

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS ALIMENTOS
PROGRAMA DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DOS ALIMENTOS**

ALINE REY MÖLLER

DO CACAU AO CHOCOLATE: Fatores relacionados ao sabor e aroma

PORTO ALEGRE

2023

ALINE REY MÖLLER

DO CACAU AO CHOCOLATE: Fatores relacionados ao sabor e aroma

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Alimentos do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Orientadora: Profa. Dr^a.Juliane Elisa Welke

PORTO ALEGRE

2023

CIP - Catalogação na Publicação

Rey Möller, Aline
DO CACAU AO CHOCOLATE: Fatores relacionados ao
sabor e aroma / Aline Rey Möller. -- 2023.
54 f.
Orientadora: Juliane Elisa Welke.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Curso de
Engenharia de Alimentos, Porto Alegre, BR-RS, 2023.

1. Flavour. 2. Chocolate. 3. Aroma. 4. Qualidade.
5. Compostos voláteis. I. Welke, Juliane Elisa,
orient. II. Título.

ALINE REY MÖLLER

DO CACAU AO CHOCOLATE: Fatores relacionados ao sabor e aroma

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Alimentos

Aprovado em: Porto Alegre, 05 de abril de 2023.

Prof^a. Dr^a Juliane Elisa Welke – UFRGS

Orientadora

Prof. Dr. Gustavo Pires Costa – UFRGS

Examinador

M^a. Karolina Cardoso Hernandes – UFRGS

Examinadora

AGRADECIMENTOS

Lembro de estar em uma aula de Introdução à Engenharia de Alimentos, lá em 2015, e pensar: “Caramba, eu não vejo a hora de me formar” e finalmente esse dia está chegando... Foram seis longos anos de graduação de muito aprendizado e conhecimento técnico, e não só referente à Ciência e Tecnologia de Alimentos, mas sobre a questão de aprender a lidar com as pessoas, entender melhor o outro e eu sou grata a cada um que esteve comigo nessa caminhada.

Sou muito grata, primeiramente à Deus, porque tenho certeza que sem Ele eu não conseguiria. À minha família, que sempre me apoiou e me ajudou em absolutamente tudo, principalmente minha mãe, meu pai (que infelizmente não está comigo fisicamente, mas sei que de alguma forma ele está) e meu irmão.

Tenho muito a agradecer por todas as pessoas que conheci em minha trajetória acadêmica, guardarei todos dentro do meu coração para sempre. Em especial, às minhas amigas Carolzinha, Gabi e Gê, pois nos apoiamos muito e juntas nos tornamos mais fortes.

Quero agradecer também a ODARA por todo o conhecimento agregado até aqui (e além) e que contribuiu para a escolha do tema do trabalho.

Por fim, mas não menos importante, agradeço imensamente a Prof^a Juliane que me acompanhou e me orientou neste processo (além de também em outros momentos da minha trajetória acadêmica). Aprendi muito e guardarei sempre comigo!

RESUMO

O chocolate é um dos doces mais consumidos do mundo e sua produção está em crescente expansão. Para obter um produto de qualidade e com aroma e sabor característicos, é necessário que os processos para a fabricação deste produto sejam controlados e realizados de forma eficiente. Este trabalho objetivou estudar, com base em dados da literatura, as fases de produção e a formação dos compostos voláteis e não voláteis do chocolate. O cacau passa por algumas etapas de beneficiamento nas fazendas, incluindo: colheita, quebra dos frutos, fermentação, secagem e armazenamento. Dentre elas, a fermentação é a que possui maior importância, pois forma os compostos de aroma e sabor do chocolate. As etapas posteriores (seleção de grãos, alcalinização, torrefação, trituração e moagem, mistura, refino, conchagem, temperagem, resfriamento e moldagem e embalagem) acontecem na indústria, sendo que a etapa de torrefação também contribui para a formação de compostos responsáveis pelo aroma e sabor do chocolate. Além disso, a formação destes compostos também depende do genótipo e variedade do cacau. Os voláteis correspondem a diferentes classes químicas como ácidos, ésteres, compostos furânicos, aldeídos, cetonas, entre outros que contribuem tanto para o aroma quanto para o sabor, tendo destaque a pirazina, que possui aromas vegetais e é considerada um composto de qualidade do chocolate. Os compostos não voláteis incluem açúcares, gordura e fenólicos. A teobromina é um composto fenólico não volátil e é considerada também como um parâmetro de qualidade, pois gera amargor neste produto.

Palavras-chave: *Flavour*. Chocolate. Aroma. Compostos voláteis. Qualidade.

ABSTRACT

Chocolate is one of the most consumed sweets in the world and its production is expanding. In order to obtain a quality product with a characteristic aroma and flavor, it is necessary that the processes for the manufacture of this product are controlled and carried out efficiently. This work aimed to study, based on data from the literature, the stages of production and the formation of volatile and non-volatile compounds in chocolate. Cocoa goes through some processing steps on the farms, including: harvesting, fruit breaking, fermentation, drying and storage. Among them, fermentation is the most important, as it forms the aroma and flavor compounds of chocolate. The subsequent stages (bean selection, alkalization, roasting, crushing and grinding, mixing, refining, conching, tempering, cooling and molding and packaging) take place in the industry, and the roasting stage also contributes to the formation of compounds responsible for the aroma and chocolate flavor. Furthermore, the formation of these compounds also depends on the cocoa genotype and variety. The volatiles correspond to different chemical classes such as acids, esters, furanic compounds, aldehydes, ketones, among others that contribute to both the aroma and the flavor, with emphasis on pyrazine, which has vegetable aromas and is considered a quality compound of chocolate. Non-volatile compounds include sugars, fat and phenolics. Theobromine is a non-volatile phenolic compound and is also considered a quality parameter, as it generates bitterness in this product.

Keywords: Flavor. Chocolate. Aroma. Volatile compounds. Quality.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-----------|
| Figura 1 - Estrutura dos grãos de cacau..... | 17 |
| Figura 2 - Compostos fenólicos do cacau..... | 18 |
| Figura 3 - Fluxograma de beneficiamento do cacau..... | 28 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----------|
| Tabela 1 - Compostos relacionados ao aroma e sabor do chocolate..... | 38 |
|---|-----------|

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 11 |
| 2. OBJETIVOS | 12 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL: | 12 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS: | 12 |
| 3. METODOLOGIA..... | 13 |
| 4. DADOS DE PRODUÇÃO DE CACAU E CONSUMO DE CHOCOLATE..... | 14 |
| 5. CACAU | 15 |
| 5.1 PLANTA..... | 15 |
| 5.2 COMPOSIÇÃO DO CACAU | 16 |
| 6. PRÉ-PROCESSAMENTO | 19 |
| 6.1 COLHEITA..... | 19 |
| 6.2 QUEBRA/ABERTURA DOS FRUTOS | 20 |
| 6.3 FERMENTAÇÃO | 21 |
| 6.3.1 REAÇÕES ENZIMÁTICAS E FORMAÇÃO DE PRECURSORES DE SABOR E AROMA | 24 |
| 6.4 SECAGEM..... | 25 |
| 6.5 ARMAZENAMENTO..... | 26 |
| 7. CHOCOLATE | 27 |
| 8. PROCESSAMENTO..... | 28 |
| 8.1 SELEÇÃO DE GRÃOS E QUALIDADE | 29 |
| 8.2 ALCALINIZAÇÃO..... | 29 |
| 8.3 TORREFAÇÃO..... | 30 |
| 8.3.1 REAÇÃO DE MAILLARD | 31 |
| 8.3.2 DEGRADAÇÃO DE STRECKER | 32 |
| 8.3.3 OXIDAÇÃO LIPÍDICA | 32 |
| 8.3.4 DEGRADAÇÃO DE POLIFENÓIS | 33 |
| 8.4 TRITURAÇÃO e MOAGEM..... | 33 |

| | | |
|------|--|----|
| 8.5 | MISTURA..... | 34 |
| 8.6 | REFINO..... | 34 |
| 8.7 | CONCHAGEM | 34 |
| 8.8 | TEMPERAGEM | 35 |
| 8.9 | MOLDAGEM E RESFRIAMENTO | 36 |
| 8.10 | EMBALAGEM..... | 36 |
| 9. | COMPOSTOS ASSOCIADOS AO AROMA E SABOR DO CHOCOLATE | 37 |
| 9.1 | COMPOSTOS VOLÁTEIS | 38 |
| 9.2 | COMPOSTOS NÃO VOLÁTEIS | 44 |
| 10. | CONCLUSÃO | 46 |
| 11. | REFERÊNCIAS..... | 47 |

1. INTRODUÇÃO

O cacau é o fruto responsável pela produção do chocolate. De acordo com Farah (2008), existem diferentes tipos de chocolate conforme o teor de massa de cacau presente:

- Branco: 0%;
- Ao leite: 20 a 39%;
- Meio amargo: 40 a 55%;
- Amargo: 56 a 85%.

Estas diferentes classificações compreendem parâmetros de qualidade específicos, como por exemplo, as características organolépticas. Tal como o chocolate amargo que possui mais cacau, aroma e sabor mais intensos do que o chocolate ao leite. Essas características estão relacionadas a diversos fatores, como a variedade e processamento do cacau, os ingredientes presentes na formulação, variáveis do processamento realizado e a composição dos compostos voláteis e não voláteis que estão diretamente relacionados com o sabor e aroma do chocolate.

Segundo a Norma ISO 5492 de 2008, na qual constam as terminologias referentes a Análise Sensorial, aroma é definido como o “atributo sensorial perceptível pelo órgão olfativo durante a degustação” e sabor a “combinação complexa das sensações olfativas, gustativas e trigeminal percebidas durante a degustação”. Os compostos responsáveis por estes atributos estão naturalmente presentes no cacau ou são desenvolvidos durante o processamento e essas questões são relatadas ao longo do trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL:

Apresentar, com base em dados da literatura, o estado da arte relacionado à produção do cacau e chocolate e da sua contribuição para a presença de compostos voláteis e não voláteis que influenciam no aroma e sabor do chocolate.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Apresentar as etapas de produção do cacau e chocolate;
- Relatar o efeito das etapas de produção do cacau e chocolate na formação do aroma e sabor;
- Descrever a contribuição dos compostos voláteis e não voláteis para o aroma e sabor do chocolate.

3. METODOLOGIA

Este trabalho consiste em uma revisão bibliográfica realizada por meio da consulta a artigos científicos nas bases de dados “Scopus”, “Science Direct”, “Springer Link”, “MDPI” e Biblioteca “SciELO” durante o período de 17 de janeiro a 19 de março de 2023. Combinações entre as palavras-chaves: “*cocoa, chocolate, flavour, aroma, volatile compounds, polyphenols, phenolic compounds, phenolic profile, roasting e fermentation*” foram utilizadas na busca por artigos científicos sobre este tema. A data de publicação dos artigos não foi restringida. Os trabalhos foram elencados a partir de leitura criteriosa do material na íntegra, e julgados conforme a pertinência ao tema proposto. Além disso, também foram realizadas consultas em sites como “Socientifica”, “ABICAB” e “EXAME” para extração de dados de pesquisa para complementação do trabalho.

A escolha do tema teve como motivação conhecer mais sobre o processamento do cacau e produção do chocolate, bem como a formação dos compostos responsáveis pelo aroma e sabor.

4. DADOS DE PRODUÇÃO DE CACAU E CONSUMO DE CHOCOLATE

O chocolate é um dos doces mais consumidos no mundo, e devido a isso, é um dos produtos em crescente expansão de produção ao longo dos anos. Segundo dados de 2022 da Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados (ABICAB), no primeiro trimestre do ano ocorreu um aumento de 6% na produção deste produto.

Dentre uma lista de 10 países, os três que mais produzem cacau no mundo são: Costa do Marfim, Gana e Indonésia. O Brasil se encontra no sétimo lugar, correspondendo a 269.732 toneladas/ano. Além disso, o Brasil ocupou o sétimo lugar da lista dos países que mais exportaram cacau em 2021 (APEXBRASIL, 2021; SOCIENTIFICA, 2022).

Segundo levantamento realizado pela agência Kantar, quase 83% das famílias no Brasil adquiriram chocolate em 2020, o que representa um acréscimo de 1,5% em relação ao ano de 2019. Adicionalmente, o faturamento do setor registrou um aumento, chegando a 11 bilhões de reais, o que representa um incremento de 2,4% se comparado ao ano anterior. De acordo com uma pesquisa conduzida pela Cargill, divulgada recentemente, cerca de um terço dos consumidores norte-americanos alega ter aumentado o consumo de chocolate durante a pandemia. Os consumidores relataram que esse aumento se deve à maior permanência das pessoas em casa e que o chocolate diminui o estresse e concede prazer e conforto (EXAME, 2021). No dia 7 de julho é comemorado o Dia Mundial do Chocolate, data que associa a chegada do cacau na Europa no século 15 (ABICAB, 2022).

5. CACAU

O nome científico do cacau é *Theobroma cacao L.* e do grego, significa “alimento dos deuses”. O cacauzeiro pertence à família *Sterculiaceae* e a origem foi na mitologia por meio do deus asteca Quetzcoalt, que furtou as sementes da árvore sagrada para presentear os homens com os grãos e mostrar que dava prazer e energia. Crê-se que foi assim que as sementes de cacau apareceram na região asteca e geraram a árvore. Porém, primeiramente foi cultivada por sacerdotes e era utilizada como bebida amarga e com “poderes especiais”. Já no Brasil, o cacau começou a ser cultivado na Bacia Amazônica e atualmente, é predominantemente cultivado nas regiões tropicais do mundo (MARTINS, 2007).

5.1 PLANTA

A árvore de cacau é geralmente grandiosa, variando de 4 a 8 metros de altura e se desenvolve melhor à sombra de outras árvores, podendo chegar a 10 metros. É uma planta delicada e sensível a climas extremos. Os frutos podem chegar até 25 centímetros de comprimento e se desenvolvem a partir de 5 anos do plantio do cacauzeiro (AFOAKWA 2016; MARTINS, 2007).

Existem três variedades de cacau comumente conhecidas: Forasteiro, Crioulo e Trinitário.

FORASTEIRO: possuem cotilédones de cor marrom-escuro e são compostos por sabor amargo e mais intenso. A casca é amarelada no estado ideal de maturação do fruto e possui uma forma mais arredondada. Os grãos apresentam cor púrpura pálida a profunda. Os grãos são ricos em sabor de chocolate, mas pobres de sabor frutado. Constitui a maior parte de todo o cacau cultivado, pois é considerado como um produto de alta qualidade (AFOAKWA, 2010; DEZAAN COCOA MANUAL, 2009; HEBBAR et al., 2011).

CRIOULO: essa variedade produz sementes relativamente pigmentadas de vermelho com 20 a 30 grãos brancos ou roxos fracos. Ao contrário do Forasteiro, é pouco cultivada pois possui baixa produtividade e alta vulnerabilidade a doenças e pragas. Possui um sabor menos amargo e mais aromático, além de também apresentar sabor de cacau suave e noz, e por causa disso, os grãos são mais caros (DEZAAN COCOA MANUAL, 2009; RUSCONI e CONTI, 2010).

TRINITÁRIO: essa variedade possui grãos de cores muito variadas, não tendo uma uniformidade. Além de possuir vagens rígidas (AFOAKWA, 2016).

Perdas de cacauzeiros podem ocorrer devido ao ataque de fungos e outras pragas que causam doenças na planta, como por exemplo, a vassoura de bruxa. Por esse motivo, o uso de variedades clonais é uma alternativa para renovação do plantio. Esse método proporciona maior resistência dos cacauzeiros a enfermidades, melhor qualidade e sabor do chocolate, bem como um acréscimo na produtividade (SENAR, 2018).

5.2 COMPOSIÇÃO DO CACAU

O fruto do cacau possui formato oval e é formado pelas sementes (ou grãos) e a casca. Em um mesmo fruto, podem existir de 30 a 50 sementes. As sementes são cobertas por uma polpa mucilaginosa doce e branca e são formadas por dois cotilédones, um embrião e envoltos por uma casca, ou ainda chamada de testa (Figura 1). A casca compõe 10-14% do peso seco e o cotilédone compõe o restante. A testa tem função de barreira semipermeável à corrente de substâncias e entre a semente em si e a polpa. Também atua para barrar os compostos que são liberados do grão durante a fermentação (AFOAKWA 2010; BECKETT, 2009; BIEHL e VOIGT, 1999; OSMAN, NASARUDIN e LEE, 2004; SERRA e SODRÉ, 2021; WOOD e LASS, 1985).

A polpa que recobre os grãos de cacau é mucilaginosa e esbranquiçada. Essa estrutura corresponde ao substrato da fermentação, logo, a composição determina a efetividade desta etapa devido a proliferação dos microrganismos fermentativos. Consiste em um teor de água de 82-87%, 10-15% de açúcar, 2-3% de pentosanos, 1-3% de ácido cítrico e 1-1,5% de pectina. Há também a presença de proteínas, aminoácidos, vitaminas e minerais (AFOAKWA et al., 2008; AFOAKWA, 2010; AMOA-AWUA et al., 2006; BECKETT, 2009; NIELSEN, 2006; THOMPSON, MILLER and LOPEZ, 2001).

Figura 1 - Estrutura dos grãos de cacau



Fonte: FERREIRA et al, 2013.

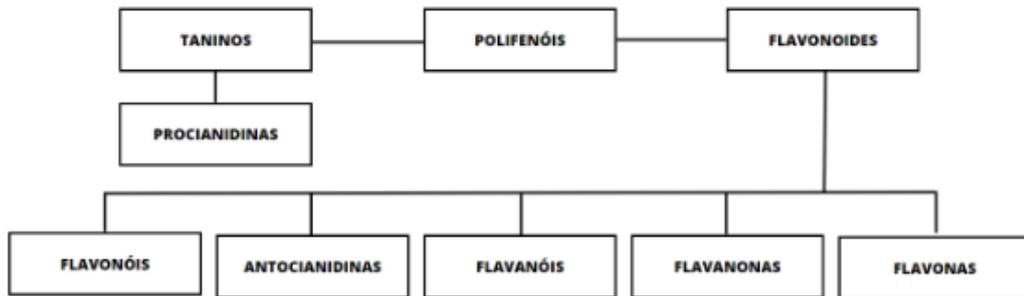
Os açúcares majoritariamente presentes na polpa fresca são sacarose, glicose e frutose e as quantidades se alteram conforme for ocorrendo o amadurecimento do fruto. Possui mais sacarose quando o fruto está verde e mais frutose e glicose quando está maduro. Além de possuir alto teor de açúcar, também possui pectina e outros polissacarídeos, devido a isso, a polpa é bem viscosa (AFOAKWA et al., 2012).

Os cotilédones possuem um terço de gordura, que é a própria manteiga de cacau, e um terço de água. O remanescente consiste em amido, açúcar, compostos fenólicos, entre outros. Esta estrutura apresenta a função de armazenar os nutrientes (AFOAKWA e PATERSON, 2010).

Os compostos fenólicos presentes na semente do cacau são considerados bioativos. Estas substâncias são metabólitos secundários e, portanto, não são responsáveis pelo crescimento do fruto, mas são funcionais (GONZÁLEZ-BARRIO, 2010).

A Figura 2 apresenta um esquema sobre as classes de compostos fenólicos presentes no cacau:

Figura 2 - Compostos fenólicos do cacau.



Fonte: EFRAIM, 2011.

O cotilédone é composto por dois tipos de células de armazenamento do parênquima: as células polifenólicas, que correspondem de 14 a 20% do peso do grão seco. Estas células possuem um único vacúolo que compreende polifenóis e alcalóides, que abrangem teobromina, cafeína e teofilina. Esses alcalóides também são chamados de metilxantinas e são considerados substâncias estimulantes, além de serem responsáveis pelo amargor no chocolate. Estes servem como parâmetros de qualidade, pois somente o cacau possui teobromina como alcalóide principal, então para validar o cacau, este precisa estar presente (MATISSEK, 1997; OSMAN, NASARUDIN e LEE, 2004).

Dentro dos polifenóis, estão presentes os pigmentados, que é o caso das antocianinas, que conferem uma cor púrpura profunda, dependendo do teor presente, aos cotilédones frescos da variedade Forasteiro. Além das antocianinas, estão presentes as procianidinas, compostos que contribuem como precursores para a formação de sabor do cacau e do chocolate (KIM e KEENEY, 1983).

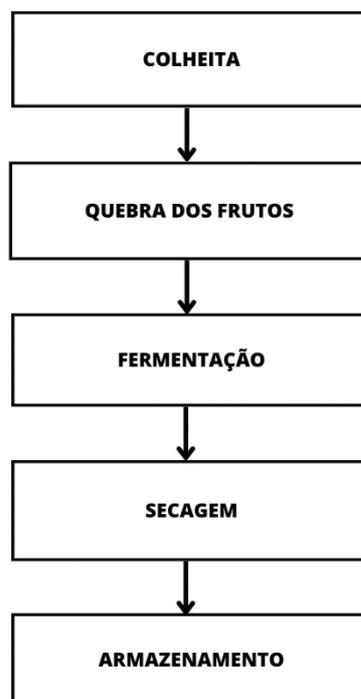
Além disso, há a presença das células proteicas e lipídicas, que possuem citoplasmas com inúmeros vacúolos pequenos de proteínas e lipídios e outras substâncias, como exemplo de grumos de amido (AFOAKWA, 2016).

6. PRÉ-PROCESSAMENTO

Diversos fatores são responsáveis por definir a qualidade do cacau e consequentemente formar os compostos que são determinantes para o aroma e sabor do chocolate. Tais como: regiões de cultivo, qualidade do solo, condições climáticas, diversidade do cacau e, principalmente, a tecnologia da pós-colheita (ACKAR, 2019).

As etapas de beneficiamento do cacau, que acontecem nas fazendas, são necessárias para que a amêndoa seja comercializada para a indústria chocolateira e os seus derivados sejam fabricados (SERRA e SODRÉ, 2021). As etapas do beneficiamento do cacau estão descritas na Figura 3.

Figura 3 - Fluxograma de beneficiamento do cacau.



Fonte: Adaptado de Melo, 2018.

6.1 COLHEITA

Esta etapa acontece de forma manual e é realizada em diferentes épocas do ano conforme a região de cultivo, pois o amadurecimento é dependente da condição climática. O cacauero necessita de climas tropicais, suportando chuvas regulares e

precipitação anual de 1500 a 2000 mm, além de uma média de temperatura de 25° C (ARÊS, 1992).

Os frutos devem ser colhidos nos estádios adequados de maturação, pois precisam possuir as quantidades ideais de açúcar e substratos que depois são consumidos na etapa de fermentação, além de as sementes se desprenderem com facilidade. Se o fruto estiver maduro demais, corre o risco de estarem mais suscetíveis a doenças, além de que pode ocorrer germinação no interior. Em contrapartida, não é recomendável realizar a colheita do fruto imaturo, pois não existem quantidades suficientes de açúcares para serem utilizadas na etapa de fermentação (BATALHA, 2009).

A cor externa do fruto serve como indicador-chave de amadurecimento. A alteração na tonalidade pode ocorrer de verde ou roxo para diversos matizes de vermelho, alaranjado ou amarelo dependendo da variedade do cacau. Por exemplo, o cacau da variedade Trinitário apresenta uma coloração púrpura em seu estado imaturo, contudo quando completamente amadurecida, exibe um aspecto amarelado com discretas marcas arroxeadas (AFOAKWA, 2010; MIKKELSEN, 2010).

A colheita deve ser feita utilizando-se podão e tesoura de poda e deve-se ter cuidado para não cortar o pedúnculo do fruto e danificar a almofada floral, o que pode impedir que novos frutos se desenvolvam. Outro cuidado que deve ser tomado é de não realizar a abertura do fruto nesta etapa, pois pode ocorrer fermentação antes do tempo e assim comprometer a qualidade do cacau (SERRA e SODRÉ, 2021).

6.2 QUEBRA/ABERTURA DOS FRUTOS

Para realizar a quebra do fruto é necessário esperar de 2 a 3 dias após a colheita, pois assim a separação dos grãos da casca é favorecida. Entretanto, se a quebra for postergada além de 3 dias, a qualidade do fruto é comprometida, ocasionando germinação e, conseqüentemente, alterações indesejáveis dos atributos sensoriais do chocolate (SERRA e SODRÉ, 2021).

Os frutos também são abertos manualmente. Com a ajuda de facões é feita a retirada da placenta das sementes colada à polpa, assim permite uma melhor fermentação e colabora para formar as melhores características sensoriais do cacau,

visto que possui um sabor amargo pela grande quantidade de polifenóis presentes (BECKETT, 1994).

Caso os frutos ainda estejam verdes, é importante separá-los dos maduros durante a colheita, uma vez que isso pode impactar negativamente tanto a quantidade quanto a qualidade dos frutos colhidos. Além disso, se os frutos estiverem contaminados por insetos ou fungos, é fundamental separá-los dos frutos saudáveis, pois isso pode afetar a qualidade dos produtos derivados do cacau (SERRA e SODRÉ, 2021).

Após a quebra dos frutos, estes são transferidos para caixas ou cestos para serem destinados à etapa de fermentação. As seguintes etapas descritas (fermentação, secagem e torrefação) são essenciais para a formação do sabor e aroma do cacau, não realizá-las da forma correta pode-se obter amêndoas com gosto adstringente (BRUNETTO et al., 2007).

6.3 FERMENTAÇÃO

Sua principal função é retirar a polpa mucilaginosa que envolve as sementes e levar a formação de compostos precursores de aroma e sabor que são produzidos durante o processo de torrefação por meio da reação de Maillard. Por causa disso, deve ser realizada de maneira rigorosa, visto que a não realização não pode ser corrigida por alguma etapa posterior e ainda permite que o nib (pedaços pequenos de cacau que são derivados do processo de trituração) tenha uma cor cinza ardósia, ao invés da marrom, e um sabor muito amargo e adstringente (BECKETT, 2009; BATALHA, 2009).

Nas fazendas este processo é geralmente realizado em grandes caixas de madeira que possuem capacidade de 1 a 2 toneladas de grãos. Essas caixas podem ter orifícios para escoamento da polpa liquefeita e para a entrada de ar. É preferível que a profundidade desses reservatórios seja de no máximo 50 centímetros para permitir uma boa aeração da massa de cacau, ainda que normalmente os fazendeiros fazem diariamente a transferência de uma caixa para outra para garantir a uniformidade da fermentação (BECKETT, 2009).

O uso de caixas de madeira traz desvantagens na fermentação, como níveis de acidez incompletos e falta de uniformidade do processo, causando a má qualidade do grão. Uma alternativa a isso é o uso de caixas de aço inoxidável, que

possui melhores condições higiênico-sanitárias, porém os fazendeiros são resistentes a esta troca, visto que o custo das caixas de inox é bem mais alto do que as de madeira (PEREIRA et al., 2013).

No geral, a duração desta etapa se dá em cinco dias, mas pode prolongar-se por mais dois dias. Não é aconselhável que a fermentação dure menos de cinco dias ou mais de sete dias, pois uma fermentação prolongada além de sete dias pode resultar em cacau com coloração castanha escura, aroma de amônia ou cheiro desagradável de matéria em decomposição. E menos de cinco dias, pode promover sabor e aroma menos desenvolvidos, bem como uma textura mais áspera e menos suave (DIAS, 2001; FERNÁNDEZ-BARBERY, 1999; FREIRE, 1992).

Durante o processo, é essencial que a massa de sementes seja revolvida regularmente. O revolvimento consiste na movimentação periódica dos grãos no decorrer da fermentação. Esse movimento é de grande importância, pois a aeração controla o nível de acidez, a temperatura e influencia a atividade enzimática necessária para o desenvolvimento do sabor e aroma do chocolate (LEAL et al., 2008; SCHWAN, 1996).

A fermentação ocorre em duas fases que serão descritas abaixo: externa e interna.

Desde a ocorrência da quebra, o fruto torna-se cada vez mais exposto a ataques microbianos, seja por meio da manipulação do fazendeiro, condição da casca e também ação dos insetos da fazenda. Devido a isso, a fase hidrolítica anaeróbia da fermentação externa inicia. Neste processo, as leveduras presentes transformam os açúcares da polpa em etanol e dióxido de carbono. O ácido cítrico também é aproveitado no metabolismo, e por causa disso, ocorre aumento do pH da polpa (AFOAKWA, 2016).

Nas primeiras 24 a 36 horas há predominância das leveduras no processo, depois disso, a proliferação é limitada por causa do aumento do pH do meio. Outrossim, juntamente com a ação das leveduras, há a hidrólise da pectina das paredes celulares da polpa por meio das enzimas pectinolíticas, isso gera a liberação de um conteúdo fluido que escoar da polpa e que pode ser chamado de “suor”. Estes fatores e o aumento da temperatura do meio ocasionam a morte do gérmen, a partir daí os grãos passam a ser chamados de amêndoas (AFOAKWA, 2016).

Por causa dessa ocorrência constante da quebra dos açúcares e da pectina da polpa, espaços ocos no fruto começam a se formar, o que permite a entrada do oxigênio. Além disso, com o aumento do pH e da produção do álcool, acontece a inibição da ação das leveduras do meio. Esses fatores causam o início da fase aeróbia e interna da fermentação (AFOAKWA, 2016).

Conforme vai sucedendo a diminuição da população de leveduras e parte da polpa é quebrada, vai acontecendo o pico de desenvolvimento das bactérias ácido-láticas, que se dá entre 48 e 96 horas de fermentação (elas já estão presentes desde o início do processo) e transformam os açúcares em ácido lático. Apesar de diferentes leveduras estarem presentes nesta etapa, há maior predominância das bactérias do gênero *Lactobacillus* (SCHWAN e WHEALS, 2004).

A temperatura da amêndoa começa a aumentar e chega até 45° C por causa do aumento da atividade microbiana e o meio torna-se cada vez mais aerado devido ao desenvolvimento das bactérias ácido láticas. Essas condições permitem o início da fase de maior crescimento de bactérias acéticas e que passam a ser a microflora dominante. Além disso, as bactérias transformam o etanol que foi produzido pelas leveduras em ácido acético e depois, transformam o ácido acético em dióxido de carbono e água (SCHWAN e WHEALS, 2004). Esta etapa da fermentação acontece dentro da amêndoa, pois os compostos formados na fermentação atravessam lentamente as amêndoas de cacau, causando inchaço e permitindo o contato das enzimas com o substrato, dessa forma ocorrem as reações. Várias transformações bioquímicas ocorrem, como por exemplo: hidrólise de proteínas, que favorece o desenvolvimento de precursores de aroma (compostos que se formarão na torrefação e caracterizam o aroma e sabor do cacau). Além disso, também ocorre oxidação de compostos fenólicos que alteram a cor dos cotilédones e contribui para reduzir a adstringência e amargor das amêndoas (KOBLOITZ, 2011; NIGAM and SINGH, 2014).

Em estágios posteriores da fermentação, mais especificamente, depois do quarto dia de fermentação, começa a acontecer o desenvolvimento de bactérias aeróbias esporuladas do gênero *Bacillus*. Essas bactérias são responsáveis pela formação de compostos químicos que contribuem com a acidez do cacau ou ainda sabores que não são agradáveis ao paladar (AFOAKWA, 2016).

Um ponto crítico nesta etapa de pré-processamento é o desenvolvimento de fungos filamentosos. Em relação à presença de fungos neste processo, Ardhana &

Fleet (2003) relataram a presença de diferentes espécies de fungos filamentosos em quantidades elevadas no início da fermentação. Schwan e Wheals (2004) mencionaram que o desenvolvimento destes fungos pode produzir compostos voláteis indesejáveis, como exemplo do 2-metil-isoborneol, que faz com que a qualidade do cacau se torne inferior.

Basicamente, os fungos do gênero *Aspergillus* é que se destacam, mais precisamente, as espécies da seção *Nigri*, que produzem micotoxinas (compostos produzidos durante o metabolismo secundário de fungos filamentosos). A ocratoxina A é um exemplo e é conhecida por suas características carcinogênicas, nefrotóxicas, teratogênicas e imunotóxicas para animais (COPETTI, 2009; IARC, 1993).

6.3.1 REAÇÕES ENZIMÁTICAS E FORMAÇÃO DE PRECURSORES DE SABOR E AROMA

Inúmeras reações enzimáticas ocorrem na etapa de fermentação, assim como também inativações de enzimas. Polifenoloxidasas, invertases de cotilédone, invertases de polpa e aminopeptidasas são consideravelmente inativadas e a carboxipeptidase parcialmente inativada, enquanto endoprotease e glicosidasas permanecem ativas durante a etapa de fermentação. As enzimas são inativadas pelo calor, ácidos, polifenóis e proteases presentes (HANSEN, del OLMO and BURRI, 1998).

Os polifenóis passam por reações bioquímicas de polimerização e complexação com proteínas, isso faz com que seu teor diminua à medida que a fermentação avança. Além disso, os polifenóis são transformados em quinonas pela polifenoloxidase. As quinonas formadas reagem com compostos que possuem hidrogênio e formam complexos com aminoácidos, aminas e outros compostos contendo enxofre. Essa reação causa diminuição do amargor e da adstringência das amêndoas durante o processo de torrefação. As antocianinas são hidrolisadas pelas glicosidasas e convertidas em açúcares e cianidinas, causando a diminuição da cor dos cotilédones que são roxos na variedade de cacau Forasteiro. Além disso, também ocorre difusão de teobromina e cafeína para as cascas das amêndoas (AFOAKWA, 2016; BECKETT, 2009; DI MATTIA et al., 2017; KONGOR et al., 2016).

Outras reações ocorrem, como a conversão da sacarose em glicose e frutose pelas invertases e a conversão das proteínas em oligopeptídeos e aminoácidos pelas enzimas peptidases e proteases. Estes compostos são precursores da Reação de Maillard que ocorrerá no processo de torrefação e contribuirão para a formação do sabor do cacau (BECKETT, 2009). Basicamente, os precursores de sabor e aroma formados nesta etapa são os seguintes: glicose, leucina, alanina, fenilalanina e tirosina (VOIGT, BIEHL e KAMARUDDIN, 1993).

6.4 SECAGEM

A etapa de secagem é a penúltima fase da tecnologia pós-colheita e consiste em reduzir o grau de umidade dos grãos de 55 até 7,5%. A umidade deve ser reduzida para as amêndoas serem armazenadas em longos períodos até chegar na indústria de chocolates e não correr o risco de ocorrer desenvolvimento de microrganismos indesejáveis. Se o teor ficar abaixo de 5% os grãos se tornam quebradiços e acima de 8% existe também o risco de desenvolvimento de fungos filamentosos (AFOAKWA, 2016).

Enquanto as amêndoas de cacau fermentados estão secando, a polifenoloxidase estimula as reações de oxidação dos compostos polifenólicos, que são então sujeitos à condensação com aminas livres e grupos sulfidríla, resultando na formação de polímeros de cor marrom. Esse processo resulta em novos componentes de sabor e na degradação da integridade da membrana. Essa ação contribui para uma redução adicional do sabor amargo e da adstringência, além de promover a formação da coloração marrom-chocolate nos grãos de cacau que foram adequadamente fermentados (AFOAKWA, 2016; BECKETT, 2009; KONGOR et al., 2016).

Este processo pode ocorrer por métodos naturais ou artificiais. O natural consiste em secagem ao sol em esteiras, bandejas ou terraço no chão por aproximadamente 8 dias. Este método é vantajoso pois possui um baixo custo, é ecológico e gera grãos com boa qualidade. Em contrapartida, deve-se ter um cuidado maior com o clima da região, pois locais com umidade e índice pluviométricos elevados podem contribuir para propiciar o desenvolvimento de fungos (BECKETT, 2009).

Em alguns casos é necessário que se faça o uso do método artificial. Como por exemplo, o uso de fogo de lenha em plataformas de secagem mecânica, onde uma câmara embaixo da plataforma faz com que por convecção e radiação ocorra aquecimento da plataforma. Porém, este método possui algumas desvantagens: por secar de maneira rápida, pode resultar em grãos muito ácidos. Isso pode ocorrer devido ao endurecimento da casca, fazendo com que ocorra impedimento da passagem de orgânicos voláteis (ácido acético) para o exterior. Uma alternativa para evitar isso é utilizar temperaturas de ar mais brandas ou um período de descanso que faz com que a umidade nos grãos entre em equilíbrio. Outra grande desvantagem é a produção de um sabor desagradável por causa do contato do grão com a fumaça, que é impossível de remover em etapas posteriores (BECKETT, 2009). Os grãos secos ao sol possuem menos compostos desagradáveis relacionados ao sabor e aroma do que os grãos secos utilizando outros métodos (AFOAKWA, 2016).

6.5 ARMAZENAMENTO

Na finalização desta etapa de pré-processamento, os grãos passam por uma limpeza para retirada de qualquer matéria estranha que possa estar presente e são embalados em sacos de jutas, que são próprios para alimentos. Estes sacos possuem um material que permite a passagem do vapor de água, fazendo com que os grãos de cacau gradualmente se equilibrem com a umidade em que são armazenados. Os sacos devem ficar longe do chão e das paredes. Deve-se ter cuidado para não armazenar no mesmo ambiente que outros produtos, pois as amêndoas são capazes de absorver substâncias odoríferas. Outra alternativa de armazenagem é em grandes pilhas confinadas por paredes ou ainda em silos (BECKETT, 2009; AFOAKWA, 2016).

Dessa forma, as amêndoas de cacau estão prontas para serem processadas, comercializadas às indústrias chocolateiras e se transformarem no produto final, o chocolate.

7. CHOCOLATE

Existem vários produtos derivados das amêndoas de cacau, como os nibs, cacau em pó, cobertura e chocolate. Além dessas aplicações, o cacau também pode ser utilizado na formulação de outros produtos, como sorvetes, laticínios, produtos de panificação e confeitaria, entre outros (MEDEIROS e NIRO, 2022).

Segundo a RDC 723, de 1º de julho de 2022, o chocolate é definido como o “produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau, massa, pasta ou liquor de cacau, cacau em pó ou manteiga de cacau, com outros ingredientes, podendo apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variados”. Tendo como ingrediente principal o cacau, deve ser constituído de, no mínimo, 25% de sólidos totais desta matéria-prima (BRASIL, 2005).

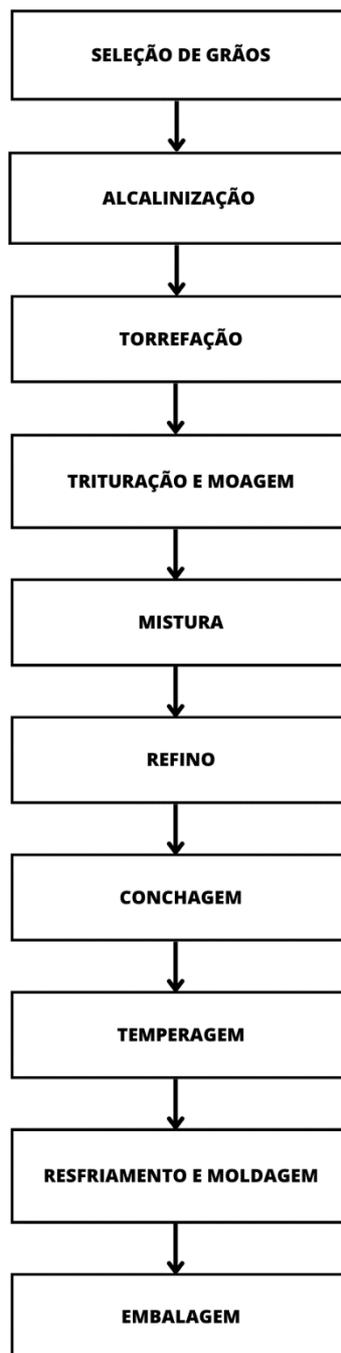
O chocolate branco é definido como o “produto obtido a partir da mistura de manteiga de cacau com outros ingredientes, podendo apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variados”. Obrigatoriamente em sua composição deve conter no mínimo 20% de sólidos totais de manteiga de cacau (BRASIL, 2005).

Um dos derivados do cacau que é muito utilizado é o chocolate de cobertura. Esse produto possui teor de sólidos totais abaixo de 25%, além de possuir gordura hidrogenada ou fracionada, ao invés da manteiga de cacau. Possui custos mais baratos que os chocolates nobres e é utilizado em decorações em geral (MARTINS, 2007).

8. PROCESSAMENTO

As etapas descritas na Figura 4 são bastante relevantes para definir as características finais do chocolate, sendo que a torrefação e conchagem possuem grande importância em relação aos compostos de aroma e sabor, além da formulação e matérias-primas utilizadas.

Figura 4 - Etapas do processamento do cacau.



Fonte: Adaptado de Melo, 2018.

8.1 SELEÇÃO DE GRÃOS E QUALIDADE

Após a etapa de beneficiamento, as amêndoas estão prontas para serem comercializados para as indústrias. No transporte e na chegada do produto na indústria também deve-se ter o controle da qualidade do mesmo.

Os parâmetros de qualidade podem variar conforme as legislações de cada país de cultivo. Porém, Amoa-Awua et al. (2006) relataram que o mundo todo segue o padrão do cacau cultivado em Gana, que está descrito a seguir:

- Livres de sabores indesejáveis: defumado e mofado (FAO);
- Não devem estar com sabor muito ácido, adstringente e amargo;
- Potencial de sabor de cacau;
- Devem ter tamanhos uniformes e pesar em média 1g;
- Deve ser bem fermentado;
- Completamente seco e com um teor de umidade entre 6 e 8%;
- Teor de ácidos graxos livres inferior a 1%;
- Teor de manteiga de cacau de 50-58%;
- Teor de casca inferior a 11-12%;
- Livre de contaminantes: insetos, bactérias nocivas e objetos estranhos.

Para isso, análises físico-químicas e microbiológicas são realizadas para a liberação do lote ser realizada.

8.2 ALCALINIZAÇÃO

Este processo consiste em misturar o cacau em uma solução alcalina, como carbonato de potássio e sódio. A temperatura e pressão devem ser controladas. Um dos métodos utilizados é pulverizar a solução em um tambor e depois deixar secar lentamente (AWUA, 2002; MEDEIROS e NIRO, 2022).

A alcalinização traz algumas vantagens, como: maior dispersibilidade do cacau em água; altera o sabor do produto, diminuindo o amargor e acidez presentes; e por fim, mas não menos importante, alteração da cor do produto, variando de marrom amarelado até preto. Esta última vantagem descrita traz muitos benefícios para a indústria, pois permite desenvolver variações de derivados de cacau, isso é

proveniente da etapa em que a alcalinização é feita, concentração da solução e os parâmetros controlados no processo (MEDEIROS e NIRO, 2022).

Ocorrem perdas significativas de polifenóis, diminuindo a adstringência em pó de cacau e em nibs alcalinizados. Além disso, a alcalinização pode reduzir a quantidade de metilxantinas presentes no cacau, diminuindo, assim, o amargor do pó de cacau alcalinizado (SHARIF, 2020). A redução nas concentrações de metilxantina aumenta com o aumento do grau de alcalinização, e Li et al. relataram perdas maiores para a teobromina (acima de 20%).

8.3 TORREFAÇÃO

Esta é uma das etapas mais importantes de todo o processamento do cacau, pois é responsável pelo desenvolvimento de aroma e sabor a partir dos precursores formados na fermentação e secagem.

Segundo Minifie (1989), este processo gera várias alterações na estrutura física e química dos grãos:

- Perda de umidade presente: em que o teor diminui de 7,5 para 2%;
- Diminuição da atividade de água para 0,2;
- Diminuição dos ácidos voláteis que não são desejáveis: como exemplo do ácido acético. Além da diminuição do teor de outros compostos voláteis, como os aldeídos, cetonas, pirazinas, ésteres e álcoois. Alguns destes compostos são responsáveis pela acidez e amargor. Isso ocorre pela diminuição do teor de umidade, que faz com os compostos de baixo peso molecular volatilizem;
- Redução da carga microbiana;
- Fácil soltura da casca das amêndoas e escurecimento das extremidades dos cotilédones;
- Degradação dos aminoácidos e proteínas em parte desnaturadas.

Estas alterações descritas são diretamente dependentes do binômio tempo x temperatura e da taxa de perda de umidade das amêndoas. A temperatura utilizada pode variar de 90 a 170° C e o tempo é determinado a partir da temperatura, da matéria-prima (que pode variar conforme os processos realizados anteriormente) e do tipo de equipamento utilizado, podendo variar de 10 a 120 min (ROJAS et al.,

2022a). Um outro ponto importante é a classificação dos grãos por tamanho, que facilita o processo e permite uma torrefação mais uniforme (BECKETT, 1994).

Este processo pode ocorrer em batelada ou de forma contínua. Em batelada é realizado em tambores giratórios, onde os grãos são aquecidos por condução através das paredes dos cilindros ou ainda pela passagem de ar quente entre os grãos. Atualmente, a torrefação ocorre de forma contínua, onde são utilizados torradores do tipo leito fluidizado (BECKETT, 1994; MINIFIE, 1989).

Segundo Afoakwa (2016), existem três métodos fundamentais que são utilizados na indústria de processamento de cacau:

- Torrefação de grãos inteiros: ocorre antes do peneiramento das amêndoas, facilitando a retirada das cascas. Uma desvantagem é que a gordura se desloca do interior do cotilédone para as cascas, fazendo com que ocorra perda de manteiga de cacau. Este método é muito utilizado, pois preserva as notas voláteis do sabor de cacau dentro da casca e assim permite produzir massas de cacau com sabores delicados.
- Torrefação do nib: a diferença entre o processo citado anteriormente, é que a retirada das cascas ocorre antes da torra.
- Torrefação de licor (cacau em estado líquido): neste caso, ocorre um pré-tratamento térmico antes da peneiração e após, as amêndoas são transformadas em licor antes de partir para o processo de torra. A casca deve ser separada anteriormente, e esta etapa pode não ser efetiva e causar perdas no processo.

Inúmeras substâncias são responsáveis pelo aroma e o sabor do chocolate e são formadas na torra por duas principais reações químicas: Reação de Maillard, que ocorre por consequência da diminuição do teor de umidade, e a degradação de Strecker de aminoácidos livres e açúcares redutores (ROJAS et al., 2022b).

8.3.1 REAÇÃO DE MAILLARD

Esta reação de escurecimento não enzimático consiste na interação entre um açúcar redutor e um aminoácido ou proteína, resultando em escurecimento e formação de compostos de *flavour*. É possível observar três etapas: primeiramente, ocorre condensação entre um um açúcar redutor e um grupo amino, formando bases de Schiff e água (JUMNONGPON, 2012; HEDEGAARD and SKIBSTED, 2013). A

etapa seguinte é realizada a partir dos produtos da etapa anterior, produzindo compostos de fragmentação do açúcar e a liberação de um grupo amino, gerando compostos intermediários, aromáticos e polímeros marrons, como as melanoidinas, que alteram a cor das amêndoas para “torrado”. Na última etapa ocorrem transformações na estrutura das moléculas, como fragmentação, polimerização e ciclização, onde os grupos amino continuam participando. Além também de ocorrer desidratação das moléculas. Exemplificando, são formados aldeídos, cetonas, dicetonas e outros compostos (QUEIROZ e GARCIA, 1999; BECKETT, 1994; MASCARÓS, 1993).

A reação de Maillard depende de alguns fatores intrínsecos e extrínsecos, como o pH, disponibilidade, umidade, tipo e concentração dos reagentes, além da temperatura do meio. Quanto mais calor, maior é a velocidade da reação, o que consequentemente aumenta a formação dos compostos aromáticos. O pH varia de 3 a 10, sendo que a acidez inibe a reação e a alcalinidade favorece. Em relação a umidade, a intensidade da reação é favorecida quando o teor se encontra em 7 a 15% (ROJAS et al., 2022; REINECCIUS, 1972).

8.3.2 DEGRADAÇÃO DE STRECKER

Existem algumas vias de formação de compostos na reação de Maillard, mas uma das mais importantes é a degradação de Strecker. Esta via leva à formação inicial de aldeídos Strecker, após, ocorrem alguns processos de mudança na estruturação da cadeia, como condensação, oxidação e desidratação. Devido a isso, inúmeras substâncias que são formadoras de aroma e sabor do cacau são geradas, como as piridinas, imidazóis, tiazóis, oxazóis, pirróis, aminas, compostos de enxofre, hidrocarbonetos, cetonas e ésteres (COULTATE, 2009; YU, TAN and SHI, 2012; REINECCIUS, 2005).

8.3.3 OXIDAÇÃO LIPÍDICA

A porosidade das amêndoas de cacau aumenta com a secagem, e por causa disso, os lipídios reagem com o oxigênio e formam carbonilas lipídicas que reagem com grupos amino, gerando algumas reações químicas semelhantes às vias de

Maillard e produzindo compostos voláteis. Estes compostos são α -cetoácidos, aminas biogênicas e aldeídos. Além disso, a oxidação lipídica pode causar degradação de aminoácidos e ácidos graxos essenciais (ZAMORA, 2017, 2011).

Devido a isso, o processo de torrefação causa diminuição no teor de gordura presente no grão e também aumento na taxa de oxidação, produzindo peróxidos e ácido tiobarbitúrico. Assim sendo, se faz necessário o controle do oxigênio neste processo (KRYSIK, 2011; DJIKENG et al., 2018).

8.3.4 DEGRADAÇÃO DE POLIFENÓIS

Por serem termolábeis, os polifenóis são degradados por epimerização na torra do cacau, se difundem através dos grãos, além de também sofrerem reações de oxidação. Por causa disso, seu teor diminui (FEBRIANTO and ZHU, 2020; JÚNIOR, 2020).

Estes compostos são os responsáveis pelo amargor presente no cacau, mas também possuem atividade antioxidante. Logo, é necessário que se tenha equilíbrio no processo para garantir a quantidade necessária para manter a atividade antioxidante e ao mesmo tempo não afetar o sabor do chocolate (ROJAS et al., 2022b).

8.4 TRITURAÇÃO e MOAGEM

Esta etapa consiste em triturar e moer o cacau, a fim de diminuir a gramatura e produzir o licor ou massa de cacau, que será a matéria-prima para a produção de cacau, manteiga de cacau e chocolate. É realizada através do uso de moinhos, podendo ser de pedra, de disco, de pinos ou martelos, ou ainda esferas. A liberação da gordura ocorre pelo calor formado no processo, que faz com que derreta e seja liberado dos nibs (BISWAS and DAS, 2018).

A finalidade da trituração é desenvolver uma viscosidade baixa para que se obtenha um produto com sabor de cacau suave para prosseguir com as etapas posteriores (AFOAKWA, 2016).

8.5 MISTURA

Nesta etapa ocorre a mistura dos ingredientes que compõem a formulação adequada para obter os derivados do cacau. Esta operação pode ser feita de forma contínua ou em bateladas.

Os ingredientes são misturados em misturadores apropriados com o controle do binômio tempo x temperatura. A temperatura pode variar de 40 a 50° C e o tempo de 15 minutos é suficiente (AFOAKWA, 2016).

8.6 REFINO

Tem por objetivo reduzir o tamanho das partículas dos ingredientes misturados na etapa anterior, tornando-os imperceptíveis na boca durante a degustação do produto final. O ideal é que a micragem das partículas não seja superior a 25 µm (LUCCAS, 2001).

A umidade e o teor de gordura são os parâmetros que mais têm influência na viscosidade do produto final. Massas com menores teores de gordura são refinadas mais rapidamente, porém acabam apresentando tamanhos maiores de partícula, o que não é agradável ao paladar, conferindo arenosidade. De outra maneira, maiores teores de gordura conferem maior tempo de refino, pois torna a massa mais fluida, isso causa diminuição excessiva do tamanho das partículas (MARTINS, 2007).

8.7 CONCHAGEM

Nesta etapa ocorre a finalização do desenvolvimento do sabor característico do chocolate. Tem como objetivos diminuir a umidade do produto, devido a adição de outros ingredientes; diminuir o tamanho dos cristais de açúcar; alterar a cor do produto; modificar a viscosidade; volatilizar compostos indesejáveis que foram formados na fermentação e também pode existir a possibilidade de ocorrer a formação de aromas indesejáveis devido a reação de Maillard (MENDES, 2018).

Esse procedimento é crucial para o aprimoramento do chocolate. A função primordial da técnica de conchagem é misturar minuciosamente todos os componentes, de modo a gerar uma massa uniforme. Para acontecer o efeito

desejado na massa, é necessário o cisalhamento, agitação, aeração e aquecimento entre 50 e 70° C. Sobre o tempo do processo, pode ocorrer de 8 a 96 horas e quanto maior o tempo da conchagem, maior é a geração do sabor desejável do chocolate (MARTINS, 2007; BECKETT, 1994; AFOAKWA et al., 2008).

Pode ser dividido em dois momentos: conchagem seca e úmida. A conchagem seca consiste em reduzir a umidade da massa de cacau e melhorar a reologia; já a úmida se refere ao momento da conchagem em que ocorre a adição da lecitina, que é um emulsificante (COUNET et al., 2002).

Segundo Beckett (2008), foi possível observar a redução de 80% de compostos fenólicos após algumas horas de conchagem. A alteração química e o processo catalítico enzimático conduzem os compostos polifenólicos a estabelecer um composto com aminoácidos, peptídeos e proteínas. Conseqüentemente, ocorre a eliminação de compostos voláteis relacionados ao sabor, juntamente com uma diminuição nas percepções de adstringência, através de interações fenólicas irreversíveis. Como resultado, são obtidos sabores finais mais suaves. Além disso, também ocorre redução do teor de etil-2-metilbutanoato, 3-metil-butanal, hexanal e dissulfeto de dimetila por meio da evaporação (DIMICK e HOSKIN, 1999).

8.8 TEMPERAGEM

Neste processo ocorre aquecimento e resfriamento do chocolate de modo uniforme em equipamento específico, variando de 28 a 48 °C. A temperagem permite que os cristais de gordura sejam formados e estabilizados, pois contribuem com a solidificação do produto (aumentando o ponto de fusão do chocolate), a aparência (aumento do brilho) e também a vida útil (MARTINS, 2007).

Segundo Cohen, Luccas e Jackix (2004), os seguintes parâmetros devem ser controlados:

- Velocidade de agitação do equipamento: a velocidade deve ser suficiente para proporcionar adequada transferência de calor e massa no produto;
- Temperatura de cristalização: força propulsora de cristalização;
- Tempo de cristalização: o processo deve passar por tempo o suficiente para que ocorra a estabilidade dos cristais presentes.

Estes processos acima descritos devem ser bem controlados para permitir que a temperagem seja feita da forma correta. Assim, evita a formação do famoso “*fat bloom*”, reação que ocorre quando os cristais de gordura perturbam o reflexo da luz e aparecem de forma visível no chocolate, deixando ele esbranquiçado, o que não é agradável para a qualidade do produto final (AFOAKWA, 2016).

8.9 MOLDAGEM E RESFRIAMENTO

Chegando ao fim do processamento, o chocolate precisa ser moldado para tomar forma e ser comercializado. É transferido para formas que possuem diferentes formatos. Nesse momento, as propriedades reológicas do chocolate são um ponto crítico, pois se a densidade estiver diferente do padrão, a “dosagem” do produto pode ser excessiva ou insuficiente e assim ocorrer perdas de custo e de produto. Se os moldes estiverem em temperaturas muito diferentes do produto, pode ocorrer destemperagem ou ainda baixo brilho e aderência no molde. Por isso é importante ter a presença de um instrumento vibratório para nivelar a quantidade de chocolate correta no molde (BECKETT, 2009; AFOAKWA, 2016).

8.10 EMBALAGEM

Finalizando o processo, ocorre o resfriamento do produto, a desmoldagem e a embalagem. Após, o chocolate é armazenado aguardando distribuição (BECKETT, 2009).

9. COMPOSTOS ASSOCIADOS AO AROMA E SABOR DO CHOCOLATE

O gosto corresponde ao que o paladar sente apenas, que é o doce, salgado, amargo, ácido e umami. O sabor é atribuído a outros sentidos, além do paladar, como o olfato e a visão, permitindo sentir várias sensações no momento de degustação. Em relação ao sentido olfativo, o odor é percebido, e o aroma corresponde ao que o olfato percebe quando algum alimento é ingerido. Portanto, quando sente-se o cheiro de algo, como exemplo de um perfume no ambiente, isso corresponde ao odor e não aroma (ISO 5492, 2008).

O perfil de compostos relacionados ao aroma e sabor do chocolate depende de diversos fatores relacionados ao cacau e o seu processamento, como o genótipo e a variedade, parâmetros de variação nas etapas de fermentação, secagem, torrefação e conchagem. Assim como também podem ocorrer variações entre as diferentes regiões de plantação do cacau, como sazonalidade, composição do solo, clima, entre outros (CEVALLOS-CASALS et al., 2017).

Os compostos voláteis e não voláteis contribuem para o aroma e sabor do chocolate. Os voláteis são compostos orgânicos pertencentes a diferentes classes químicas, possuem alta pressão de vapor em temperatura ambiente. Os compostos não voláteis contribuem para as percepções de sabor. Os polifenóis, por exemplo, contribuem com o amargor e a adstringência do chocolate (THOMAZINI e FRANCO, 2000; FRANCO e JANZANTTI, 2004).

Existem mais de 8000 substâncias voláteis em alimentos, e no chocolate tem-se mais de 1000 compostos e mesmo em baixas concentrações, possuem o poder de serem muito perceptíveis. Se diferenciam entre si em relação à estrutura química, propriedades, volatilidade, entre outros. Além de também serem suscetíveis a transformações químicas, como ciclização, hidrólise e oxidação (REINECCIUS, 2006; FRANCO e JANZANTTI, 2004).

No aroma existem os chamados compostos voláteis de grande impacto para determinados tipos de alimentos, como por exemplo o etil-2-metil butirato, que é o composto de impacto da maçã, e os demais compostos são considerados contribuintes. Os alimentos que possuem compostos voláteis de impacto têm grande valor industrial, pois através da sua síntese química, é possível a obtenção de aromas artificiais que conseguem assemelhar-se com bastante proximidade do sabor natural de um alimento (BOOD and ZABETAKIS, 2002).

9.1 COMPOSTOS VOLÁTEIS

Na torrefação das amêndoas ocorre a formação de grande parte dos compostos voláteis que contribuem para o aroma e sabor do chocolate. Majoritariamente, são aldeídos, cetonas, pirazinas e derivados de furano. Sabe-se ainda que o aroma e o sabor típicos do chocolate podem estar relacionados ao fenilacetaldéido, terpenos e pirazinas (MASCARÓS, 1993).

Bonvehí (2005) realizou um estudo em que fez a separação dos compostos voláteis responsáveis pelo sabor e aroma do chocolate por meio de cromatografia de adsorção em seis frações, dependendo da polaridade, conforme está descrito na tabela 1.

Tabela 1 - Compostos relacionados ao aroma e sabor do chocolate

| COMPOSTO | PERCEPÇÃO SENSORIAL |
|---|--|
| COMPOSTOS DE ENXOFRE ALIFÁTICOS, CETONAS ALIFÁTICAS E ÉSTERES AROMÁTICOS | |
| Dimetildissulfeto | Sulfuroso |
| 4-Etilpiridina | Sulfuroso |
| Tritioacetona | Sulfuroso, terroso, cânfora, enrugado |
| 4-Metil-5-tiazoletanol | Carnudo, noz |
| ÉSTERES ALIFÁTICOS E AROMÁTICOS, ALDEÍDOS E DICETONAS | |
| 2,3-Pentanodiona | Amargo |
| 3-metilbutanal | Chocolate e malte |
| Valerato de etila | Frutado, maçã |
| Etil hexanoato | Frutado, maçã, banana, vinho, conhaque |
| Etil heptanoato | Vinho, conhaque |
| 4-Etilpiridina (IS) | Vinho, conhaque |
| Etil octanoato | Frutado, floral, abacaxi |
| Benzaldeído | Amargo |
| Propionato de furfuril | Picante, floral |

| | |
|-------------------------------|--|
| Benzonitrila | Amêndoa |
| Decanoato de etila | Pera, Uva, Brandy |
| 2- Fenilacetaldeído | Baga, noz |
| 2-Hidroxibenzaldeído | Pungente, odor fenólico, picante, amêndoa |
| Formato de α -terpenil | Herbáceo, cítrico |
| Acetato de benzila | Floral, jasmim |
| Acetato de geranila | Rosa, lavanda, doce |
| Fenilacetato de metila | Doce, mel, jasmim |
| Benzoato de etila | Gorduroso, floral, frutado |
| Fenilacetato de etila | Doce, mel |
| Éter monometílico de catecol | Defumado, medicinal, amadeirado, queimado |
| Laurato de etila | Frutado, floral |
| Benzoato de isoamila | Bálsamo, doce |
| 2-fenil propionaldeído | Floral |
| Tetradecanoato de metila | Gorduroso |
| Cinamato de Metila | Balsâmico, morango |
| Tetradecanoato de etila | Ceroso, ensaboado |
| Etil cinamato | Frutado, bálsamo, mel |
| Palmitato de Metila | Frutado, bálsamo, mel |
| Palmitato de etila | Ceroso, verde claro |
| Benzenetiol | Pungente |
| Estearato de metila | Oleoso |
| Estearato de etila | Ceroso |
| 2-metilpropanal | Chocolate e malte |

DERIVADOS DE FURANO, FENILALQUENAS E CETONAS AROMÁTICAS

Furfural

Doce, amadeirado, perfumado,

| | |
|----------------------------|---|
| | amendoado |
| Pirrole | Noz, doce |
| 2-Acetilfurano | Doce, balsâmico, cacau, levemente café |
| 5-Metilfurfural | Doce, caramelo |
| 2-Acetil-5-metilfurano | Forte, noz |
| Acetofenona | Floral, amendoado, doce |
| 4-Metil acetofenona | Frutado, floral, forte |
| 2-Hidroxi acetofenona | Floral pesado, herbáceo, doce |
| Benzilidenoacetona | Doce, floral, pungente, cremoso |
| 4-Metil-2-fenil-2-pentenal | Cacau |
| 2-Metilfenol | Mofado, odor fenólico |
| 5-Metil-2-fenil-2-hexenal | Cacau |
| 3-Metilfenol | Medicinal, amadeirado |
| 4-Metilfenol | Medicinal, pesado |
| 2-Acetilpirrol | Pão, noz, alcaçuz |
| 2-Acetil-1-metilpirrol | Pão, noz, alcaçuz |
| 5-Hidroximetilfurfural | Flores gordurosas, bolorentas e de cera |
| Vanilina | Chocolate, doce, baunilha |

ÁLCOOIS, ALQUILPIRAZINAS E DERIVADOS DE FURANO

| | |
|--------------------|--------------------------|
| Álcool 2-butílico | Medicinal |
| 1-Álcool propílico | Doce, álcool |
| 2-Metil 1-propanol | Semelhante ao vinho |
| Álcool 2-pentílico | Verde suave |
| 3-Metil-1-butanol | Chocolate amargo |
| Álcool 2-hexílico | Frutado, verde, herbáceo |
| Álcool 1-pentílico | Fruta pungente e madura |
| Álcool 2-heptílico | Terroso, oleoso |

| | |
|---|---------------------------------------|
| 1-álcool hexílico | Frutado, verde, herbáceo |
| Óxido de linalol (<i>cis</i> -furanóide) | Doce, noz |
| 2,3-Dietilpirazina | Nozes, avelã, cereais, carne |
| Álcool 1-heptílico | Enrugado |
| Óxido de linalol (<i>trans</i> -furanóide) | Floral, cítrico, limão, refrescante |
| Álcool 1-octílico | Afiada, gordurosa, cerosa, cítrica |
| Álcool furfurílico | Açúcar refinado |
| Linalol (<i>cis</i> -piranóide) | Floral, verde |
| Linalol (<i>trans</i> -piranóide) | Floral |
| Salicilato de metila | Caramelo, doce, amêndoa amarga |
| 1-Feniletanol | Rosa, mel, perfumado, floral |
| Geraniol | Floral, doce, rosa, frutado |
| 2-Feniletanol | Rosa, mel, perfumado, floral |
| 3-Hidroxi-2-metil-4-pirona | Malte, nozes torradas |
| 4-Hidroxi-2,5-dimetil-3-furanona | Doce, frutado, morango, açúcar quente |
| 3-Hidroxi-2-metilpiridina | Enrugado |
| 3-Hidroxi-6-metilpiridina | enrugado |
| 2,3-Dihidro-3,5-dihidroxi-6-metil-4-pirona | Assado |
| 3,5-Dihidroxi-6-metil-4-pirona | Assado |

ALQUILPIRAZINAS E ÁCIDOS VOLÁTEIS DE CADEIA CURTA

| | |
|------------------------|---|
| Pirazina | Picante, doce |
| 2-Metilpirazina | Nozes, cacau, chocolate, nozes torradas |
| 2,5-Dimetilpirazina | Cacau, nozes torradas |
| 2,6-Dimetilpirazina | Noz, café, verde |
| 2-Etilpirazina | Manteiga de amendoim, mofado, nozes |
| 2,3-Dimetilpirazina | Caramelo, Cacau |
| 2-Etil-3-metilpirazina | Noz, batata crua |

| | |
|----------------------------|---|
| 2,3,5-Trimetilpirazina | Cacau, nozes torradas, amendoim |
| Ácido acético | Forte, pungente |
| 2,3,5,6-Tetrametilpirazina | Chocolate, cacau, café |
| Ácido propiônico | Pungente, rançoso |
| Ácido 2-metilpropiônico | Manteiga rançosa, presunto |
| Ácido butírico | Afiado, brega, rançoso |
| Ácido 3-metilbutírico | Rançoso, brega, fecal, presunto |
| Ácido 2-metilbutírico | Cheesy, suado, presunto |
| Ácido pentanóico | Pútrido, fecal, suado, rançoso |
| Ácido hexanóico | Pungente, repugnante, rançoso, azedo |
| Ácido heptanóico | Rançoso, azedo, suado |
| Ácido octanóico | Desagradável, oleoso, gorduroso |
| Ácido 2-fenilacético | Doce, floral, mel |
| Ácido 2-furóico | Inodoro |
| Ácido benzóico | Semelhante a urina, levemente balsâmico |
| Ácido 3-fenilpropiônico | Doce Rosa |
| N- (2-Fenetil)formamida | Essência |
| 2-Fenilacetamida | Odor fenólico |
| Ácido 3-fenilacrílico | Mel, floral |

Fonte: BONVEHÍ, 2005.

Em resumo, dentre os compostos dispostos na tabela 1, segue abaixo uma lista de compostos que exercem grande influência no aroma do chocolate: 3-metilbutanal (que proporciona notas de chocolate e malte), 2-metilpropanal (que confere aroma de chocolate e malte), fenilacetaldeído (que apresenta um aroma floral/rosado), tetrametilpirazina (que oferece um aroma de nozes), 2-etil-3,5-dimetilpirazina (que possui um aroma que remete a batata e pipoca), 2-acetil-1-pirrolina (que tem um aroma semelhante ao de pipoca), trimetilpirazina (que apresenta um aroma terroso e de noz), 3-metilbutanóico ácido (que confere um aroma suado e de queijo), ácido acético (que tem um aroma azedo e áspero) e

vanilina (que apresenta um aroma semelhante ao de baunilha). O linalol tem bastante potencial de aroma no chocolate contribuindo para notas descritas como florais (AFOAKWA et al., 2008; BONVEHÍ, 2005; LIU et al., 2015).

O aroma dos diferentes tipos de chocolate é dependente da presença dos compostos mencionados anteriormente e das quantidades presentes de cada um. Como por exemplo, se a intenção é obter chocolates doces e com notas florais, deve-se produzir um produto com elevados teores de aldeídos, cetonas e álcool. As notas de cacau amargo intenso são exibidas pelo 5-metil-2-fenil-2-hexenal (SHAHIDI and WANASUNDARA, 2016).

As pirazinas, que são compostos heterocíclicos voláteis com átomos de nitrogênio, desempenham um papel fundamental na criação do sabor característico da manteiga de cacau e do chocolate (KHAIRY, 2018). A concentração destes compostos aumenta gradualmente ao decorrer da torração das amêndoas e é um indicador de qualidade, pois o produto final deve apresentar a quantidade adequada. Desse modo, é possível avaliar se houve torrefação excessiva, uma vez que essa substância volatiliza em temperaturas elevadas. Ademais, a tetrametilpirazina pode ser considerada como um composto de impacto, tem aroma doce e forte e pode representar um índice apropriado de qualidade do produto final (PEREGO et al., 2004).

Os ésteres representam a segunda categoria de compostos voláteis mais relevantes após as pirazinas. Os ésteres etílicos, metílicos e acetatos são prevalentes, conferindo um sabor frutado e servindo como elementos de aroma característicos (sobretudo os acetatos) em cacau não processado, sendo produzidos a partir dos aminoácidos (RAMLI et al., 2006; RODRIGUEZ-CAMPOS et al., 2011; BIEHL and ZIEGLER, 2003).

Outro composto que possui grande importância na formulação final do chocolate é a gordura do leite, no caso do chocolate ao leite. Quando a gordura do leite é aquecida, importantes elementos de sabor, como metilcetonas e lactonas, são gerados. Diversos mecanismos, como hidrólise ou lipólise, desidratação e descarboxilação, que ocorrem durante o processamento do chocolate, podem conferir diferentes sabores às gorduras lácteas. A presença de lipase no leite fresco pode hidrolisar os triglicerídeos, gerando ácidos graxos voláteis, tais como ácidos capríco, butírico e cáprico, que adicionam um sabor "cremoso" e "amanteigado" ao chocolate ao leite (CAMPBELL, 1987).

9.2 COMPOSTOS NÃO VOLÁTEIS

O cacau possui compostos fenólicos, sendo os principais as procianidinas (epicatequinas e catequinas), os alcalóides (teobromina, cafeína e teofilina) e as antocianinas. Estes são responsáveis pelo amargor e adstringência presentes no chocolate, porém seus níveis diminuem ao longo do processamento nas etapas de fermentação, torrefação e conchagem. Outra consideração importante é que quanto mais sólidos de cacau presentes no chocolate (exemplo do chocolate amargo), mais polifenóis presentes ele possui (RUSCONI e CONTI, 2010).

As antocianinas são uma classe de flavonóides. Elas possuem um resíduo de açúcar na posição 3 da sua estrutura química, que é facilmente hidrolisado durante a fermentação do cacau. A hidrólise das antocianinas ocorre pela ação das enzimas β -galactosidase e α -arabinosidase, que são bastante estáveis durante a etapa de fermentação. A hidrólise das antocianinas produz um açúcar e uma antocianidina (aglicona) (HANSEN, del OLMO, M. e BURRI, 1998). As antocianinas desempenham um papel importante na prevenção ou retardo de várias doenças devido às suas propriedades antioxidantes (KUSKOSKI et al., 2004; MARTÍNEZ-FLÓREZ, 2002). De acordo com Niemenak et al. (2006), a antocianina predominante nas sementes de cacau é a 3- α -L-arabinosidil-cianidina.

As procianidinas, também chamadas de taninos condensados, são formadas, basicamente, pelas catequinas e epicatequinas. Estes compostos se diferem pela posição e configuração das ligações entre as moléculas. São encontradas em volumosas concentrações no cacau e chocolate, além também de estar presentes em maçã, amendoim, uvas e vinhos. Quando ocorre a degustação de alimentos que contenham quantidades elevadas destes compostos, é possível que as procianidinas se combinem com proteínas encontradas na saliva, ocasionando uma sensação de adstringência. As catequinas e epicatequinas são ditos como os principais flavonóides do cacau. Apresentam propriedades antioxidantes, habilidade de se ligar a metais, capacidade de capturar espécies reativas de oxigênio e potencial para gerar peróxido de hidrogênio quando expostos a certos metais. (EFRAIM et al., 2011; ROBBINS et al., 2009).

Em relação aos alcalóides, a teobromina é a que se destaca no chocolate e a teofilina é a que possui quantidades bem baixas. A quantidade de cafeína presente no chocolate escuro pode ser maior do que no chocolate ao leite ou no chocolate

branco, devido ao teor de cacau mais elevado. Porém, ainda assim, a quantidade de cafeína no chocolate não é suficiente para causar efeitos significativos no sistema nervoso central em doses usuais de consumo (BARTKIENE, 2018).

Estudos sobre o conteúdo de cafeína em alimentos, incluindo chocolate, sugerem que a quantidade de cafeína em uma porção típica (30 a 40g) de chocolate é relativamente baixa. Por exemplo, um estudo realizado por Fernández et al. (2022) analisaram o conteúdo de cafeína em amostras de chocolate ao leite, chocolate amargo e chocolate branco, e descobriu que a quantidade de cafeína variava de 0,04 a 0,36 mg/g de chocolate. Isso significa que uma porção típica de chocolate pode conter cerca de 1-15 mg de cafeína, dependendo do tipo e quantidade de chocolate consumido.

Estudos sugerem que a teobromina pode ajudar a melhorar o humor e reduzir os sintomas de ansiedade e depressão. Scholey (2010) investigou o efeito da ingestão de chocolate rico em teobromina na atividade cerebral de indivíduos saudáveis. Os participantes que consumiram o chocolate com teobromina apresentaram um aumento na atividade cerebral em áreas associadas à atenção e ao processamento emocional, além de relataram um aumento no estado de alerta e uma melhoria no humor. Pase et al (2013) verificaram o efeito da ingestão de chocolate em pacientes com depressão. Os participantes que consumiram chocolate rico em teobromina apresentaram uma melhora significativa nos sintomas de depressão em comparação com aqueles que consumiram chocolate com baixo teor de teobromina.

Um dos compostos não voláteis que também possui grande importância no chocolate é o açúcar presente naturalmente e o adicionado à formulação. O açúcar é adicionado a formulação para equilibrar a sua amargura e sabores adstringentes. O açúcar impacta o sabor e as propriedades reológicas do chocolate líquido. A sua superfície é altamente reativa e absorve todos os sabores próximos a ela. Quando o açúcar é moído juntamente com o cacau, alguns dos sabores voláteis do cacau são absorvidos pelo açúcar amorfo. Isso proporciona um sabor mais pronunciado ao chocolate. Ademais, a quantidade de açúcares amorfos na estrutura do chocolate é importante para a adsorção de certos compostos aromáticos (BECKETT, 2008).

10. CONCLUSÃO

No presente trabalho foi possível descrever, por meio de dados da literatura, todas as fases do processamento do cacau até chegar no produto final, destacando a importância de cada etapa para a qualidade do chocolate. Além disso, os compostos responsáveis pelo sabor e aroma do chocolate foram mencionados de acordo com a etapa de produção responsável pela sua formação. A fermentação e a torrefação do cacau têm papel fundamental na produção destes compostos importantes para a qualidade do chocolate. Os parâmetros mais pertinentes para serem controlados durante estas etapas são a temperatura e a umidade.

Destaca-se a importância da presença da pirazina (composto volátil) e da teobromina (composto não volátil e fenólico) que servem como parâmetros de qualidade do chocolate e que devem permanecer até o fim do processamento. Estudos sugerem que em função da teobromina, o consumo de chocolate pode estar associado à melhora do humor e diminuição nos sintomas de depressão e ansiedade.

11. REFERÊNCIAS

ABICAB. 2022. Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Amendoim e Balas. Disponível em: <https://www.abicab.org.br/>. Acesso em: 22 jan. 2023.

ACKAR, D. The impact of cocoa post-harvest processing on the polyphenol content in cocoa beans and the sensory characteristics of chocolate: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 59, n. 16, p. 2546-2559, 2019.

ARDHANA, M.M.; FLEET, G.H. The microbial ecology of cocoa bean fermentations in Indonesia. **International Journal of Food Microbiology**, Australia, n. 86, p. 87-89, 2003.

AFOAKWA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M.; RYAN, A. Flavour formation in cocoa and chocolate: a critical review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, p. 840–857, 2008.

AFOAKWA, E. **Chocolate Science and Technology**. 1º edição. Oxford: Wiley-Blackwell, 2010a.

AFOAKWA, E. O., QUAO, J., BUDU, A. S., TAKRAMA, J. and SAALIA, F. K. Influence of pulp pre-conditioning and fermentation on fermentative quality and appearance of Ghanaian cocoa (*Theobroma cacao*) beans. **International Food Research Journal**, p. 127–133, 2012.

AFOAKWA, E. O.; OFOSU-ANSAH, E.; TAKRAMA, J. F.; BUDU, A. S.; MENSAH-BROWN, H. Changes in chemical quality of cocoa butter during roasting of pulp pre-conditioned and fermented cocoa (*Theobroma cacao*) beans. **International Food Research Journal**, v. 21, n. 6, p. 2221–2227, 2014.

AFOAKWA, E. **Chocolate Science and Tecnology**. 2º edição. Oxford: Wiley-Brackwell, 2016.

AMOA-AWUA, W.; MADSEN, M.; TAKRAMA J. **Quality Manual for Production and Primary Processing of Cocoa**. CSIR: Accra, 2006.

ARÊS, P. I. B. **Industrialização do cacau**. Lisboa: 1992.

AWUA, P. K. **Cocoa Processing and Chocolate Manufacture in Ghana**. Saffron Walden, Essex: David Jamieson and Associates Press, 2002.

BARTKIENE, E.; JANKAUSKAITE, R.; RUDZINSKAITE, G.; CETKAUSKAITE, A.; DAMBRAUSKIENE, E.; JAKSTAS, V.; VIDMANTIENE, D. Chocolate and Cocoa Products as a Source of Antioxidants. **Journal of Medicinal Food**, v. 21, n. 6, p. 527-535, 2018.

BATALHA, P. **Caracterização do cacau catongo de são tomé e príncipe**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Alimentar). Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009.

BECKETT, S. T. **Fabricación y utilización industrial del chocolate**. Zaragoza: Editorial Acribica, 1994.

BECKETT, S. **The Science of Chocolate**. Reino Unido: Royal Society of Chemistry, 2008.

BECKETT, S. **Industrial Chocolate Manufacture and Use**. Reino Unido: Blackwell, 2009.

BIEHL, B.; VOIGT, J. **Biochemistry of cocoa flavour precursors**. Salvador: Cocoa Producers Alliance, 1999.

BIEHL, B.; ZIEGLER, G. **Cocoa: chemistry of processing**. In: CABALLERO, B.; TRUGO, L.; FINGLAS, P. M. editors. *Encyclopedia of food sciences and nutrition*. 2nd ed. New York: Academic Press. p 1436–48. 2003.

Biswas, A. K.; Das, A. K. Cocoa and chocolate processing: A review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 3, p. 971-984, 2018.

BOOD, K. G.; ZABETAKIS, I. The biosynthesis of strawberry flavor (II): Biosynthesis and molecular biology studies. **Journal of Food Science**, v. 67, p. 2-8, 2002.

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

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução - RDC nº 264**, de 22 de setembro de 2005. Dispõe sobre o Regulamento Técnico para Chocolate e Produtos de Cacau” Diário Oficial da União, Brasília, DF, 23 set. 2005.

BRUNETTO, M; Gutiérrez, L; Delgado, L; Galignani, M. Determination of theobromine, theophylline and caffeine in cocoa samples by a high-performance liquid chromatographic method with on-line sample cleanup in a switching-column system. **Food Chemistry**, v. 100, p. 459-467, 2007.

CAMPBELL, L.B.; PAVLASEK, S.J. Dairy products as ingredients in chocolate and confections. **Food Technology**, v. 41, n. 10, p. 78-85, 1987.

CEVALLOS-CASALS, M. R. et al. Chocolate aroma: a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 54, n. 12, p. 3572-3585, 2017.

COHEN, K. O.; JACKIX, M. N. H. Obtenção e caracterização física, química e físicoquímica de liquor de cupuaçu e de cacau. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 7, p. 57-67, 2004.

COULTATE, T. P. **Food: The Chemistry of Its Components**. 5th ed. (R. S. o. Chemistry Ed.). Great Britain: Royal Society of Chemistry, 2009.

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.

DEZAAN. **The De Zaan Cocoa Manual**. Rolle: ADM Cocoa, 2006.

DJIKENG, F; William Teyomnou, W; Tenyang, N; Tiencheu, B; Morfor, A; Touko, B; Houketchang, S; Boungo, G; Karuna, M; Ngoufack, F; Womeni, H. Effect of traditional and oven roasting on the physicochemical properties of fermented cocoa beans. **Heliyon**, v. 4, n. 2, p. e00533, 2018.

DIAS, L.A.S. **Melhoramento genético do cacau**. Viçosa: Funape, 2001.

DI MATTIA, C.D.; SACCHETTI, G.; MASTROCOLA, D.; SERAFINI, M. From cocoa to chocolate: The impact of processing on in vitro antioxidant activity and the effects of chocolate on antioxidant markers in vivo. **Front. Immunol.** n. 8, 2017.

DIMICK, P. S.; HOSKIN, J. C. **Chemistry of flavour development in chocolate**. In: BECKETT, S. T. (ed.). **Industrial Chocolate Manufacture and Use**. 3. ed. Oxford, UK: Blackwell Science, 1999.

EFRAIM, P.; ALVES, A. B., JARDIM, D. C. P. Revisão: Polifenóis em cacau e derivados: teores, fatores de variação e efeitos na saúde. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 14, p. 181-201, 2011.

FARAH, R. **Chocolate: energia e saúde**. São Paulo: Alaúde Editorial, 2008.

FEBRIANTO, N. A.; ZHU, F. Changes in the composition of methylxanthines, polyphenols, and volatiles and sensory profiles of cocoa beans from the Sul 1 genotype affected by fermentation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 68, p. 8658-8675, 2020.

FERNÁNDEZ-BARBERY, S. D. **Estudo do melhoramento do sabor de cacau (Theobroma cacao L.) utilizando polifenoloxidase E.C 1.1.0.3.1. extraída da pinha (Annona squamosa L.) e tratamento térmico não convencional**. 1999. 76 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 1999.

FERNÁNDEZ-MURGA, L.; TARAZONA-DÍAZ, M.; ÁLVAREZ-GARCÍA, R. et al. Caffeine content of various food and drinks and its relationship to mental and physical performance in healthy individuals. **Nutrition, [S.I.]**, v. 91, p. 111660, 2022.

FERREIRA, A; AHNERT, Dario; NETO, Bianco; Mello, Durval. **Guia de Beneficiamento de Cacau de Qualidade**. Bahia, 2013.

FRANCO, J.; JANZANTTI, N. S. **Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor**. In: FRANCO, M. R. B. (Ed.). **Aroma e Sabor de Alimentos: Temas atuais**. São Paulo: Editora Varela, Cap. 1, p.17-27, 2004.

FREIRE E.S. **Beneficiamento, armazenamento e classificação**. In: **Sistema de produção de cacau no recôncavo da Bahia**. Ilhéus, CEPLAC/CEPEC, 1992.

GONZÁLEZ-BARRIO, R.; BORGES, G.; MULLEN, W.; CROZIER, A. **Phenolic compounds and bioactivity of berries**. *Food Reviews International*, v. 26, n. 4, p. 413-487, 2010.

GRANDA, A. **Agência Brasil**, 2022. Brasil celebra Dia Mundial do Chocolate com 7º lugar em exportação. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br>. Acesso em: 22 jan. 2023.

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

HEBBAR, P. Botanical description. **Farm and forestry production and marketing profile for cacao (Theobroma cacao)**. Havaí, n. 3, p. 4, 2011.

HEDEGAARD, R. V.; SKIBSTED, L. H. **Shelf-life of food powders**. *In*: BHANDARI, B.; BANSAL, N.; ZHANG, M.; SCHUCK, P. (Eds.). *Handbook of Food Powders*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013. p. 409-434.

IARC. **IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans: Some naturally occurring substances: Food items and constituents, heterocyclic aromatic amines and mycotoxins**. Lyon, France: International Agency for 130 Research on Cancer, 1993.

ISO 5492:2008. Sensory analysis — Vocabulary. Geneva: International Organization for Standardization, 2008.

JUMNONGPON, R. Cocoa protein crosslinking using Maillard chemistry. **Food Chem**, v. 134, p. 375-380, 2012.

JÚNIOR, P.; SANTOS, V; LOPES, A. SOUZA, J. Determination of theobromine and caffeine in fermented and unfermented Amazonian cocoa (*Theobroma cacao* L.) beans using square wave voltammetry after chromatographic separation. **Food Control**, v. 108, p. 106887, 2020.

KHAIRY, L.; SAADOON, A; ZZAMAN, W; YANG, T. Identificação de compostos de sabor na gordura da semente de rambutan e sua mistura com manteiga de cacau determinada por SPME-GCMS. **Journal of King Saud University Science**, v. 30, p. 316-323, 2018.

KIM, H.; KEENEY, P. G. Method of analysis for (–)-epicatechin content in cocoa beans by high performance liquid chromatography. **Journal of Food Science**, Las Vegas, p. 548–551, 1983.

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

KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; GARCÍAPARILLA, M. C.; TRONCOSO, A.M.; FETT, R. Actividad antioxidante de pigmentos antocianicos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 4, p. 691-693, 2004.

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

KRYSIAK, W. Effects of convective and microwave roasting on the physicochemical properties of cocoa beans and cocoa butter extracted from this material. **Grasas y Aceites**, v. 62, n. 4, p. 467-478, 2011.

LEAL J.B., SANTOS LM, SANTOS CAP, PIRES JL, et al. Genetic diversity among farm and germplasm bank accessions of cacao in Bahia, Brazil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.43, p.851-858, 2008.

LIU, J.; Liu, M.; He, C.; Song, H; Guo, J; Wang, Y.; Yang, H; Su, X. A comparative study of aroma-active compounds between dark and milk chocolate: Relationship to sensory perception. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 6, p. 1362-1372, 2015.

LUCCAS, V. **Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas à manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolate**. 2001. 195p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2001.

MARTÍNEZ-FLÓREZ, S.; GONZÁLEZ-GALLEGO, J.; CULEBRAS, J. M.; TUÑÓN, M. J. Los flavonoides: propiedades y acciones antioxidantes. *Nutrición Hospitalaria*, v. 17, n. 6, p. 271-278, 2002. LEE, H. S.; HONG, V. Chromatographic analysis of anthocyanins. **Journal of Chromatography A**, v. 624, n. 1-2, p. 221-234, 1992.

MARTINS, R. **Processamento de chocolate**. Rio de Janeiro: Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, 2007.

MASCARÓS, A. Las Propiedades Sensoriales del Cacao. Origen, Desarrollo y Evaluacion. **Alimentaria**, p. 85-89, Julio/Agosto 93.

MATISSEK, R. Evaluation of xanthine derivates in chocolate: nutritional and chemical aspects. **Zeitschrift für Lebensmittel-Untersunghung und Forschung**, Alemanha, v. 205, p. 175-184, 1997.

MEDEIROS, J.; NIRO, C. **PESQUISAS E ATUALIZAÇÕES EM CIÊNCIA DOS ALIMENTOS**. Jardim do Seridó, RN: Agron Food Academy, 2022.

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

MENDES, P. Caracterização do perfil sensorial de chocolates amargos elaborados com diferentes teores de cacau. **Revista Brasileira de Engenharia de Alimentos**, v. 18, n. 1, p. 126-135, 2018.

MIKKELSEN, L. **Quality Assurance Along the Primary Processing Chain of Cocoa Beans from Harvesting to Export in Ghana**. 2010. Student in Food Science at the University of Copenhagen, Faculty of Life Sciences, Frederiksberg, 2010.

MINIFIE, B. W. **Chocolate, Cocoa and Confectionery – Science and Technology**. London: Chapman & Hall, 1989.

MIRANDA, F. Os 10 países que mais produzem cacau. **Socientífica**, 08 out. 2022. Disponível em: <https://socientifica.com.br/paises-que-mais-produzem-cacau/>. Acesso em: 22 jan. 2023.

NIELSEN, D. S. **The microbiology of Ghanaian cocoa fermentations**. 2006. Thesis (PhD) - Royal Veterinary and Agricultural University, Frederiksberg, Denmark, 2006.

NIEMENAK, N. Comparative study of different cocoa (*Theobroma cacao* L.) clones in terms of their phenolics and anthocyanins contents. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, n. 6-7, p. 612-619, set. 2006.

NIGAM, P. S.; SINGH, A. Cocoa and Coffee Fermentations. **Encyclopedia of Food Microbiology**, Reino Unido, n. 2, p. 485-492, 2014.

OSMAN, H.; NAZARUDDIN, R.; LEE, S. L. **Extracts of cocoa (*Theobroma cacao* L.) leaves and their antioxidation potential**. Science Direct, 2004.

PASE, M.; SCHOLEY, A.; PIPINGAS, A.; KRAS, M; NOLIDIN, K; GIBBS, A; WESNES, K; STOUGH, C. Cocoa polyphenols enhance positive mood states but not cognitive performance: a randomized, placebo-controlled trial. **Journal of Psychopharmacology, [S.l.]**, v. 27, n. 5, p. 451-458, 2013.

PEREGO, P.; FABIANO, B.; CAVICCHIOLI, M.; BORGUI, M. D. Cocoa quality and processing: A study by solid-phase microextraction and gas chromatography analysis of methylpyrazines. **Food and Bioproducts Processing**, v. 84, p. 291-297, 2004.

PEREIRA, G.; MAGALHÃES, K.; ALMEIDA, E.; COELHO, I.; SCHWAN, R. Spontaneous cocoa bean fermentation carried out in a novel-design stainless steel tank: Influence on the dynamics of microbial populations and physical–chemical properties. **International Journal of Food Microbiology**, v. 161, p. 121-133, 2013.

PIO, P. Motivações divergentes estimulam consumo global de chocolate na pandemia. **Exame**, 03 set. 2021. Disponível: <https://exame.com/bussola/motivacoes-divergentes-estimulam-consumo-global-de-chocolate-na-pandemia/>. Acesso em: 11 mar. 2023.

RAMLI, N.; HASSAN, O.; SAID, M.; SAMSUDIN, W.; IDRIS, N. A. Influence of roasting conditions on volatile flavor of roasted Malaysian cocoa beans. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 30, p. 280-298, 2006.

REINECCIUS, G. A.; ANDERSEN, D.A.; KAVANAGH, T.E.; KEENEY, P. G. Identification and quantification of free sugars in cocoa beans. **J. Agric. Food Chem.** v. 20, p. 199-202, 1972.

REINECCIUS, G. **Flavor Chemistry and Technology**. CRC Press, 2005.

REINECCIUS, G. **Flavor chemistry and technology**. Boca Raton: Taylor & Francis, p. 489, 2006.

ROBBINS, R. J.; LEONCZAK, J.; JOHNSON, J. C.; LI, J.; URIBE, C. K.; PRIOR, R. L.; GU, L. Method performance and multi-laboratory assessment of a normal phase high pressure liquid chromatography-fluorescence detection method for the quantitation of flavanols and procyanidins in cocoa and chocolate containing samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, ed 24, p. 4831-4840, 2009.

RODRIGUEZ-CAMPOS, J.; ESCALONA-BUENDÍA, H. B.; OROZCO-AVILA, I.; LUGOCERVANTES, E.; JARAMILLO-FLORES, M. E. Dynamics of volatile and non-volatile compounds in cocoa (*Theobroma cocoa* L.) during fermentation and drying process using principal components analysis. **Food Research International**, v.44, p.250-258, 2011.

ROJAS, M.; OSORIO, J.; HEERES, H.; CHEJNE, F. **Kinetic Studies on Cocoa Roasting Including Volatile Characterization**. *ACS Food Sci. Technol.*, v. 2, p. 1224–1236, 2022a.

ROJAS, M.; HOMMES, A.; HEERES, H.; CHEJNE, F. Physicochemical Phenomena in the Roasting of Cocoa (*Theobroma cacao* L.). **Food Engineering Reviews**, [S.I.], v. 14, p. 509-533, 2022b.

RUSCONI, M.; CONTI, A. **Theobroma cacao L., the food of the Gods: a scientific approach beyond myths and claims**. Edição 1. Suíça: Pharmacological Research, 2010.

SCHOLEY, A. Neuromodulatory effects of chocolate intake. **Nutritional Neuroscience**, [S.I.], v. 13, n. 3, p. 122-138, 2010.

SCHWAN, R. F. **Microbiology of cocoa fermentation: a study to improve quality**. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL DE PESQUISA EM CACAU, 12, 1996, Salvador, BA. Anais... Salvador: CEPLAC, 1996.

SCHWAN, R. F.; WHEALS, A. E. The microbiology of cocoa fermentation and its role in chocolate quality. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 44, p. 205–221, 2004.

SENAR. **Cacau: produção, manejo e colheita**. Brasília: SENAR, 2018.

SERRA, W. S.; SODRÉ, G. A. Manual do cacaicultor: perguntas e respostas. Ilhéus, BA: CEPLAC/CEPEC, 2021. **Boletim Técnico**, nº 221, 190 p.

SHAHIDI, F.; FANG, Z.; WANASUNDARA, P. K. J. P. D. Cocoa Butter and Dark Chocolate: Composition, Functionality, and Antioxidant Properties. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 56, n. 8, p. 1260-1271, 2016.

SHARIF, S. **Flavor development during cocoa roasting**. In: HILL, C. L.; BORÉM, F. M. (eds.). *Drying and Roasting of Cocoa and Coffee*. Boca Raton, FL: CRC Press — Taylor & Francis Group, 2020. p. 63-87.

THOMAZINI, M.; FRANCO, M. R. B. Metodologia para análise dos constituintes voláteis do sabor. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.34, p.52-59, 2000.

THOMPSON, S. S.; MILLER, K. B.; LOPEZ, A. S. **Cocoa and coffee, in Food Microbiology – Fundamentals and Frontiers**. Washington: ASM Press, 2001.

QUEIROZ, M. B.; GARCIA, N. H. P. Avaliação da torração de amêndoas de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*). **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 2, p. 167-173, 1999.

VOIGT, J.; BIEHL, B.; KAMARUDDIN, S. The major seed proteins of *Theobroma cacao* L. **Food chemistry**, Germany, v. 47, p. 145-151, 1993.

WOOD, G. A. R.; LASS, R. A. **Cocoa**. 4th edition. London: Longman, 1985.

YU A-N, TAN Z-W, SHI B-A. Influence of the pH on the formation of pyrazine compounds by the Maillard reaction of L-ascorbic acid with acidic, basic and neutral amino acids. **Asia-Pac J Chem Eng** 7(3):455–462, 2012.

ZAMORA, R.; AGUILAR, I.; HIDALGO, F. J. Epoxyalkenal-trapping ability of phenolic compounds. **Food Chemistry**, v. 237, p. 444-452, 2017.

ZAMORA, R.; HIDALGO, F. J. The Maillard reaction and lipid oxidation. **Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, v. 23, n. 3, p. 59-62, 2011.