K.; DURME, J. V.; MESSENS, K.; DEWETTINCK, K.; PIETERS, L. Non-  
335 volatile and volatile composition of West African bulk and Ecuadorian fine-flavor cocoa  
336 liquor and chocolate. **Food Research International** v. 130, p. 108943, 2020.
- 337 TRAN, P. D.; VAN DE WALLE, D.; CLERCQ, N. DE; WINNE, A. DE; KADOW,  
338 D.; LIEBEREI, R.; MESSENS, K.; TRAN, D. N.; DEWETTINCK, K.; VAN DURME,  
339 J. Assessing cocoa aroma quality by multiple analytical approaches, **Food Research**  
340 **International**, v. 77, p. 657-669, 2015.
- 341 VISINTIN, S.; RAMOS, L.; BATISTA, N.; DOLCI, P.; SCHWAN, F.; COCOLIN, L. Impact  
342 of *Saccharomyces cerevisiae* and *Torulaspota delbrueckii* starter cultures on cocoa beans  
343 fermentation, **International Journal of Food Microbiology**, v. 257, p. 31–40, 2017.
- 344 ZELLNER, B.A.; BICCHI, C.; DUGO, P.; RUBIOLO, P.; DUGO, G.; MONDELLO, L.  
345 Linear retention indices in gas chromatographic analysis: a review. **Flavour and Fragrance**  
346 **Journal**, v.23, p. 297-314, 2008.  
347