

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

“RELAÇÃO ENTRE O GRAU DE TORRAÇÃO DO CACAU
(*Theobroma cacao* L), SUA QUALIDADE NUTRICIONAL E
ATRIBUTOS SENSORIAIS”

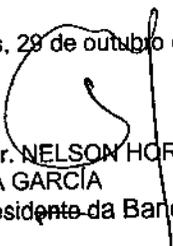
Aluna pesquisadora: Maria Cristina de Moraes Drummond

Professor Orientador: Dr. Nelson Horacio Pezoa Garcia

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Maria Cristina de Moraes Drummond aprovada pela Comissão Julgadora em 29 de outubro de 1998.

Campinas, 29 de outubro de 1998


Prof. Dr. NELSON HORACIO
PEZOA GARCIA
Presidente da Banca

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos

Campinas, outubro de 1998

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA :	
V.	Ex.
TCMBO	BC/36440
PROC.	229/99
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	03/02/99
N.º CPD	

CM-00120544-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

D844r

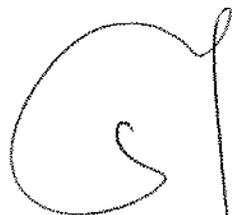
Drummond, Maria Cristina de Moraes

Relação entre o grau de torração do cacau (*Theobroma cacao* L), sua qualidade nutricional e atributos sensoriais / Maria Cristina de Moraes Drummond. – Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientador: Nelson Horacio Pezoa Garcia
Tese (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Cacau. 2.Torrefação. 3.Ensaio biológico. 4.Avaliação sensorial. 5.Nutrição – Avaliação. I.Pezoa Garcia, Nelson Horacio. II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Nelson Horacio Pezoa García
(ORIENTADOR)



Prof. Dr. Jaime Amaya Farfán
(MEMBRO)



Dra. Emília Emico Miya Mori
(MEMBRO)

Profª Dra. Marisa de Nazaré Hoelz Jackix
(MEMBRO)

Campinas, de outubro de 1988

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ser o Grande Companheiro de todas as horas. Obrigada!

Ao Prof. Dr. Nelson Horacio Pezoa García pela orientação, amizade e atenção durante todas as etapas deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jaime Amaya Farfán pela receptividade e colaboração na execução desta dissertação de mestrado e pelas sugestões dadas na fase de correção.

À Prof^ª Dra. Maria Aparecida de Azevedo P. da Silva pelo auxílio no desenvolvimento da análise sensorial.

À Dra. Emília Emico Miya Mori e à prof^ª Dra. Marisa de Nazaré Hoelz Jackix pelas sugestões dadas na fase de correção da dissertação.

Aos meu pais, Magui e João Baptista (*in memoriam*) pelo amor, incentivo e participação em todas as etapas de minha vida.

Ao Rossini pelo amor, carinho e companheirismo constantes.

À Alcilene, Leila e Simone pela alegria e amizade.

À Ana Lúcia e à Victoria pela grande ajuda, companheirismo, amizade e solidariedade.

À Marjorie, ao Luís, à Sandra e à Genoveva pela amizade.

À Maria Luiza Tucci pela gentileza, interesse e participação e pelas "aulas particulares" sobre o cacau.

Ao Waldeci pela ajuda, prontidão, amizade e criatividade, que tanto facilitaram o meu trabalho.

À Aninha, Natalina, Mara e Jane pela amizade e apoio.

Ao Walter, à Erna e à Liana pelo carinho e auxílio.

Aos integrantes da equipe sensorial, pela inestimável participação nesta pesquisa.

A todos os técnicos dos laboratórios e funcionários da FEA pela colaboração e empréstimo de materiais.

Ao Dr. Fausto Coral pelo suporte na obtenção da matéria-prima para este trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

À INDECA pela doação das amêndoas de cacau utilizadas nesta pesquisa e pela especial participação e dedicação da D. Marília na avaliação sensorial das amostras de cacau. Obrigada D. Marília!

À ROCHE pela doação das vitaminas utilizadas no ensaio biológico.

À Refinações de Milho Brasil pela doação do amido de milho e do amido de milho dextrinizado, os quais foram utilizados no ensaio biológico.

À SANBRA por nos ter permitido a utilização de sua planta piloto.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Maria Cristina de Moraes Drummond

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	i
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE APÊNDICES.....	v
RESUMO	vi
SUMMARY.....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. O Cacau	4
3.1.1. Pré-Processamento do Cacau	7
3.1.1.1. Colheita, Quebra do Fruto e Retirada das Sementes	7
3.1.1.2. Fermentação das Sementes	8
3.1.1.3. Secagem das Amêndoas	12
3.1.1.4. Torração das Amêndoas	14
3.1.2 A Química do Sabor do Cacau	17
3.1.2.1. As Proteínas do Cacau Antes e Após a Torração	18
3.1.2.2. Os Aminoácidos do Cacau Antes e Após a Torração	19
3.1.2.3. Os Açúcares Redutores do Cacau Antes e Após a Torração.....	21
3.1.2.4. A Reação de Maillard e o Cacau	24
3.1.2.5. As Pirazinas e o Cacau.....	28
3.1.3. Análise Sensorial do Cacau.....	32
3.1.4. Aspectos Nutricionais do Cacau.....	38
3.1.4.1. As Proteínas do Cacau.....	38

3.1.4.2. Os Lipídeos do Cacau.....	38
3.1.4.3. Fatores Antinutricionais do Cacau.....	40
3.1.4.4. A Reação de Maillard e a Nutrição.....	42
3.1.4.5. O Ferro e o Cacau.....	44
3.1.4.6. O Cálcio e o Cacau.....	45
3.1.4.7. A Teobromina, o Pó de Cacau e seu Efeito na Saúde.....	47
3.1.4.8. As Pirazinas e seu Efeito na Saúde.....	50
3.2. Métodos de Avaliação da Qualidade de Alimentos.....	51
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	53
4.1. Material.....	53
4.1.1. Matéria -Prima.....	53
4.1.2. Equipamentos, aparelhos, animais e dietas.....	53
4.1.3. Reagentes.....	54
4.2. Métodos.....	55
4.2.1. Preparo da Matéria-Prima e Análises Físico-Químicas.....	55
4.2.1.1. Caracterização da Matéria-Prima.....	55
4.2.1.2. Preparo dos <i>Nibs</i>	55
4.2.1.3. Definição dos Tempos de Torração dos <i>Nibs</i>	56
4.2.1.4. Torração dos <i>Nibs</i> de Cacau.....	57
4.2.1.5. Preparo dos Líquors de Cacau.....	57
4.2.1.6. Caracterização Físico-química dos Líquors de Cacau.....	58
4.2.2. Ensaio Biológico.....	58
4.2.2.1. Preparo dos Animais.....	59
4.2.2.2. Preparo das Dietas.....	59
4.2.2.3. Avaliação dos Resultados.....	61
4.2.3. Avaliação Sensorial.....	63
4.2.3.1. Preparo das Amostras.....	64
4.2.3.2. Análise Quantitativa Descritiva (ADQ).....	64
4.2.3.2.1. Recrutamento e Pré-Seleção.....	64

4.2.3.2.2. Desenvolvimento da Terminologia Descritiva.....	69
4.2.3.2.3. Treinamento.....	74
4.2.3.2.4. Seleção dos Provadores.....	75
4.2.3.2.5. Perfil Sensorial das Formulações.....	76
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1. Preparo da Matéria-Prima e Análises Físico-Químicas.....	77
5.1.1. Caracterização da Matéria-Prima.....	77
5.1.1.1. Prova de Corte ("Cut-Test").....	77
5.1.1.2. Composição Física das Amêndoas Integrais de Cacau.....	78
5.1.2. Composição Física dos <i>Nibs</i> de Cacau.....	78
5.1.3. Composição Centesimal dos Líquors de Cacau.....	79
5.2. Ensaio Biológico.....	81
5.3. Análise Sensorial.....	92
5.3.1. Seleção dos Provadores.....	92
5.3.2. Perfil Sensorial dos Cinco Líquors de Cacau.....	93
5.4. Verificação da Existência de Correlações Lineares entre os Resultados da Análise Sensorial dos Líquors de Cacau e os Resultados do Ensaio Biológico.....	107
5.4.1. Atributos Sensoriais versus PER.....	107
5.4.2. Atributos Sensoriais versus Ingestão de Dieta.....	108
5.4.3. Atributos Sensoriais versus Ganho de Peso.....	109
6. CONCLUSÕES.....	110
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	112
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114
9. APÊNDICES.....	121

LISTA DE TABELAS

1. Composição química dos frutos de cacau maduros da variedade Forastero.....	6
2. Composição química dos <i>nibs</i> e testa do cacau após a torração.....	17
3. Consumo de aminoácidos livres durante a torração à 150°C, por 30 minutos, das amêndoas bem fermentadas provenientes de Ghana e das amêndoas não fermentadas provenientes de Sanchez (República Dominicana).....	20
4. Efeito da torração sobre a composição da fração de açúcares de amêndoas não fermentadas de Sanchez e de amêndoas bem fermentadas de Ghana.....	22
5. Componentes voláteis do sabor, isolados do cacau torrado.....	27
6. Atividade inibidora (<i>in vitro</i>) da proteína de 21kDa da semente do cacau, contra diversos substratos.....	41
7. Composição aproximada das dietas administradas a cada um dos seis grupos de ratos durante o experimento.....	62
8. Percentagem de proteínas em cada uma das dietas.....	63
9. Resultados obtidos na Prova de Corte das amêndoas de cacau fermentadas e secas.....	77
10. Teor médio de cotilédones, testa e gêrmens nas amêndoas integrais de cacau fermentadas e secas utilizadas no experimento.....	78
11. Composição física média dos <i>nibs</i> preparados para serem submetidos à torração.....	78

12. Composição centesimal, em base seca, dos cinco líquors de cacau.....	79
13. pH e acidez titulável total dos cinco líquors de cacau.....	81
14. Coeficientes de Eficiência Protéica (PER) para os ratos alimentados com cada uma das seis dietas (ensaio de quatro semanas), bem como o PER médio (\pm DP) de cada dieta	82
15. Variação dos valores de PER semanais em função do tempo.....	84
16. Valores médios de dieta ingerida, proteína ingerida e ganho de peso para cada grupo de ratos, após as quatro semanas do experimento.....	87
17. Níveis de probabilidade de $F_{amostra}$, $F_{provador}$, $F_{amostraxprovador}$ obtidos da análise de variância dos dados da análise descritiva quantitativa das cinco amostras de líquors e cacau	94
18. Valores médios obtidos de dez julgadores e quatro repetições para os atributos de aparência, aroma, sabor e sensação bucal das cinco amostras de líquido de cacau.....	94

LISTA DE FIGURAS

1. Degradação de Strecker após a reação de Maillard.....	31
2. Questionário utilizado para o recrutamento dos provadores.....	66
3. Ficha utilizada na aplicação do Teste Triangular.....	68
4. Ficha utilizada para o desenvolvimento da terminologia descritiva das amostras de cacau, segundo o Método de Rede.....	70
5. Ficha final de avaliação das amostras de cacau.....	71
6. Lista das definições dos termos descritivos usados no treinamento da equipe sensorial e na avaliação final das amostras de cacau, seguidas dos seus respectivos materiais de referência.....	72
7. PER versus Tempo (semanas), para todos os grupos de ratos.....	84
8. Valores semanais de PER versus tempo de torração do cacau contido em cada dieta (min.).....	86
9. Ingestão total média de dieta (g/rato) versus grau de torração do cacau (à 155°C), apurada no final da quarta semana do experimento.....	87
10. Ingestão média de proteínas (g/rato) para os diversos tratamentos do cacau (à 155°C), ao final da quarta semana do experimento	88
11. Ganho de Peso (g/rato) versus tempo de torração (min.), à 155°C, ao final da quarta semana do experimento	88

12. Projeção bidimensional da análise de componentes principais das amostras de líquor de cacau.....	103
13. Gráfico em estrela com as médias dos atributos sensoriais avaliados nas amostras de líquido de cacau.....	106

LISTA DE APÊNDICES

- APÊNDICE I.** Atributos sensoriais de aparência, aroma e sabor, seguidos do número de vezes em que os mesmos foram citados pelos provadores durante a fase de desenvolvimento da terminologia descritiva das cinco amostras de cacau em estudo, através do Método de Rede..... **121**
- APÊNDICE II.** Valores de p de $F_{amostra}$ (P_{amos}) e de p de $F_{repetição}$ (P_{rep}) para cada provador ($P_1, P_2... P_{15}$), com relação a cada atributo julgado na etapa de seleção dos provadores a comporem a equipe descritiva quantitativa..... **125**
- APÊNDICE III.** Médias da equipe sensorial (Equipe) e de cada provador ($P_1, P_2... P_{15}$) para os atributos de aparência, aroma e sabor das amostras de cacau julgadas na etapa de seleção da equipe descritiva quantitativa..... **126**

RESUMO

O cacau tem sido amplamente utilizado na alimentação humana, inclusive como melhorador do sabor de bolos, doces, confeitos, bebidas, muitos dos quais são destinados à população infantil. Enquanto que a maioria dos estudos enfoca os aspectos agrônômicos, tecnológicos, sensoriais e químicos, poucos são os trabalhos que relacionam o grau de torração e a qualidade nutricional do cacau. No presente trabalho, cinco grupos de dez ratos Wistar, recém-desmamados, receberam dietas contendo cacau (*Theobroma cacao* L) torrado à 155°C, por 0, 20, 30, 40 ou 50 minutos. As dietas continham 9,26% de caseína e 0,74% de proteína de cacau. Um grupo com dieta padrão, isenta de cacau, contendo 10% de caseína foi incluído como controle. O Coeficiente de Eficiência Protéica (PER) foi determinado a cada semana, durante um período de 28 dias. Os resultados mostraram que a substituição de 7,4% da caseína por proteína de cacau, independentemente do grau de torração, afetou significativamente ($p \leq 0,05$) a eficiência da proteína alimentar. A diferença entre os valores de PER dos diversos grupos do experimento foi mais pronunciada nas primeiras duas semanas do ensaio. As diferenças entre os diversos graus de torração não foram significativas ($p > 0,05$). Foi observada correlação direta ($r^2 = 0,995$) entre o grau de torração e o consumo de dieta pelos animais. Além do ensaio biológico, conduziu-se uma avaliação sensorial de cada amostra de cacau adicionada às dietas dos ratos, aplicando-se a metodologia de "Análise Descritiva Quantitativa", a fim de se verificar a existência de correlações entre as características sensoriais do cacau e os resultados obtidos no experimento biológico. De acordo com os resultados da análise sensorial, a amostra de líquido de cacau cru foi a que mais se destacou das demais, com relação a quase todos os atributos de aparência, aroma e sabor testados. A amostra de cacau torrado por 50 minutos se destacou levemente das amostras de cacau torrado por 20, 30 e 40 minutos, as quais por sua vez, foram bastante semelhantes entre si. Com exceção do sabor amargo, não foi observada correlação linear entre as medidas sensoriais e os valores de PER obtidos no ensaio biológico. A correlação entre a intensidade do sabor amargo e o PER não era esperada. Supõe-se que a mesma tenha ocorrido devido à possibilidade de o sabor ácido ter realçado o sabor amargo da amostra de

cacau cru. Foi observada correlação linear positiva entre a ingestão de dieta pelos ratos e os seguintes atributos sensoriais: cor, aroma e sabor torrado e aroma e sabor de chocolate. Entre a ingestão de dieta e os atributos sabor ácido e adstringência houve correlação linear negativa. Não houve correlação linear entre o ganho de peso dos animais do experimento e os atributos sensoriais testados. Concluiu-se que a melhor faixa de tempo de torração do cacau para a confecção de um bom chocolate, do ponto de vista sensorial, foi também a faixa de torração em que o cacau apresentou as suas melhores características nutricionais para os ratos do experimento.

SUMMARY

Cocoa has been extensively used in human feeding, one application being to improve the flavor of cakes, pastries and candies, most of which are widely consumed by young children. While the vast majority of the research on chocolate focuses attention on the agronomic, technological, sensory and chemical aspects, little effort is placed on the relationship between roasting degree and the nutritional quality. In the present work, five groups of ten recently weaned Wistar rats each received diets containing fermented and dried cocoa roasted at 155°C for either 0, 20, 30, 40 or 50 minutes. The diets were prepared containing either 10% casein (control) or 9.26% casein plus 0.74% of cocoa protein. Protein Efficiency Ratios (PER) were determined weekly for 28 days. The results showed that substitution of 7.4% of the casein by cocoa protein in the diet, lowered PER values to a significant extent ($p \leq 0.05$). This effect was more pronounced in the first two weeks of the assay. Although differences between the different degrees of roasting were not significant at the 5% level, a correlation ($r^2=0.995$) was observed between the former and food ingestion by the rats. A sensory assessment of every cocoa sample used for the diets was also made, in an attempt at finding a statistical correlation between the cocoa sensory properties and the results of the biological experiment. The sensory methodology used was the "Quantitative Descriptive Analysis". According to the results, the raw cocoa liquor sample (just fermented and dried) was distinct from the others, with respect to the appearance, aroma and flavor attributes tested. The cocoa sample roasted for 50 minutes was slightly different from the 20, 30 and 40-minute samples, which were quite similar to one another. Except for bitter flavor, there was no linear correlation between the sensory measurements and the PER values obtained from the biological assay. No correlation between the intensity of bitter flavor and PER was expected, but maybe the acid flavor intensified the bitter flavor of the raw cocoa, thus resulting in this correlation. There was a positive linear correlation between intake of diet by the rats and the following sensorial attributes: color, roasted aroma and flavor and chocolate aroma and flavor. Between intake diet and the sensorial attributes acid flavor and astringency there was a negative linear correlation. No linear correlation was observed between the weigh gain of the rats

and the sensorial attributes tested. The best cocoa roasting range for obtaining a chocolate of good taste was also the one in which the cocoa presented its best nutritional properties for the rats.

1. INTRODUÇÃO

O cacau (*Theobroma cacao* L) é atualmente cultivado em países da África, América do Sul, Central e do Norte, Ásia e Oceania. O beneficiamento de suas sementes dá origem a diversos produtos semi-manufaturados, como por exemplo, o líquido de cacau, o cacau em pó e a manteiga de cacau e a produtos manufaturados como os chocolates e produtos achocolatados.

Para que o sabor característico de chocolate seja alcançado, as sementes do cacau passam por diversas etapas de processamento, dentre as quais estão a fermentação, a secagem e a torração. Apesar de a fermentação e a secagem serem etapas cruciais na formação dos precursores do sabor característico de chocolate, tal sabor é desenvolvido principalmente durante a etapa de torração.

O processo de torração, em linhas gerais, ocorre em duas fases: redução da umidade das amêndoas do cacau e reação de escurecimento. Na fase inicial (fase de redução da umidade), a umidade das amêndoas é reduzida de aproximadamente 7% para cerca de 1-2%. Paralela e correspondentemente à redução da umidade, a temperatura das amêndoas lentamente se eleva até cerca de 100°C, quando a segunda fase (fase de reação de escurecimento) se intensifica. Embora se note o início do aparecimento do sabor característico do cacau já aos 100°C, acredita-se que o seu sabor ótimo seja atingido quando a temperatura das amêndoas se encontra entre 110 e 140°C. Se os 140°C são ultrapassados, notas de sobre-torrção são geradas, as quais continuam a crescer até o ponto em que o material adquire um sabor de queimado (URBANSKI, 1992).

Durante a torração dos alimentos em geral, uma série de compostos é desenvolvida, principalmente através da reação de Maillard. Uma mistura obtida de tal reação de escurecimento apresenta muitas propriedades químicas e biológicas diferentes: cor marrom, odores característicos de torrado, compostos pró e anti-oxidantes, compostos potencialmente mutagênicos e cancerígenos e talvez anti-

mutagênicos e anti-cancerígenos (SHIBAMOTO, 1982). A relação entre os compostos produzidos pela reação de Maillard e a nutrição tem sido estudada por vários pesquisadores. Mais adiante, neste trabalho, será descrito um experimento executado por SGARBIERI et al. (1973), o qual teve como objetivo a verificação das consequências fisiológicas sobre ratos, de uma alimentação contendo misturas sintéticas de aminoácidos e açúcares, misturas estas, submetidas a um prévio escurecimento não enzimático.

Enquanto muitas pesquisas têm sido desenvolvidas a fim de se estudar a reação de Maillard em particular, pouco se sabe à respeito do cacau ou do chocolate. Apesar de apreciado no mundo inteiro, praticamente não existem dados sobre o seu impacto nutricional. Algumas pesquisas até o momento conduzidas e que serão também comentadas mais adiante neste trabalho, incluem a avaliação do "Valor Biológico" das proteínas do cacau, investigações nutricionais sobre os lipídeos do cacau, sobre fatores anti-nutricionais do mesmo, sua influência na absorção do ferro e do cálcio e as consequências fisiológicas da teobromina (constituente alcalóide do cacau) sobre ratos de laboratório alimentados com dietas adicionadas da mesma.

Assim como no campo nutricional, as características sensoriais do cacau, do chocolate e os processos de desenvolvimento do seu sabor ainda não estão completamente entendidos.

O presente trabalho teve como objetivo principal, a avaliação de ratos de laboratório alimentados por quatro semanas com dietas contendo cacau com diferentes graus de torração. Com a intenção de se caracterizar o cacau em estudo e se obter dados auxiliares no esclarecimento dos resultados do ensaio biológico, conduziu-se também, sessões de avaliação sensorial das amostras de cacau administradas aos ratos.

2. OBJETIVOS

- 1) Verificar, através da condução do ensaio biológico "Coeficiente de Eficiência Protéica" (PER), a influência da adição de cacau não torrado e cacau torrado por diferentes tempos, em substituição parcial da proteína padrão, caseína, no valor nutritivo da dieta.
- 2) Caracterizar sensorialmente as cinco amostras de cacau utilizadas no ensaio biológico, através da Análise Descritiva Quantitativa e verificar a existência de correlação estatística entre os resultados obtidos no ensaio biológico e os resultados obtidos na análise sensorial.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O CACAU

Cacau é o fruto do cacaueiro, planta pertencente à família *Sterculiaceae*. Também costuma-se chamar de cacau, a semente deste fruto ou o pó feito à partir desta semente fermentada e torrada, o qual é usado na alimentação humana. O cacau é a matéria-prima para a fabricação do chocolate e produtos achocolatados.

O cacaueiro é originário da América do Sul, especificamente da floresta tropical do Amazonas (PEZOA, 1989) e é cultivado desde a época dos índios Maias da América Central, muito antes da invasão espanhola de 1519 (URQUHART, 1955, citado por CARR, 1982).

Atualmente, o principal produtor mundial de cacau é a Costa do Marfim, seguido pelo Brasil, Gana, Malásia, Indonésia, Nigéria, Camarões, Equador e outros. A África é responsável por cerca de metade da produção mundial e as Américas do Sul e Central, por aproximadamente um quarto desta, cuja metade é produzida no Brasil. A Bahia responde por mais de 80% da produção nacional, acompanhada pelo Espírito Santo e pelos estados do Pará e Rondônia (Boletim Trimestral de Estatística do Cacau, O.I.C.C., 1992, citado por ZAMALLOA, 1994).

Essencialmente, todo cacaueiro que cresce nas regiões tropicais evoluiu à partir de duas variedades: Criollo e Forastero. Os frutos da variedade Criollo apresentam casca rugosa e contém sementes brancas ou levemente púrpuras, enquanto que os da variedade Forastero exibem uma casca mais lisa e possuem sementes de cor púrpura mais intensa (CHATT in COCOA INTERSCIENCE, 1953, citado por FLAMENT in MAARSE, 1991; TIMBIE & KEENEY, 1997).

O cacau é composto por seu pericarpo, também chamado de casca e por suas sementes, que são em número de 35 a 50 por fruto, representando cerca de

13,5 a 29% da massa total do mesmo. O comprimento das sementes varia de 21 a 29 mm, a largura de 10 a 17 mm e a espessura de 8 a 12 mm. As sementes pesam de 1,4 a 3g, são cobertas por uma polpa mucilaginosa doce, acidulada, de sabor agradável e são constituídas por um gérmen e dois cotilédones recobertos por um envoltório denominado testa (ZAMALLOA, 1994). A constituição química do cacau maduro está expressa na TABELA 1.

A produção de chocolate e produtos achocolatados compreende duas grandes fases: o pré-processamento e o processamento do cacau. A primeira fase compreende as etapas de colheita, abertura do fruto, retirada das sementes, fermentação das sementes, secagem das amêndoas (denominação que as sementes recebem após terem perdido o seu poder de germinação durante a fermentação; sementes mortas), armazenamento e torração das amêndoas. O processamento é a fase subsequente e envolve a fabricação propriamente dita do chocolate e produtos achocolatados, à partir das amêndoas torradas.

Quando fermentadas, as sementes perdem o seu cheiro fresco e adquirem um intenso odor predominantemente de ácido acético, que perdura até o final da secagem das amêndoas. A seguir, durante a torração, um agradável odor de chocolate é desenvolvido e as amêndoas tornam-se aptas a entrarem no processamento do líquido de cacau, do cacau em pó, da manteiga de cacau, de chocolates e de inúmeros produtos achocolatados.

TABELA 1. Composição química dos frutos de cacau maduros da variedade Forastero.

Composição	Cotilédones (%)	Testa e Polpa (%)	Casca (%)
Umidade	36,6	83,0	84,5
Albuminóides	4,8	0,3	1,0
Teobromina	0,8	0,05	0,1
Cafeína	0,2	0,0	0,0
Outros Compostos Nitrogenados	2,8	0,05	0,0
Lípideos	30,6	0,4	0,1
Sacarose	0,2	1,0	1,0
Amido	6,0	1,3	0,4
Adstringentes	4,9	0,1	0,2
Substâncias Pécnicas	1,4	1,1	1,0
Vermelho de Cacau	1,5	0,7	0,6
Fibras Digeríveis	2,8	6,6	4,0
Fibras Não Digeríveis	3,5	2,5	5,3
Ácido Tartárico Livre	0,0	0,6	0,3
Ácido Acético	0,0	Traços	0,1
Ácido Tartárico Combinado	0,5	0,35	0,6
Fe ₂ O ₃	0,03	0,01	0,01
MgO	0,45	0,07	0,10
CaO	0,11	0,03	0,04
K ₂ O	0,64	0,25	0,36
Na ₂ O	0,07	0,01	0,07
SiO ₂	0,02	0,0	0,01
SO ₃	0,05	0,03	0,03
P ₂ O ₅	1,05	0,10	0,10
Cl	0,03	0,06	0,03

FONTE:

a (J. B. Harrison, *Rept. Agric. Sta. Guiana*, 1897; R. Whympers, *Cocoa and Chocolate, Their Chemistry and Manufacture*, 2nd ed.; Churchill, London, 1921; C. J.J. van Hall, *Cocoa* Macmillan, London, 1914) in CHATT, 1953.

b **OBS:** sabe-se, atualmente, que também os ácidos cítrico e oxálico estão presentes no cacau.

3.1.1. PRÉ-PROCESSAMENTO DO CACAU

3.1.1.1. COLHEITA, QUEBRA DO FRUTO E RETIRADA DAS SEMENTES

Exclusivamente os frutos maduros devem ser colhidos dos cacauzeiros. Somente estes possuem açúcar e outros substratos em quantidade adequada para se conseguir uma boa fermentação. Não se deve aguardar muito tempo para se colher um fruto maduro, devido aos riscos de apodrecimento e germinação das sementes, o que constitui grave defeito na classificação do cacau fermentado e seco. No entanto, é mais grave colher os frutos antes de sua maturação, o que deve ser evitado de qualquer maneira. Eles, além de serem muito ácidos, conterem menos açúcar e grãos menores, fermentam mal e rendem menos peso ao produto final, além de resultarem numa elevada porcentagem de sementes ardósias e violetas, reduzindo de maneira sensível o rendimento do cacau seco (MARAVALHAS, 1971; BRAUDEAU, 1970).

Geralmente, se observa os frutos maduros através da sua mudança de cor: de verde para amarelo ou de vermelho para alaranjado. Entretanto, para certos frutos que têm uma pigmentação vermelha-violeta muito acentuada, a modificação na sua cor pode não ser muito aparente e corre-se o risco de não se colher no momento certo os frutos que já alcançaram a sua maturação. Devido a isto, no Suriname, os colhedores não se fiam na cor dos frutos do clone ICS 95 e sim, unicamente no som que emitem quando os golpeiam com o dedo (BRAUDEAU, 1970).

A quebra dos frutos deve ser realizada três a quatro dias após a colheita. Durante a quebra, deve-se cuidar ao máximo da remoção de "cibirras", "bagunço" e fragmentos de casca que possam se misturar com as sementes (MARAVALHAS, 1971).

As sementes devem ser transferidas imediatamente para os cochos de fermentação ou se a quebra for realizada longe deste local, elas devem ser transferidas no mesmo dia para os cochos. Eventualmente, pode-se admitir um intervalo de um dia entre a quebra e o transporte para o cocho, caso não chova. Nunca se deve misturar num mesmo cocho, sementes provenientes de quebras efetuadas em dias diferentes (MARAVALHAS, 1971).

3.1.1.2. FERMENTAÇÃO DAS SEMENTES

A fermentação é a etapa em que as sementes já retiradas do fruto sofrem o ataque de microrganismos do meio ambiente. O alto conteúdo de açúcares da polpa fresca que recobre as sementes, seu baixo valor de pH (cerca de 3,6) e seu baixo teor de oxigênio constituem-na um excelente meio para o desenvolvimento de leveduras. Essa polpa é fortemente aderida às sementes e composta por aproximadamente 85% de água e 11% de açúcares, além de pequenas quantidades de ácido cítrico, pentosanas e proteínas (SHAUGHNESSY, 1992; MINIFIE, 1989; CARR, 1982).

Existem três principais métodos de fermentação usados em várias partes do mundo: em montes, em caixas de madeira e em bandejas (). De maneira geral, o tipo de fermentação predominante no Brasil é o que utiliza caixas de madeira com orifícios em sua base.

Qualquer processo ou método de fermentação conduz a um bom produto, desde que se obedeça estritamente às recomendações próprias desse método (MARAVALHAS, 1971).

No primeiro dia de fermentação, as leveduras iniciam a conversão anaeróbica dos açúcares da polpa em etanol, caracterizando a primeira maior atividade microbiológica da fermentação do cacau: a fermentação alcoólica. Ela

pode ser detectada facilmente por ser caracterizada pelo aroma de etanol. Como resultado da ação dos microorganismos, a temperatura da massa de sementes aumenta para 30-35°C e as células da polpa começam a se romper nas primeiras 24 a 36 horas, causando o aparecimento de uma exudação aquosa que se dirige aos orifícios localizados no fundo das caixas de fermentação. Esta exudação é chamada de "mel" (SHAUGHNESSY, 1992; MINIFIE, 1989; LOPEZ & QUESNEL, 1973; CARR, 1982).

A atividade primária das leveduras é a dissimilação da sacarose, glicose e frutose a etanol. Outras atividades são supostas de acontecer, como por exemplo, a degradação da pectina da mucilagem, dando origem a exudações aquosas (DECHAU & EMEIS, 1975, citado por CARR, 1982). Atividades como o metabolismo de ácidos orgânicos podem também ocorrer quando as leveduras estão fermentando. ROELOFSEN (1958) descreve alguns experimentos nos quais foi mostrado que leveduras podiam dissimilar ácido cítrico e causar maceração da mucilagem das sementes. Com o consumo do ácido cítrico, o pH eleva-se gradualmente de 3,6 para 4, favorecendo o desenvolvimento das bactérias lácticas. O número de leveduras começa a diminuir da massa de cacau antes das primeiras 24 horas de fermentação. As temperaturas superiores a 30°C são menos favoráveis às leveduras e mais propícias às bactérias lácticas. Um outro fator que também contribui para a redução drástica do número de leveduras do meio é o ácido acético resultante do metabolismo das bactérias lácticas heterofermentativas (ROELOFSEN, 1958).

As bactérias lácticas podem ser classificadas em homofermentativas e heterofermentativas. As primeiras produzem apenas ácido láctico à partir do metabolismo da glicose, enquanto que as heterofermentativas produzem não somente ácido láctico mas também ácido acético, dióxido de carbono e etanol, à partir do metabolismo da glicose. A maior parte das bactérias lácticas pode fermentar uma extensa gama de açúcares, inclusive as pentoses e pode atacar os ácidos málico e cítrico, produzindo ácido láctico, ácido acético e dióxido de carbono,

acarretando uma queda global na acidez e elevação do pH (CARR, 1982; WHIING & COGGINS, 1964, citados por CARR, 1982). Algumas bactérias lácticas são capazes também de atuar sobre o ácido quínico, o que significa que, se compostos como o ácido clorogênico, ácido quínico, ácido shikímico ocorrem no cacau, existem organismos presentes capazes de alterar a sua constituição química e ao mesmo tempo, talvez modificar o sabor (CARR, 1982). A interrupção do crescimento das bactérias lácticas na fermentação do cacau se dá principalmente, devido ao término do substrato açúcar (ROELOFSEN, 1958).

Ao final das primeiras 24-36 horas (dependendo da região produtora de cacau), a primeira aeração da massa de sementes é realizada, através do seu revolvimento. Em seguida, novas aerações são feitas de 24 em 24 horas, até o final da fermentação. Este procedimento tem como objetivo promover uma fermentação mais uniforme e eficiente, facilitando a penetração do oxigênio entre as sementes, a fim de tornar a sua polpa um ambiente propício para o desenvolvimento dos microorganismos aeróbios, como as bactérias acéticas *Acetomonas* e *Acetobacter* (SHAUGHNESSY, 1992; DOELLE, 1969, citado por PEZOA, 1989).

Após os dois primeiros dias de fermentação, os açúcares estão reduzidos a cerca de 2% e pequenas quantidades de álcool etílico e ácido láctico estão presentes, além de a temperatura ter se elevado para 35-40°C e o pH estar acima de 4, favorecendo o desenvolvimento das bactérias acéticas, as quais são capazes de crescer em etanol (CARR, 1982; ROELOFSEN, 1958). Observa-se também, um acentuado decréscimo na atividade enzimática das peroxidases e polifenoloxidasas. Após esse período, suas atividades são praticamente nulas (VILLENEUVE, 1982, citado por BAREL et al., 1983).

Tem-se início então, a fermentação acética. O substrato etanol, presente no meio, é transformado pelas bactérias acéticas em ácido acético e água, na presença de oxigênio. Esta reação é exotérmica e produz uma quantidade

considerável de energia, causando a elevação da temperatura do meio a cerca de 50°C ou mais (CARR, 1982).

A temperatura depende primariamente do grau de aeração, mas também de detalhes, tais como o método de cobertura, de revolvimento, madurez das sementes, temperatura do ambiente etc. (ROELOFSEN, 1958).

Os ácidos acético, láctico e outros, produzidos até esta etapa do processo fermentativo, difundem-se através da testa para o interior da semente e em conjunto com o aumento de temperatura (45-50°C) e com a difusão do etanol, provocam a morte do gérmen ou seja, eliminam o poder de germinação da semente (LOPEZ & McDONALD, 1982, citados por CARR, 1982). À partir desse momento, as sementes passam a ser chamadas de amêndoas. CARR et al. (1979, 1980), citados por CARR (1982), mostraram que o valor do pH do cotilédone cai de 6,5 para 4,5 após um período de 110 horas, à partir do início da fermentação e que durante o mesmo período, o ácido acético aumenta de zero para 2% e o ácido láctico de 0,01% para 0,22%. Hoje, é sabido que uma concentração de 1% de ácido acético na semente é a principal causa de sua morte (CARR, 1982).

No quarto dia de fermentação, as amêndoas adquirem o poder de absorverem umidade e conseqüentemente, incham-se (CHATT, 1953).

No quinto dia elas estão arredondadas. Ao mesmo tempo, os espaços anteriormente vazios no interior dos cotilédones são preenchidos com um suco denso de cor marrom, o qual escurece quando exposto ao ar. KNAPP (1937), citado por CHATT (1953), examinou os inumeráveis e minúsculos glóbulos amarelos que se fazem presentes no suco e concluiu que eles são insolúveis em água e solúveis em álcool. De acordo com suas investigações, estes glóbulos são constituídos de compostos de tanino com teobromina e cafeína (CHATT, 1953).

A duração da fermentação deve ser de cinco a seis dias. Menos de cinco e mais de seis dias não são recomendáveis (MARAVALHAS, 1971; ROHAN, 1958).

Ao final da fermentação, as amêndoas de cacau devem apresentar uma coloração interna marrom e não violeta. A presença de amêndoas de cacau de cor violeta é característica de um produto mal fermentado e está relacionada com um fraco sabor de chocolate. Sem dúvida, o aroma predominante em qualquer cacau fermentado é o do ácido acético (FORSYTH & QUESNEL, 1957, ROHAN, 1958, LOPEZ & McDONALD, 1981, citados por ZAMALLOA, 1994; CARR, 1982).

Também, ao final desta etapa, a maior parte das proteínas e dos açúcares deve estar hidrolizada em aminoácidos e açúcares redutores, respectivamente, os quais são os precursores indispensáveis ao desenvolvimento do aroma de chocolate, particularmente durante a torração (ROHAN & STEWART, 1967, a, b, citados por PEZOA, 1989).

3.1.1.3. SECAGEM DAS AMÊNDOAS

Terminada a fermentação, a massa de sementes é transportada para as barcaças (grandes tabuleiros de forma semelhante a uma embarcação) e espalhada uniformemente sobre as mesmas, a fim de que as sementes sejam secas ao sol. Durante o dia, em intervalos de tempo, as amêndoas são remexidas com o auxílio de um rodo. Durante a noite, para protegê-las das chuvas, elas são cobertas fechando-se o teto das barcaças, o qual se encontra apoiado em um conjunto de rodas que se movimentam sobre trilhos localizados nos dois lados da plataforma (GHOSH, 1972). As barcaças devem ser o mais afastadas possível das cozinhas, para que se evite o contato das amêndoas com a fumaça. O cacau é de natureza gordurosa e portanto, absorve odores com facilidade e com extrema firmeza. Deve-se evitar também a proximidade de inseticidas, fungicidas, tintas etc. A secagem é a

última das etapas do pré-processamento do cacau que são desenvolvidas nas fazendas (MARAVALHAS, 1971).

A etapa de secagem tem os seguintes objetivos principais:

- redução do teor de umidade das amêndoas de 40-50% para 6-8% (LOPEZ & QUESNEL, 1973, ROHAN, 1967, citados por ZAMALLOA, 1994; HOWAT, 1957, citado por PEZOA, 1989; MARAVALHAS, 1976).
- bloqueio das reações enzimáticas e diminuição dos riscos de desenvolvimento dos microorganismos (JAQUET et al., 1980).

Durante esta fase, além da redução do teor de umidade, observa-se também a redução do nível de ácido acético das amêndoas (DUNCAN et al., 1989, ANON, 1982, 1981, CARR & DOUGAN, 1977, HOWAT et al., 1957, citados por TOMLINS et al., 1992).

O período total de secagem é de cerca de 7 dias (ROHAN, 1964). Esta operação é muito importante, pois dela depende o aspecto externo do produto final. Secagem excessiva torna a casca quebradiça e excesso de umidade facilita o desenvolvimento de mofo (MARAVALHAS, 1971).

MARAVALHAS (1965), BUNTING (1931), LAYCOOK (1930), SCOTT (1929) e outros, citados por MARAVALHAS (1976), verificaram que os fungos só se desenvolvem no interior dos grãos quando a umidade é superior a 8%. Segundo SCOTT (1929), citado por MARAVALHAS (1976) este teor é ultrapassado somente quando a umidade relativa do ar é superior a 82%. CRESPO (1985), citado por PEZOA (1989), afirma que se 3% das amêndoas estiverem contaminadas com mofo, a pasta de cacau apresentará um gosto desagradável, impossível de ser eliminado nas etapas de processamento subsequentes, tornando os produtos finais impróprios ao consumo.

THEIMER (1958), citado por MARAVALHAS (1976), verificou que a umidade dos cotilédones é sempre inferior à da casca das amêndoas, sendo que um produto com 6 a 7% de umidade teria 5% nos cotilédones e 12% na casca. Além disso, ele afirma que o limite de 8% de umidade dos grãos é seguro, porém, observa que a 75% de umidade relativa do ar e a mais de 10°C, já se nota o desenvolvimento de mofo.

O ataque de insetos só é evitado se o teor de umidade da amêndoa for mais baixo que 8%. A infestação pode ser controlada quimicamente com brometo de metila ou com fosfato de alumínio. Entretanto, contra a incidência do mofo, não existe arma compatível com a baixa umidade das amêndoas, para se alcançar a qualidade desejada do produto final (MARAVALHAS, 1976).

Nos períodos chuvosos ou frios é necessário fazer-se uso de secadores ou estufas, em substituição à secagem ao sol. DUNCAN et al. (1989), ANON (1982, 1981), CARR & DOUGAN (1977), HOWAT et al. (1957), citados por TOMLINS et al. (1992) relataram que as amêndoas secas ao sol mostraram-se menos ácidas do que aquelas secas mecanicamente e que isto se deveu principalmente à redução do teor de ácido acético das amêndoas. Em contrapartida, CARR et al. (1979), citados por TOMLINS (1993), relataram que não existem diferenças entre a secagem ao sol e a mecânica. DUNCAN et al. (1989), citados por TOMLINS (1993), recomendam que, quando secadores mecânicos forem empregados, se reduza a taxa de secagem para se equilibrar a velocidade de evaporação do líquido da superfície da amêndoa com a taxa de difusão de líquido do cotilédone.

3.1.1.4. TORRAÇÃO DAS AMÊNDOAS

Depois de fermentadas e secas, as amêndoas estão prontas para entrarem no processo de torração. A torração do cacau é um tratamento térmico em que o cacau é submetido à uma temperatura de aproximadamente 150°C, durante um

período de tempo definido de acordo com a origem e o tipo das amêndoas, períodos de colheita, tratamentos anteriores à torração, umidade das amêndoas e características de sabor desejadas (BAUERMEISTER, 1981, LEE & JACKSON, 1975, citados por PEZOA, 1989).

Para que sejam submetidas à torração, as amêndoas devem passar por um processo de limpeza que tem como finalidade, separá-las de materiais estranhos através da utilização de peneiras, corrente de ar e separadores magnéticos (PEZOA, 1989).

Para ser torrado, o cacau pode estar em diferentes formas: amêndoas inteiras, *nibs* (amêndoas fragmentadas em pedaços menores) ou em forma de uma massa líquida, a pasta de cacau, também chamada de líquido de cacau.

Ao se utilizar *nibs* ao invés de amêndoas inteiras, como no processo convencional, a diferença de intensidade de torração nas diversas partes da amêndoa (centro, meio e superfície) é diminuída, conseguindo-se uma torração mais uniforme e uma redução no consumo de energia, como consequência de uma melhor transferência de calor. A torração do cacau na forma de pasta de cacau por sua vez, tem vantagem sobre a torração de *nibs* e a de amêndoas inteiras, por ter uma estrutura homogênea, no que diz respeito à granulometria das partes sólidas, permitindo que se evite aquelas diferenças de intensidade de torração devido à heterogeneidade das dimensões dos *nibs* e das amêndoas de cacau (BERTINI, 1989).

O objetivo da torração é desenvolver o sabor de chocolate nas amêndoas. Contudo, alguns fenômenos ocorrem paralelamente ao desenvolvimento do sabor de chocolate durante a torração:

- Desenvolvimento da cor típica do chocolate;

- Redução dos teores dos ácidos voláteis, como por exemplo dos ácidos acético, propiônico, butírico, valérico, os quais, em excesso, são indesejáveis ao sabor do produto final;
- Inativação das enzimas, principalmente das lipolíticas, capazes de degradar a manteiga de cacau;
- Redução do teor de água das amêndoas, de aproximadamente 8% para cerca de 2%.

O desenvolvimento do sabor ocorre principalmente via reação de Maillard, durante a torração, à partir dos precursores de sabor formados durante a fermentação, como os açúcares redutores e os aminoácidos livres (MERMET et al., 1992).

A reação de Maillard, ou reação de escurecimento não-enzimático, produz pigmentos escuros e polímeros, além de compostos químicos voláteis à partir da reação do grupo amino dos aminoácidos com o grupo carbonila dos açúcares redutores. Os compostos produzidos por esta reação incluem compostos muito voláteis, tendo baixo peso molecular, como os álcoois, cetonas, aldeídos, ésteres, éteres e compostos heterocíclicos sulfurados e nitrogenados, bem como compostos poliidroxilados menos voláteis, de médio peso molecular e compostos não-voláteis, de alto peso molecular, como os polímeros peptídicos e os pigmentos escuros (SHIBAMOTO, 1982).

A composição química do cacau pré-processado, após a torração, está mostrada na TABELA 2.

TABELA 2. Composição química dos *nibs* e testa do cacau após a torração.

COMPONENTES	NIBS (%)	TESTA (%)
Água*	2,1	3,8
Gordura	54,7	3,4
Cinzas	2,7	8,1
Nitrogênio		
Nitrogênio Total	2,2	2,8
Nitrogênio Protéico	1,3	2,1
Teobromina	1,4	1,3
Cafeína	0,07	0,1
Carboidratos		
Glicose	0,1	0,1
Amido	6,1	—
Pectina	4,1	8,0
Fibra Crua	2,1	18,6
Celulose	1,9	13,7
Pentoses	1,2	7,1
Gomas e Pectina	1,8	9,0
Taninos		
Ácido Tânico	2,0	1,3
Púrpura e Vermelho	4,2	2,0
Ácidos Orgânicos*		
Ácido Acético Livre	0,1	0,1
Ácido Cítrico	—	0,7
Ácido Oxálico	3,0	0,3

* A água e os ácidos orgânicos podem variar de acordo com o grau de secagem ou de torração do cacau.

FONTE: MINIFIE, 1989.

3.1.2. A QUÍMICA DO SABOR DO CACAU

O sabor do cacau é uma função, principalmente, das práticas de fermentação e da torração. Apesar de a fermentação ser essencial para a formação dos mais importantes precursores do sabor (os aminoácidos livres e açúcares redutores), o sabor de chocolate não se desenvolve até que o cacau seja torrado. Durante a

torração, se dá o desenvolvimento das reações de escurecimento não enzimático, as quais são essenciais para o aparecimento do característico sabor de chocolate (SHAUGHNESSY, 1992; REINECCIUS et al., 1972; ROHAN & STEWART, 1967b).

Para se compreender melhor a complexa formação deste sabor, este assunto será discutido em tópicos.

3.1.2.1. AS PROTEÍNAS DO CACAU ANTES E APÓS A TORRAÇÃO

Num estudo das frações protéicas do cacau antes e após a torração, BAREL et al. (1983) fermentaram sete lotes de sementes de cacau por 0 a 6 dias, analisaram suas frações protéicas e em seguida torraram-los à uma temperatura de 140°C por uma hora. As frações protéicas dos lotes de cacau torrado foram avaliadas e comparadas com aquelas obtidas antes da torração. Segundo os autores, entre o segundo e o quinto dia de fermentação, a quantidade de proteínas das amêndoas decresceu regularmente, confirmando o decréscimo de proteínas observado por ROHAN & STEWART (1967), entre o segundo e o quarto dias de fermentação, em um estudo por eles conduzido. BAREL et al. (1983) sugeriram que esta diminuição poderia ser explicada pela formação de complexos insolúveis das proteínas com polifenóis do cacau e pela ocorrência de reações de hidrólise, liberando aminoácidos e peptídeos durante esses dias da fermentação. BIRCH (1924), citado por ROHAN & STEWART (1967), verificou que mais de 90% da degradação das proteínas durante a fermentação ocorreu nas 24 horas seguintes à morte das sementes. No estudo de BAREL et al. (1983), a torração degradou a quase totalidade das proteínas do cacau de todos os lotes, após 60 minutos de torração. Esta degradação foi atribuída a três tipos de reações:

- a) Desnaturação protéica: a princípio, a desnaturação não afeta a sequência de aminoácidos das proteínas mas certos autores admitem a liberação de peptídeos;

- b) Reação de Maillard: ADRIAN (1973) e ZAK (1988) afirmam que proteínas participam das reações de Maillard;
- c) Formação de complexos com os polifenóis: as reações de oxidação dos polifenóis durante a torração dão origem a quinonas, as quais interagem com as proteínas, formando complexos insolúveis.

3.1.2.2. OS AMINOÁCIDOS DO CACAU ANTES E APÓS A TORRAÇÃO

Estudando a produção de aminoácidos livres durante a fermentação, através da avaliação do conteúdo de nitrogênio solúvel das amêndoas de cacau (de Ghana e da Nigéria), ROHAN & STEWART (1967a) puderam ter uma idéia aproximada da concentração de aminoácidos livres nas mesmas. Neste estudo, verificou-se um aumento na concentração de nitrogênio solúvel no decorrer do processo fermentativo, a qual atingiu o seu máximo no quarto dia de fermentação, sugerindo uma concentração máxima de aminoácidos nas amêndoas de cacau ao quarto dia de fermentação.

REINECCIUS et al. (1972b) estudaram o consumo de aminoácidos livres em amêndoas de cacau proveniente de Ghana e Sanchez (República Dominicana), durante a sua torração por 30 minutos, à 150°C. As amêndoas do cacau de Ghana eram amêndoas bem fermentadas (em Ghana, a fermentação é tradicionalmente praticada) e as do cacau de Sanchez não haviam sido submetidas à fermentação (em Sanchez, as amêndoas são geralmente não fermentadas). Como se era esperado, as concentrações dos aminoácidos decresceram durante o decorrer da torração. Mesmo após aquecimento prolongado (90 minutos), aminoácidos livres ainda se encontravam presentes em ambos os lotes de amêndoas. Os resultados relativos às variações das concentrações individuais dos aminoácidos durante a torração estão presentes na TABELA 3.

TABELA 3. Consumo de aminoácidos livres durante a torração, à 150°C, por 30 minutos, das amêndoas bem fermentadas provenientes de Ghana e das amêndoas não fermentadas provenientes de Sanchez (República Dominicana).

Aminoácidos	Amêndoas de Cacau Ghana			Amêndoas de Cacau Sanchez		
	Não Torradas	Consumo de Aminoácidos Livres durante a Torração		Não Torradas	Consumo de Aminoácidos Livres durante a Torração	
	mg/100g	mg/100g	%	mg/100g	mg/100g	%
Lisina	58,3	21,9	48	31,9	18,4	58
Histidina	7,6	1,2	16	6,4	1,1	17
Arginina	41,3	11,8	29	34,3	22,7	66
Ácido Aspártico	55,2	15,6	28	26,2	10,9	42
Treonina	21,7	6,9	32	26,9	14,2	52
Serina	55,6	20,4	37	41,7	19,5	47
Ácido Glutâmico	64,0	32,6	51	43,4	29,6	68
Prolina	32,2	7,3	23	43,4	11,4	26
Glicina	7,9	0,4	5	11,9	6,4	54
Alanina	57,0	14,4	25	65,4	30,6	47
Valina	46,2	10,3	22	57,5	29,2	51
Isoleucina	30,1	4,3	14	29,5	6,8	22
Leucina	103,5	29,9	29	108,1	72,0	67
Tirosina	43,4	7,5	17	65,7	39,9	61
Fenilalanina	95,7	22,1	23	88,7	61,2	69
Total	719,7	199,3	26	674,6	367,5	55

Obs: As amêndoas de Ghana eram amêndoas bem fermentadas e as de Sanchez não foram submetidas à fermentação. Estas últimas foram retiradas dos frutos e secas ao sol, posteriormente.

FONTE: REINECCIUS et al. (1972b).

3.1.2.3. OS AÇÚCARES REDUTORES DO CACAU ANTES E APÓS A TORRAÇÃO

Embora as amêndoas de cacau contenham apenas pequenas quantidades de açúcares (500-900mg de açúcares redutores/100g de amêndoas de cacau, 50-1000 de sacarose e 800-1900 de açúcares totais), eles são essenciais ao desenvolvimento do aroma típico do chocolate, através de reações de escurecimento não-enzimático.

O trabalho de ROHAN & STEWART (1967b), conduzido com as mesmas sementes de cacau (de Ghana e da Nigéria) utilizadas para o estudo da produção de aminoácidos livres durante a fermentação, mencionado no item anterior (3.1.2.2. Os aminoácidos do cacau antes e após a torração), mostrou que durante a fermentação ocorreu um aumento no teor de açúcares redutores, os quais atingiram a sua concentração máxima ao quarto ou quinto dia da fermentação, dependendo da origem das sementes. O alcance da concentração máxima de açúcares redutores ocorreu aproximadamente ao mesmo tempo em que a concentração de aminoácidos livres atingiu o seu máximo. REINECCIUS et al. (1972a) confirmaram a suspeita de ROHAN & STEWART (1967b), de que a quase totalidade da sacarose teria sido hidrolizada durante a primeira metade do processo fermentativo.

REINECCIUS et al. (1972b) identificaram e quantificaram açúcares livres em amêndoas de cacau não fermentadas e bem fermentadas, antes e depois da torração e encontraram os seguintes resultados (TABELA 4):

TABELA 4. Efeito da torração sobre a composição da fração de açúcares de amêndoas não fermentadas de Sanchez e de amêndoas bem fermentadas de Ghana.

Açúcar	Composição Percentual da Fração de Açúcares					
	Amêndoas de cacau de Sanchez (não fermentadas)			Amêndoas de cacau de Ghana (bem fermentadas)		
	Não Torradas	Torradas à 150°C por		Não Torradas	Torradas à 150°C por	
		30 min.	45 min.		30 min.	45 min.
Pentiol	1,3	1,4	1,8	2,4	3,5	10,0
Frutose	17,5	14,7	12,8	57,0	52,5	22,2
Sorbose	1,3	0,7	0,0	7,6	5,2	3,4
Glicose	15,3	9,9	7,0	9,2	10,1	10,1
Manitol	1,5	3,5	4,1	14,0	14,6	34,5
Não Identificado	1,3	1,4	1,0	1,2	1,2	2,7
Inositol	1,5	2,1	1,8	2,8	2,1	3,4
Sacarose	60,7	66,2	73,2	7,1	10,5	20,1

FONTE: REINECCIUS et al. (1972b).

Analisando-se a TABELA 4, observa-se que nas amêndoas não torradas provenientes de Sanchez (onde as amêndoas geralmente não são fermentadas) e nas amêndoas não torradas de Ghana (onde a fermentação é tradicionalmente praticada), os mesmos açúcares estão presentes, porém, em proporções diferentes. Nota-se um grande contraste entre a concentração de sacarose das amêndoas não torradas dessas duas origens. Segundo estudos conduzidos por REINECCIUS et al. (1972b), em geral, existem grandes diferenças entre amêndoas de diferentes origens geográficas, com relação à proporção relativa de seus açúcares. As amêndoas de Ghana e do Brasil, as quais são usualmente fermentadas por vários dias, contém, em geral, um teor bem baixo de sacarose. Para os autores, surpreendentes foram as grandes diferenças encontradas entre as concentrações de frutose e glicose numa mesma amostra, especialmente nas amostras de amêndoas bem fermentadas, como por exemplo, nas amêndoas de Ghana (TABELA 4). Durante a fermentação, a glicose (constituente da sacarose) parece ser preferencialmente metabolizada ou polimerizada, à medida em que a sacarose é hidrolizada. A aparente correlação entre fermentação e o grau com que as cetoses

(por exemplo, a frutose) dominam a fração de açúcares redutores tem especial significado para a reação de escurecimento de Maillard, especialmente no desenvolvimento do sabor de chocolate durante a torração das amêndoas de cacau.

A torração destes dois lotes de amêndoas (de Sanchez e de Ghana) por 30 e 45 minutos, à 150°C, conduziu a diferentes resultados. Segundo os autores, as amêndoas de Ghana tiveram a sua concentração total de açúcares redutores reduzida de cerca de 610mg/100g de amêndoas para cerca de 500mg/100g de amêndoas, após 30 minutos de torração e após 45 minutos, esta concentração caiu para cerca de 100mg/100g de amêndoas. Por sua vez, as amêndoas (não fermentadas) de Sanchez tiveram a sua concentração total de açúcares redutores reduzida de aproximadamente 520mg/100g de amêndoas para cerca de 350mg/100g de amêndoas, após 30 minutos de torração e após 45 minutos, esta concentração caiu para cerca de 200mg/100g de amêndoas. Em ambos os casos houve redução da concentração de açúcares redutores durante a torração, como se era esperado; no entanto, o consumo desses açúcares durante a torração das amostras de Ghana foi evidentemente superior ao observado para as amêndoas de Sanchez, no que diz respeito ao consumo da frutose após 45 minutos de torração. É provável que a frutose tenha sido a principal responsável pela maior diminuição da concentração de açúcares redutores nas amêndoas de Ghana, em relação às amêndoas de Sanchez, após os 45 minutos de torração. A hidrólise da sacarose durante a torração foi praticamente insignificante.

Segundo os autores, após a fermentação as cetoses dominaram a fração de açúcares redutores das amêndoas de Ghana e foram responsáveis pela maior parte do peso total de açúcares consumidos durante a torração (TABELA 4).

Vale observar que a TABELA 4 mostra as concentrações percentuais de açúcares nas amêndoas e não a concentração de açúcares em mg/100g de amêndoas. Sendo assim, o aumento percentual da sacarose dentro da fração de açúcares após a torração, em ambas as amostras, não significa que sacarose tenha

sido gerada durante a torração e sim, que ela tenha passado a representar uma maior fração dentro da fração de açúcares das amêndoas, devido à diminuição da concentração de outros açúcares durante a torração, principalmente dos açúcares redutores.

Um estudo conduzido com amêndoas da variedade Trinitario, pelos mesmos autores, revelou que as suas sementes não fermentadas continham apenas traços de outros açúcares, que não a sacarose. Esse resultado contrastou-se com o das sementes não fermentadas de Sanchez, acima mencionadas, as quais continham uma significativa quantidade de açúcares redutores. Antes de serem colocadas para secarem, as amêndoas do cacau Trinitario foram rapidamente lavadas, após terem sido retiradas dos frutos, para que a sua polpa mucilaginosa fosse removida. As amêndoas do cacau de Sanchez, por outro lado, não foram lavadas antes de terem sido colocadas ao sol para serem secas. Estes resultados sugeriram aos autores que entre a abertura dos frutos e o final da secagem ocorreram algumas reações fermentativas.

3.1.2.4. A REAÇÃO DE MAILLARD E O CACAU

Os resultados das pesquisas conduzidas até o momento, à respeito do desenvolvimento do sabor de chocolate, levaram os pesquisadores a acreditarem que o sabor de chocolate desejado nas amêndoas de cacau seja resultante das reações de escurecimento não enzimático do tipo Maillard, as quais ocorrem em sua maior intensidade durante o processo de torração do cacau bem fermentado.

A reação de Maillard se inicia à partir do contato entre o grupo amino de um aminoácido e o grupo carbonila de um açúcar redutor (aldeído ou cetona). Ela ocorre à temperatura ambiente, sendo que sua velocidade é consideravelmente acelerada pelo aumento da temperatura. Seu desenvolvimento se dá preferencialmente em pH alcalino, podendo se desenvolver também em pH ácido. Á

medida em que os aminoácidos e açúcares redutores se interagem, desaparecendo-se do meio de reação, novas substâncias são formadas. Estas, se são solúveis, são denominadas globalmente de pré-melanoíginas e são passíveis de sofrerem polimerização, dando origem aos produtos finais da reação, os quais são insolúveis e marrons. Por esta razão, a reação de Maillard é considerada uma reação de escurecimento não enzimático. No entanto, somente poucos produtos resultantes deste tipo de reação são produtos finais. Os compostos mais abundantes formados nas reações do tipo Maillard são os aldeídos alifáticos, cetonas e dicetonas. Como os aldeídos, a maioria dos produtos de reação primária continua participando de reações subsequentes, gerando um grande número de importantes compostos para o sabor do cacau torrado (URBANSKI, 1992; PEZOA, 1989; ADRIAN, 1973).

Até o momento, mais de 500 compostos foram isolados de amêndoas de cacau torrado (TABELA 5). Tem-se notado que o sabor e aroma de chocolate têm sido mais fortemente relacionados ao fenil acetaldéido, ao isovaleraldeído, ao isopentanal, ao trimetil tiazol e mais recentemente, a algumas pirazinas (URBANSKI, 1992; MERMET et al., 1992; ZAK, 1988).

LOPEZ & QUESNEL (1971), citados por MERMET et al. (1992), mostraram que a torração de misturas simples de açúcares e aminoácidos conduziram ao desenvolvimento de um aroma de cacau, porém diferente do seu aroma natural adquirido após a torração.

ADRIAN (1973) citou em seu trabalho que a reação entre um açúcar redutor puro e o ácido glutâmico puro ou a fenilalanina pura, deu origem a um sabor de chocolate. A reação entre um açúcar redutor puro e a valina pura deu origem a um sabor de chocolate açucarado.

ARNOLDI et al. (1987), citados por MERMET et al. (1992), em sistema modelo, notaram a participação da manteiga de cacau na formação do aroma.

KATO et al. (1969), citados por REINECCIUS et al. (1972b), reportaram que cetoses foram cerca de três vezes mais reativas do que aldoses, quanto a formarem compostos voláteis.

TABELA 5. Componentes voláteis do sabor, isolados do cacau torrado.

COMPONENTES	NÚMERO		
1. ALIFÁTICOS			194
Hidrocarbonetos	10		
Álcoois	18		
Aldeídos	16		
Cetonas, dicetonas e hidroxicetonas	18		
Ácidos	35		
Ésteres	47		
Éteres, acetaldeídos	06		
Aminas	33		
Nitrilos	01		
Compostos de Enxofre	10		
2. ALICÍCLICOS			20
Hidrocarbonetos	07		
Álcoois	05		
Cetonas e dicetonas	04		
Ésteres	01		
Outros	03		
3. AROMÁTICOS			93
Hidrocarbonetos	32		
Fenóis	08		
Álcoois	05		
Aldeídos	05		
Cetonas	05		
Ácidos	17		
Ésteres	13		
Éteres, acetaldeídos	02		
Compostos de Nitrogênio	04		
Compostos de Enxofre	02		
4. HETEROCÍCLICOS			201
Compostos Oxigenados		37	
Furanos	22		
Compostos de enxofre contendo furanos	01		
Lactonas	06		
Outros	08		
Compostos Nitrogenados		140	
Pirróis	14		
Pirróis Halogenados	02		
Piridinas	13		
Pirazinas	79		
Ciclopentapirazinas	13		
Quinoxaleínas	10		
Outros	09		
Tiazóis	9		9
Oxazóis	15		15
TOTAL	525		508

FORNTE: SILWAR (1988) in ZAMALLOA (1994).

3.1.2.5. AS PIRAZINAS E O CACAU

Um dos grupos de compostos mais importantes formados na reação de escurecimento dos alimentos em geral, do ponto de vista da química do sabor, é o grupo das pirazinas. Sua importância se deve à grande variedade das mesmas encontradas em alimentos cozidos ou torrados e em sistemas modelo de escurecimento (SHIBAMOTO, 1980, MAGA & SIZER, 1973, HODGE, 1967, citados por SHIBAMOTO, 1982).

Quimicamente falando, as pirazinas são compostos aromáticos heterocíclicos de seis membros, as quais contêm dois átomos de nitrogênio no anel em posição *para*. Elas ocorrem naturalmente como ácido aspergílico e compostos a ele relacionados, além de ocorrerem como um grupo de antibióticos fúngicos e como constituintes do sabor de ervilhas, café, cacau, pimentas e de outros gêneros alimentícios. No cacau torrado, elas representam, em número, 25% dos produtos identificados dentro da fração aromatizante do mesmo (ZAMALLOA, 1994; GILCHRIST, 1992; MERMET et al., 1992; PEZOA, 1989; BAREL et al., 1985; VAN DER WAL et al., 1971; VAN PRAAG et al., 1968; REYMOND et al., 1966).

No cacau torrado, pelo menos 79 diferentes pirazinas foram identificadas até o momento (TABELA 5).

REINECCIUS et al. (1972b), acompanharam a formação de algumas pirazinas durante a torração de amêndoas de cacau de diferentes regiões, com diferentes graus de fermentação. Em amêndoas bem fermentadas de Ghana, as pirazinas foram geradas rapidamente e linearmente durante os 30 primeiros minutos de torração, à 150°C. À partir deste ponto até os 50 minutos de torração, a sua formação passou a ser mais lenta, indicando, segundo os autores, um decréscimo nos seus precursores ou o envolvimento destes em outras reações ou ainda, a volatilização das pirazinas em taxa equivalente à sua formação. Finalmente, dos 50 aos 90 minutos de torração, a sua concentração permaneceu praticamente

constante. Diferentemente, as pirazinas nas amêndoas não fermentadas de Sanchez foram geradas vagarosamente, sem alcançarem um valor constante ao final de 90 minutos de torração e sem alcançarem a concentração de pirazinas alcançada pelas amêndoas de Ghana.

Neste experimento, como se era esperado, as concentrações dos açúcares redutores e dos aminoácidos, especialmente as dos primeiros, decresceram durante a torração. Como os aminoácidos ainda se encontravam presentes em ambos os tipos de cacau após prolongado aquecimento (90 minutos), os autores chegaram à conclusão de que os aminoácidos não são o fator limitante da produção de pirazinas. Aos 90 minutos de torração, a quantidade de açúcares redutores caiu a zero; no entanto, o experimento foi interrompido neste ponto.

O efeito da temperatura de torração foi também investigado. As amêndoas de Ghana contiveram 80, 150, 280 e 710 μ g de pirazinas por 100g, quando torradas por 30 minutos à 70, 100, 125 e 150°C, respectivamente.

Os autores comentaram também, que o conteúdo de pirazinas após a torração variou consideravelmente, dependendo da região geográfica de origem das amêndoas e mesmo entre lotes do mesmo tipo de amêndoas, refletindo as variações dos processos de fermentação sobre os açúcares redutores (ROHAN & STWEART, 1967a; REINECCIUS et al., 1972a, citados por REINECCIUS et al., 1972b) e sobre os aminoácidos (ROHAN & STWEART, 1967b), os prováveis precursores das pirazinas. As mesmas pirazinas estavam presentes em todas as amostras mas em proporções diferentes, tendo as maiores diferenças quantitativas envolvido, principalmente, as dimetil, trimetil e tetrametil pirazinas.

Apenas uma pequena quantidade de aminoácidos e açúcares redutores consumidos durante a torração (cerca de 0,2%) se transformou em pirazinas. Por exemplo, em 100g de amêndoas de Ghana, 190 mg de açúcares redutores e 200

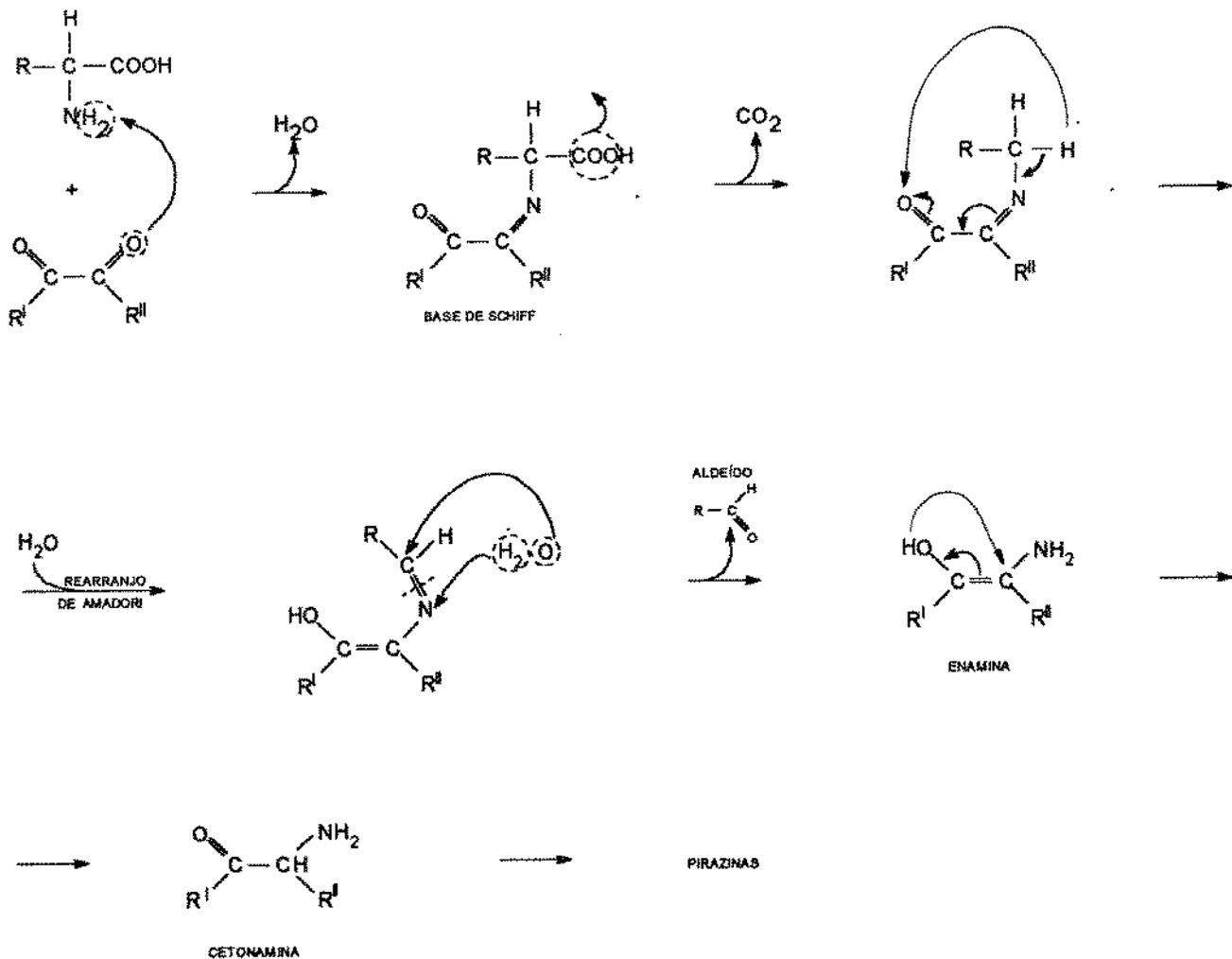
mg de aminoácidos livres foram destruídos durante 30 minutos de torração, à 150°C mas apenas 720µg de pirazinas foram geradas.

PEZOA (1989), quantificou algumas pirazinas contidas nos gases emitidos durante a torração de amêndoas de cacau da Costa do Marfim, Pará (Brasil) e Rondônia (Brasil). De acordo com os seu resultados, os gases continham entre 5 a 20% de pirazinas quando comparados com o teor de pirazinas encontrados nas amêndoas, à mesma temperatura e tempo de torração. Neste estudo, os perfis do aumento dos teores de diversas pirazinas nos gases de torração, durante o decorrer da mesma, foi bastante similar aos perfis do aumento dos teores das mesmas pirazinas dentro das amêndoas de cacau, obtidos por REINECCIUS et al. (1972b). PEZOA (1989), assim como REINECCIUS et al. (1972b), também comentou sobre a variabilidade na concentração de pirazinas entre as amêndoas de cacau de diversas procedências e mesmo entre lotes de amêndoas de mesma origem.

A descoberta feita por REINECCIUS et al. (1972b), de que as amêndoas bem fermentadas de Ghana já continham alguma quantidade de tetrametilpirazina antes de serem torradas e a suspeita de que a sua concentração poderia aumentar com o decorrer da fermentação foram confirmadas por ZAK et al. (1972). No trabalho de REINECCIUS et al. (1972b), nenhuma outra pirazina foi encontrada em amêndoas não fermentadas; no entanto, PEZOA (1989) dectou, além da tetrametilpirazina, a trimetilpirazina e a 2,3-dimetilpirazina, em amêndoas fermentadas e não torradas da Costa do Marfim, Pará (Brasil) e Rondônia (Brasil).

O mecanismo de formação das pirazinas proposto e aceito até o presente momento é o seguinte (FIGURA 1):

Fase 1: Formação da Enamina



Fase 2: Formação da Pirazina

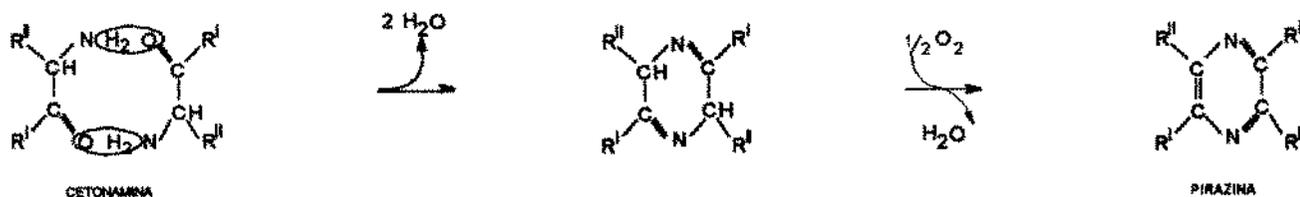


FIGURA 1. Degradação de Strecker após a reação de Maillard.

3.1.3. ANÁLISE SENSORIAL DO CACAU

O sabor pode ser definido como a interação entre a percepção cerebral e a resposta elétrica dos botões gustativos e dos receptores olfatórios quando estimulados por compostos químicos.

Para que os compostos químicos tenham sabor, eles devem ser suficientemente voláteis para atingirem os receptores olfatórios ou ser solúveis na saliva.

Os mais de quinhentos compostos voláteis do cacau (TABELA 5), que excitam os receptores olfatórios e aqueles não voláteis, que excitam os botões gustativos são os grandes responsáveis pelo sabor do chocolate. As variações nas proporções de todos estes compostos são igualmente importantes, pois a elas se deve grande parte das diferenças encontradas entre os chocolates das diversas partes do mundo.

Nos estudos sensoriais, normalmente os aldeídos e cetonas têm sido associados com sabores e aromas "frutais" e "florais", enquanto que as pirazinas e pirróis têm sido indicadores de sabores induzidos termicamente. O fenilacetaldeído, o isovaleraldeído, o isopentanal e um certo número de pirazinas foram relacionados com o sabor e aroma típicos do chocolate. Um tiazol, em particular, foi associado ao sabor de cacau: o trimetil tiazol (URBANSKI, 1992; ZAK, 1988).

Sabe-se que as pirazinas têm sido isoladas de uma grande variedade de produtos. Suas propriedades sensoriais são bastante diversas. As alquilpirazinas são conhecidas pelas suas notas de sabor associadas com o sabor de "nozes torradas" (roasted nutlike). As metoxipirazinas, por outro lado, são conhecidas por contribuírem com notas de "vegetais crus" (earthy vegetables). As pirazinas bicíclicas são conhecidas por contribuírem com uma variedade de características de "queimado" (burnt), "torrado" (roasted) ou "grelhado" (grilled) (URBANSKI, 1992).

Os pirróis, compostos heterocíclicos nitrogenados, também se encontram largamente distribuídos em alimentos. Os mais conhecidos são o 2-formil pirrol e o 2-acetil pirrol, os quais contribuem, respectivamente, com notas de “milho doce” (sweet cornlike) e “caramelo” (caramellike). Outros pirróis são ditos contribuírem com notas variando desde “cru” (green) até “picante/apimentado” (spicy/peppery).

Outros compostos, talvez não tão importantes para o complexo sabor do chocolate, também contribuem para a formação do seu perfil. Os derivados do furano, assim como as piranonas, estão associados com notas de sabor de “caramelo” (caramellike), “doce” (sweet), “frutal” (fruity), “nozes” (nutty) e “queimado” (burnt). Os compostos sulfurados heterocíclicos como os tiofenos, tiazóis e tiazolinas são conhecidos por contribuírem com notas de sabor “cru” (green), “de nozes” (nutty), “vegetal” (vegetable) e “de carne” (meaty). Os tiofenos também contribuem com notas variando de “pungente” (pungent) até “de madeira” (woody).

Com o objetivo de exemplificar como o clima e as práticas de fermentação afetam o sabor das amêndoas de cacau, URBANSKI (1992), em seu trabalho, enfatizou o fato de amêndoas de cacau de diferentes origens (Costa do Marfim, Brasil, Equador, Malásia, Java, Caracas e Sanchez), torradas sob as mesmas condições (140°C por 30 minutos), desenvolverem sabores bastante distintos.

Torradas sob as condições acima mencionadas, as amêndoas da Costa do Marfim exibem um forte e bom sabor de cacau, com baixos níveis de acidez e amargor. Nelas se reconhece também, um leve sabor de fruta.

As amêndoas brasileiras desenvolvem um sabor bastante fraco de chocolate e são caracterizadas como bastante ácidas, amargas e adstringentes. Notas desejáveis, tais como sabor “de nozes” e “de fruta” são ausentes nas mesmas.

A amêndoa equatoriana apresenta um perfil mais balanceado mas não exibe a nota de chocolate bem marcada encontrada nas amêndoas da Costa do Marfim. Ela exibe um forte sabor "frutal".

A amêndoa da Malásia é ainda mais ácida do que a amêndoa brasileira, problema, mais uma vez, causado pelas práticas de fermentação. Ela é caracterizada também por apresentar fortes sabores de fumaça e de compostos fenólicos.

A delicada amêndoa de Java, uma descendente da variedade Criollo, poderia ser considerada sem sabor quando comparada às outras amêndoas. Para ela, uma torração mais leve é recomendada, a fim de que ela adquira o máximo do seu leve sabor "de nozes".

As amêndoas de Caracas se caracterizam pelo seu acentuado sabor "frutal" e as de Sanchez por seu forte sabor amargo e pronunciada adstringência.

Se o produtor de chocolate quisesse aumentar a característica "de fruta" no chocolate a ser produzido, ele certamente escolheria as amêndoas do Equador e de Caracas. Por outro lado, ele poderia escolher as amêndoas da Malásia, Bahia e Sanchez, se ele fosse produzir chocolates com sabores pouco suaves, como por exemplo, gotas de chocolate para biscoitos.

A torração também exerce a sua influência sobre o sabor das amêndoas. Por exemplo, uma torração suave das amêndoas da Costa do Marfim confere às mesmas, um baixo grau de amargor mas por outro lado, a remoção dos ácidos voláteis se faz insuficiente, o que faz com que as amêndoas permaneçam com um alto grau de acidez. Uma torração ideal, ou seja, moderada, melhora o sabor de cacau e também aumenta as características de torrado e amargor, além de realçar o seu sabor de nozes. Uma sobretorrção gera a menor intensidade do sabor ácido

mas aumenta o amargor e sabor de torrado, os quais tendem a se sobressair em relação ao sabor de cacau e de nozes conseguidos na torração ideal.

Em seu trabalho, LOPEZ & McDONALD (1981) dividiram os descritores do sabor de chocolate em três grupos:

- a) Sabor básico de chocolate: consiste daqueles "sub-sabores" essenciais e característicos do chocolate. Alguns exemplos desta classe de descritores são: adstringência e sabor amargo (inerentes à semente de cacau); de tanino, de nozes, ácido/característica frutal e torrado (sabores desenvolvidos durante o processamento).
- b) Sabores auxiliares: podem ser componentes do chocolate básico ou consistirem-se em sabores acentuados, os quais são capazes de realçar o sabor do chocolate, conferindo-lhe características especiais. Os sabores auxiliares mais frequentemente citados são: ácido, torrado, de caramelo, frutal, "fudge", de mel, de malte, de nozes, de uva-passa e "toffee".
- c) Sabores indesejáveis (off-flavors): podem ser qualquer tipo de sabor, incluindo aqueles pertencentes às duas categorias acima citadas, que mascare ou deprecie o chocolate. Exemplos deste grupo são: adstringência, sabor amargo, ácido, de uva-passa, de fruta, torrado, pungente, de tabaco, de erva, picante, fenólico/de planta, de pão, de terra/de mofo, alcalino, de peixe, de remédio, de óleo e de fumaça.

Observando-se os exemplos de sabores dos grupos acima citados, nota-se que certos sabores podem passar de um grupo para outro, dependendo da intensidade na qual eles estão presentes e do seu efeito no sabor como um todo. Por exemplo, embora a adstringência, o amargor e a acidez sejam essenciais para o chocolate, eles se tornam indesejáveis (off-flavours) quando presentes em excesso.

Os componentes listados no grupo dos sabores básicos do chocolate são considerados componentes essenciais ao chocolate e a deficiência ou o excesso de qualquer um deles pode causar um desbalanceamento do sabor, acarretando uma redução da qualidade do produto final.

Considerando-se os componentes do sabor básico de chocolate, o amargor e a adstringência são inerentes à semente de cacau crua (não fermentada) e apenas durante a fermentação da mesma, a intensidade destes sabores é reduzida para um nível agradável. O amargor se deve, em parte, às purinas e polifenóis. Enquanto que as purinas são sentidas na região posterior da boca e na garganta, os polifenóis são percebidos através da ponta da língua e do palato. A adstringência é descrita como uma sensação bucal peculiar e somente se levemente em excesso, como um sabor metálico. Ela é resultante principalmente de taninos da fração polifenólica (LOPEZ & McDONALD, 1981).

A medida das propriedades sensoriais e a determinação da importância destas propriedades como base para se prever a aceitação pelo consumidor representam os maiores objetivos da avaliação sensorial. A avaliação sensorial é uma disciplina científica usada para evocar, medir, analisar e interpretar reações às características de alimentos e materiais, da maneira como elas são percebidas pelos sentidos da visão, paladar, tato e audição (STONE & SIDEL, 1993).

Existe um número substancial de métodos de avaliação sensorial. Uma das muitas classificações existentes, divide-os em três categorias: discriminativa, descritiva e afetiva.

A análise descritiva, quando comparada com os métodos de discriminação e aceitação, é a mais sofisticada das metodologias disponíveis para o profissional de sensorial. Pode-se definir a análise descritiva como sendo uma metodologia sensorial, a qual fornece descrições quantitativas de produtos, baseada na

percepção de um grupo de pessoas qualificadas. Seus resultados fornecem uma descrição sensorial completa de um conjunto de produtos (STONE & SIDEL, 1993).

Um dos métodos de análise descritiva é o chamado Análise Descritiva Quantitativa (ou Método ADQ), o qual se encontra descrito por STONE & SIDEL (1993). Ele tem o seu início no processo de seleção dos juízes sensoriais e é finalizado com a comunicação dos resultados de uma maneira compreensível e efetiva. Para se analisar os resultados da ADQ, a análise de variância é o procedimento estatístico mais adequado, seguido de um teste de média (Duncan, Newman-Keuls', Tukey, Scheffé, Dunnett, além de outros) (STONE & SIDEL, 1993).

Uma maneira de se representar os resultados da ADQ é através do gráfico em estrela ou "gráfico aranha". (STONE & SIDEL, 1993). A análise de componentes principais (ACP), a qual utiliza uma das técnicas de análise multidimensional de dados, também tem sido frequentemente utilizada. A palavra "multidimensional" é empregada porque, de um ponto de vista matemático, cada atributo é visto como uma dimensão. O objetivo da ACP na análise sensorial é fornecer uma visualização dos resultados em um espaço de "baixa dimensão". Se mais de três atributos são necessários para se descrever um conjunto de produtos, a representação espacial usual é colocada de lado. Na ACP, quando os dois primeiros eixos somam uma grande proporção da variação total, a projeção no plano determinado por estes dois eixos é uma boa representação do que realmente ocorre no espaço como um todo (VUATAZ, 1976/77). Em seu trabalho, VUATAZ (1976/77) exemplifica o uso da análise multidimensional de dados à partir de resultados gerados da avaliação de dez chocolates de marcas diferentes por provadores bem treinados.

3.1.4. ASPECTOS NUTRICIONAIS DO CACAU

Até o presente momento, algumas mas não muitas pesquisas à respeito dos impactos do cacau e do chocolate na nutrição humana, animal e microbiológica foram desenvolvidas. A seguir serão comentados trabalhos científicos encontrados na literatura sobre este assunto.

3.1.4.1. AS PROTEÍNAS DO CACAU

As proteínas dos alimentos são, muitas vezes, avaliadas quanto à sua capacidade em prover aminoácidos requeridos pelo organismo humano. Sendo assim, elas podem ter um alto ou um baixo "Valor Biológico".

Segundo os pesquisadores, aparentemente nem toda a proteína do cacau é usada pelo corpo. MITCHELL et al. (1926), conduzindo experimentos com ratos, avaliaram o valor biológico da proteína do cacau em 37%, comparado com o valor biológico de 84% da proteína do leite e encontraram um coeficiente de digestibilidade de 38% para a proteína do cacau (CHATT, 1953 in WIGGALL, 1970).

A concentração de quinze aminoácidos em amêndoas não torradas e torradas, provenientes de Ghana e de Sanchez, está mostrada na TABELA 3.

3.1.4.2. OS LIPÍDEOS DO CACAU

A manteiga de cacau tem uma composição em ácidos graxos pouco comum. Mais de 33% dos seus ácidos graxos saturados são representados pelo ácido esteárico (18:00), o qual normalmente representa apenas 1 a 3% dos ácidos graxos em outros óleos. Esta incomum composição sugere que uma de suas características, a de não aumentar o colesterol do soro sanguíneo tanto quanto se

esperava, possa estar relacionada ao seu conteúdo de ácido esteárico ou a outros fatores da sua fração não saponificável (DENKE, 1994).

BONAMONE & GRUNDY (1988), citados por DENKE (1994), avaliaram os efeitos do ácido esteárico nas concentrações do colesterol do soro sanguíneo, usando uma gordura artificial enriquecida com ácido esteárico e pobre em outros ácidos graxos saturados. O resultado deste estudo confirmou que o ácido esteárico não aumentou a concentração de colesterol total no sangue ou a concentração do colesterol-LDL (colesterol ligado à lipoproteína de baixa densidade).

Para confirmar esse resultado sobre o colesterol-LDL, DENKE (1991) conduziu um estudo de natureza metabólica com 10 homens, usando gorduras naturais. O estudo teve como objetivo comparar os potenciais da gordura do bife e da manteiga de cacau em aumentar o colesterol sanguíneo, com os potenciais da manteiga do leite bovino e do óleo de oliva em fazê-lo. Se o total de ácidos graxos saturados em cada alimento regesse o aumento do colesterol no sangue, então a ordem crescente de classificação das gorduras, segundo à sua capacidade em aumentá-lo, seria: óleo de oliva, gordura do bife, manteiga de cacau e manteiga fabricada com a gordura do leite bovino. Por outro lado, se esse aumento fosse regido pela concentração em ácidos graxos saturados não esteáricos no alimento, então a ordem crescente de classificação dessas gorduras, segundo o seu potencial em aumentar o colesterol no sangue seria a seguinte: óleo de oliva, manteiga de cacau, gordura do bife e manteiga do leite bovino. Na realidade, esta última classificação foi o resultado do experimento, confirmando o efeito neutralizante do ácido esteárico nas concentrações do colesterol total e LDL no sangue. Além disso, este estudo enfatizou que o potencial de uma gordura em aumentar ou diminuir o colesterol é uma propriedade relativa. Por exemplo, a manteiga de cacau abaixa mais a concentração do colesterol-LDL quando comparada com a manteiga do leite bovino mas aumenta esta concentração quando comparada com o óleo de oliva.

Existem várias explicações para o fato de o ácido esteárico proveniente da dieta poder ter efeito neutralizante no aumento do colesterol sanguíneo. Ao

contrário do que se pensava antigamente, o ácido esteárico parece ser bem absorvido pelo organismo humano e portanto, é provável que a sua incapacidade em aumentar o colesterol sanguíneo seja devido ao seu metabolismo específico (rápida conversão em ácido oleico) (EMKEN, 1994, citado por DENKE, 1994) ou ao seu efeito direto no metabolismo do colesterol hepático (WOOLLETT & DIETSCHY, 1994, citados por DENKE, 1994).

3.1.4.3. FATORES ANTINUTRICIONAIS DO CACAU

Recentemente, fez-se uma descoberta completamente inesperada: um estudo envolvendo comparações aminoacídicas revelou similaridades entre uma proteína de 21 kDa da semente do cacau e uma proteína inibidora de alfa-amilase/subtilisina da cevada (DODO et al., 1992). Interessados neste resultado, DODO et al. (1992) extraíram e purificaram a proteína de 21 kDa de sementes frescas de cacau, variedade Forastero e submeteram-na a ensaios de atividade inibidora de alfa-amilase, subtilisina, quimotripsina e tripsina. Os resultados por eles obtidos estão apresentados na TABELA 6.

TABELA 6. Atividade inibidora (*in vitro*) da proteína de 21 kDa da semente do cacau, contra diversos substratos.

Substrato	Atividade Inibidora, <i>in vitro</i> , da Proteína de 21 kDa da Semente do Cacau
Alfa-Amilase do Malte da Cevada	Nenhuma
Subtilisina Calsberg	Nenhuma
Alfa-Quimotripsina do Pâncreas Bovino	Apenas 7,5%, à 10 minutos de incubação. A proteína inibidora de quimotripsina/tripsina da soja causou 56% de inibição, dentro do mesmo período de tempo.
Tripsina do Pâncreas Bovino	65% de inibição após 5 minutos de incubação. A proteína inibidora de tripsina da soja causou 31% de inibição, durante o mesmo tempo de incubação, à mesma concentração (30µg/reação).

OBS: Ambas as proteínas, a proteína de 21 kDa e a inibidora de tripsina da soja, perderam completamente a atividade inibidora de tripsina contra a tripsina do pâncreas bovino, após terem sido previamente aquecidas por 10 minutos em banho de água em ebulição.

FONTE: DODO et al. (1992).

DODO et al. (1992) acreditam que após a fermentação as amêndoas possam ter atividade inibidora de tripsina, pois durante este processo, as sementes alcançam temperaturas não superiores a 50°C. No entanto, eles acreditam que não

exista atividade inibidora de tripsina no chocolate, pois a temperatura de torração das amêndoas do cacau atinge, no interior do equipamento, até 150°C por 20 a 30 minutos.

SOTELO & ALVAREZ (1991) também encontraram atividade inibidora de tripsina em sementes e folhas de cacau em duas amostras de cacau coletadas no México, quando testadas contra o substrato sintético benzoil-DL-arginina p-nitroanilida.

3.1.4.4. A REAÇÃO DE MAILLARD E A NUTRIÇÃO

SGARBIERI et al. (1973) conduziram um estudo com 3 grupos de 10 ratos, durante 22 dias, a fim de verificarem as consequências fisiológicas sobre os mesmos, quando alimentados com misturas de aminoácidos e glicose submetidas a um escurecimento não enzimático. As seguintes dietas foram administradas aos animais:

Grupo 1: dieta contendo mistura de aminoácidos adequada ao crescimento dos ratos, glicose e dextrina. Antes de ser adicionada aos outros ingredientes da dieta, esta mistura foi mantida por 30 dias em *freezer*, à -20°C.

Grupo 2: antes de ser adicionada à dieta, a mesma mistura descrita para o grupo 1 (aminoácidos, glicose e dextrina), foi mantida a 37°C por 30 dias, permitindo o desenvolvimento da reação de escurecimento não enzimático. Uma certa quantidade de cada aminoácido foi perdida durante a reação.

Grupo 3: dieta igual à dieta recebida pelo grupo 2, adicionada daqueles aminoácidos que foram destruídos ou participaram de ligações químicas durante a reação de escurecimento. Essa adição foi feita a fim de que a

composição de aminoácidos desta dieta fosse idêntica à da dieta administrada ao grupo 1.

As misturas de aminoácidos, glicose e dextrina usadas nas dietas administradas aos grupos 1, 2 e 3 foram chamadas de controle, mistura escurecida não suplementada e mistura escurecida suplementada, respectivamente.

As diferenças entre os valores nutritivos das misturas controle, escurecida e escurecida suplementada foram altamente significativas. Enquanto o grupo de ratos alimentado com a dieta contendo a mistura escurecida não suplementada (Grupo 2) quase não ganhou peso durante os 22 dias do ensaio, aqueles alimentados com a dieta contendo a mistura escurecida suplementada (Grupo 3) não cresceram tão rápido quanto os ratos do grupo controle (Grupo 1).

A razão de eficiência de nitrogênio (NER) média, tomada ao final do experimento para cada grupo foi: $22,72 \pm 2,00$ para o Grupo 1; $3,77 \pm 1,21$ para o Grupo 2 e $14,20 \pm 2,00$ para o Grupo 3. As análises de variância para os dados de NER indicaram que as diferenças entre os tratamentos foram altamente significativas ($p < 0,001$). Os mais baixos valores de NER para as misturas que sofreram a reação de Maillard sugeriram que:

- a) Os aminoácidos essenciais e os não essenciais poderiam ter sido quimicamente alterados até o ponto de não se encontrarem mais disponíveis para o rato como fonte de nitrogênio;
- b) Os aminoácidos essenciais tornaram-se bastante indisponíveis causando um grande decréscimo na eficiência de toda a dieta;
- c) Os compostos formados durante o processo de escurecimento da mistura de aminoácidos e açúcares poderiam ter sido tóxicos para os

animais, o que foi também sugerido pela persistente diarreia e pelo alargamento do *caecum* dos ratos que consumiram as dietas "escurecidas";

- d) O suplemento da dieta "escurecida" não restaurou toda a perda de eficiência da mesma. Como foi confirmado pelas análises aminoacídicas e pelo ensaio com os ratos, a mistura escurecida não suplementada estava altamente desbalanceada, com deficiência, principalmente, de triptofano, histidina e lisina.

3.1.4.5. O FERRO E O CACAU

Sabe-se que certos polifenóis e fitatos exercem um efeito inibidor sobre a absorção do ferro pelo organismo humano, bem como dois dos vários constituintes do complexo de fibras que foram testados num estudo feito por GILLOOLY et al. (1984): a hemicelulose e a lignina. Ao contrário destes dois componentes, a celulose, maior componente das fibras de muitos vegetais, não exerce efeito inibidor na absorção do ferro pelo organismo humano. Além disso, é amplamente conhecido que o ácido ascórbico é um excelente agente no sentido de melhorar a absorção desse mineral pelo organismo humano (GILLOOLY et al., 1984; DALLMAN, 1980).

Pelo fato de o cacau possuir um alto teor de lignina, GILLOOLY et al. (1984) decidiram incluir em sua pesquisa, o exame do efeito do cacau na absorção do Fe pelo organismo humano. Eles conduziram um estudo com 9 mulheres indianas pertencentes a um grupo sócio-econômico baixo, vivendo próximo a Durban, Índia. Sabia-se que a deficiência de ferro entre as mulheres desta comunidade era um problema comum. Os resultados deste experimento mostraram que a adição de 10g de cacau a 250ml de leite integral, contendo 3mg de ferro e três colheres de chá de açúcar, diminuiu a absorção do ferro de 0,075 para 0,035 (média geométrica), quando comparado ao leite integral adicionado das mesmas quantidades de Ferro e

açúcar. Os pesquisadores acreditam que este decréscimo na absorção do ferro tenha sido devido às ligninas, algumas das quais têm uma estrutura polifenólica, incluindo grupos do tipo ácido gálico.

3.1.4.6. O CÁLCIO E O CACAU

Dentre outros alimentos, o cacau também está envolvido na redução da biodisponibilidade do cálcio.

Estudos conduzidos com ratos revelaram que estes animais em crescimento tiveram a utilização do cálcio prejudicada, quando os mesmos consumiram leite achocolatado. Supõe-se que o oxalato presente no cacau do leite achocolatado tenha sido o responsável por esse resultado (MUELLER & COONEY, 1943; MITCHELL & HAMILTON, 1946, citados por KELLY & POTTER, 1990).

KELLY & POTTER (1990) realizaram um ensaio de dosagem do cálcio dializável de leite processado, adicionado de cacau. Quando 5% de cacau (transformado pelo processo Dutch ou pelo processo natural) foram adicionados ao leite desidratado desengordurado, reconstituído com 10% de sólidos, a porcentagem de cálcio dialisável durante digestão péptica-pancreática, *in vitro*, foi reduzida de mais de um terço ($p < 0,01$), quando comparada com a porcentagem de cálcio dialisável do leite desidratado desengordurado reconstituído com 10% de sólidos, puro. O cacau submetido ao processo Dutch também teve um efeito negativo quando adicionado ao leite, ao nível de 1%. Quando 1% de cacau submetido ao processo natural foi adicionado ao leite, a redução na porcentagem de cálcio dialisável foi pequena.

O teor de cacau comum em chocolate ao leite vendido comercialmente é menor do que 2,5%. Contudo, bebidas achocolatadas preparadas em casa podem conter mais do que 3,5% e os sorvetes de chocolate, até 4,5% de cacau. Uma

explicação para a capacidade do cacau em sequestrar cálcio é a presença de 0,5 a 0,6% de ácido oxálico em sua constituição (COOK, 1963, citado por KELLY & POTTER, 1990). O ácido oxálico contém grupos carboxílicos, os quais na presença de íons de cálcio em solução, complexam-se a eles para formarem sais insolúveis de oxalato de cálcio. A concentração do ácido oxálico que estaria presente no leite seco desengordurado reconstituído com 10% de sólidos, adicionado de 1 ou 5% de cacau, poderia ter sido responsável por pelo menos dois terços da redução observada na percentagem de cálcio dialisável (KELLY & POTTER, 1990). Outros componentes do cacau, os quais têm a propriedade de resgatar o cálcio e reduzir a sua disponibilidade são a gordura (KIES, 1985), o ácido fítico (COOK, 1963) ou a fibra crua (KELSAY, 1984), citados por KELLY & POTTER (1990).

3.1.4.7. A TEOBROMINA, O PÓ DE CACAU E SEU EFEITO NA SAÚDE

Muitas pesquisas à respeito de o cacau possuir ou não atividades mutagênicas sobre seres vivos estão relacionadas com o seu teor de teobromina. Teobromina é um composto químico pertencente ao grupo das metilxantinas, as quais são alcalóides de importante ocorrência na natureza. O consumo destes agentes em chocolate (teobromina), café (cafeína), chá (teofilina) e em refrigerantes, tem sido bastante expressivo.

Segundo TARKA (1982) e ZOUMAS et al. (1980), citados por HOESTETLER (1990), a concentração média da teobromina em preparações comerciais de pó de cacau é 1,89%, e as concentrações de cafeína e teofilina, 0,24% e menor do que 0,001%, respectivamente.

A ação cancerígena das metilxantinas é complexa porque estas substâncias não são apenas diretamente cancerígenas mas também agem como modificadores (estimulantes ou inibidores) da atividade cancerígena de outros compostos químicos (SIVAK et al., 1982, citado por BRUSICK et al., 1986). Por exemplo, um teste feito com pó de café instantâneo indicou que o café torrado apresentou atividade

mutagênica no teste de Ames. No entanto, esta mutagenicidade não pode ser atribuída à cafeína, uma vez que a cafeína pura não foi mutagênica no teste de Ames. O mesmo café, após ter sido decafeinado, apresentou ação mutagênica como antes da decafeinação (NAGAO et al., 1979; AESCHBACHER et al., 1980, citados por BRUSICK et al., 1986).

No estudo conduzido *in vitro* por BRUSICK et al. (1986), o pó de cacau não apresentou atividade cancerígena no teste de Ames, no teste com linfomas de camundongo, nos ensaios citogenéticos para aberrações cromossômicas e SCE e no ensaio de transformação de células usando Balb/c-3T3. A teobromina, na mesma bateria de testes mas em doses substancialmente mais altas do que os níveis de teobromina encontrados no cacau, mostrou evidência de atividade cancerígena, especialmente na capacidade de induzir SCE e provavelmente, mutação nas células de camundongo L5178Y.

HOESTETLER et al. (1990) conduziram um experimento com ratos alimentados com pó de cacau, a fim de verificarem se o cacau teria alguma influência sobre a reprodução dos mesmos. Os resultados obtidos por eles foram os seguintes:

- a adição de pó de cacau às dietas, em concentrações de 1,5%, 3,5% ou 5,0% provocou pequenas ou nenhuma mudança no consumo de alimentos dos ratos destes grupos, em relação à dieta controle, durante as três gerações estudadas;
- o consumo de alimentos das fêmeas de todos os grupos foi semelhante ao longo das três gerações, assim como aconteceu com os ratos machos, com exceção daqueles pertencentes à terceira geração, submetidos à dieta com 5,0% de pó de cacau. Neste grupo, o consumo de alimento foi cerca de 10% inferior ao consumo do correspondente grupo controle;

- reduções pequenas mas estatisticamente significativas ($p=0,05$) nas médias de peso corporal dos ratos machos, em relação aos grupos controle, foram observadas nos grupos que ingeriram dietas com 3,5 e 5,0% de pó de cacau, na segunda e terceira gerações. As fêmeas das segunda e terceiras gerações exibiram reduções no ganho de peso, somente quando submetidas à dieta contendo 5,0% de pó de cacau. As dietas contendo pó de cacau não causaram efeito no ganho de peso em nenhum dos ratos da primeira geração;
- a exposição dos ratos das três gerações à dietas contendo até 5,0% de pó de cacau não afetou quaisquer dos índices reprodutivos monitorados: cruzamento, fertilidade, concepção, gestação, viabilidade e lactação. Um aumento na incidência de atrofia testicular foi observado nos ratos da terceira geração, alimentados com dietas contendo 5,0% de pó de cacau. Segundo FRIEDMAN et al. (1979), GANS (1982) e TARKA et al. (1981), citados por HOESTETLER et al. (1990), estudos reprodutivos conduzidos anteriormente, demonstraram uma associação entre altas concentrações de teobromina e cafeína nas dietas e a atrofia testicular em ratos;
- as ingestões médias de metilxantinas (93% de teobromina e 7% de cafeína) pelos ratos machos da primeira, segunda e terceira gerações foram, respectivamente, 30 mg/Kg de peso do animal/dia, 72 e 104, para os grupos alimentados com 1,5; 3,5 e 5,0% de pó de cacau. As ingestões de metilxantinas pelas fêmeas foi levemente superior, tendo sido em média, 36, 86 e 126 mg/Kg/dia, para os grupos alimentados com, respectivamente, 1,5, 3,5 e 5,0% de pó de cacau. À despeito destas diferenças de ingestão entre fêmeas e machos, as concentrações de teobromina medidas no plasma sanguíneo dos mesmos foram similares entre si. As concentrações de cafeína também foram medidas e variaram desde não detectáveis, para a maioria dos ratos expostos a 1,5 % de pó de cacau, a 0,1-0,4 $\mu\text{g/ml}$ nos grupos expostos a 3,5 e 5,0 % de pó de cacau.

TARKA et al. (1991) conduziram um experimento durante 104 semanas, com ratos derivados do estudo conduzido por HOESTETLER et al. (1990), acima comentado, a fim de verificarem se o cacau seria um agente de toxicidade crônica ou teria alguma ação cancerígena sobre ratos alimentados com pó de cacau. Como no experimento anterior, os animais foram alimentados com dietas contendo 1,5; 3,5 e 5,0 % de pó de cacau. O pó de cacau utilizado no estudo continha: 16,9% de lipídeos e 2,2% de umidade. Seu pH era igual a 5,6 e seu conteúdo de teobromina e cafeína era, respectivamente, 2,58 e 0,19%. Os resultados obtidos neste experimento foram os seguintes:

- houve um estímulo evidente do crescimento dos ratos de ambos os sexos que consumiram a dieta contendo 1,5% de cacau, quando comparados com os ratos do grupo controle;
- o peso corporal médio dos ratos (machos e fêmeas) que consumiram a dieta contendo 5,0% de pó de cacau foi inferior ao daqueles que consumiram a dieta contendo 3,5% de pó de cacau, que por sua vez, foi inferior ao peso corporal dos ratos do grupo controle;
- nenhuma evidência de efeitos oculares foi notada;
- um aumento na incidência de atrofia testicular bilateral e aspermatogênese ocorreu em machos que consumiram a dieta contendo 5,0% de pó de cacau;
- não houve aumento na incidência de miocardite supurativa ou de fibrose intersticial do coração, em ambos os sexos submetidos a quaisquer das dietas contendo pó de cacau;
- houve aumento nas incidências gerais de dilatação pélvica e microcálculo pélvico renal na maioria dos grupos alimentados com pó de cacau;

- não houve evidência de atividade cancerígena de nenhuma das dietas contendo cacau, sobre ambos os sexos.

3.1.4.8. AS PIRAZINAS E SEU EFEITO NA SAÚDE

Pelo fato de outros compostos heterocíclicos terem apresentado atividade mutagênica e pelo fato de os derivados das pirazinas serem amplamente encontrados em alimentos, STICH et al. (1980) submeteram a pirazina e quatro de seus alquil derivados a ensaios de mutagenicidade. Os resultados dos experimentos demonstraram que as quatro alquilpirazinas (2-metil-, 2-etil-, 2,5-dimetil- e 2,6-dimetilpirazina), pirazinas estas também encontradas dentre os voláteis do cacau, não exibiram mutagenicidade quando testadas nas linhagens TA 98, TA 1537 e TA 100 de *Salmonella typhimurium* com ou sem ativação microsomal. Elas responderam positivamente, entretanto, quando testadas na linhagem D5 de *Saccharomyces cerevisiae* e induziram um aumento significativo na frequência de aberrações cromossômicas em células dos ovários de hamster chinês.

SHIBAMOTO (1982), em seu trabalho, ressaltou a necessidade de novas investigações quanto à mutagenicidade das pirazinas por serem estas, em número, os maiores produtos de reações de escurecimento em geral.

JENQ et al. (1994) extraíram, com diclorometano, os produtos da reação de sistemas modelo de amino ácido/açúcar e verificaram que as pirazinas e os furanos foram os maiores produtos da reação de Maillard. Além disso, os extratos de diclorometano mostraram atividade antimutagênica, a qual correlacionou-se positivamente com a quantidade total de pirazinas e furanos.

3.2. MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE ALIMENTOS

Os métodos para a avaliação das propriedades nutritivas dos alimentos, como já foi visto, podem ser enquadrados em três categorias: químicos, microbiológicos e biológicos. Dentre os métodos biológicos, encontra-se o "Índice de Eficiência Protéica" ou "Razão de Eficiência Protéica" (PER). Este método é conduzido utilizando-se ratos submetidos a uma dieta específica e é normalmente utilizado para se avaliar proteínas. Ele tem a duração de 28 dias e visa encontrar a razão ganho de peso dos ratos (em gramas) pela quantidade de proteína por eles ingerida (em gramas). Este é o método oficial usado como método de controle nos Estados Unidos e por isso encontra-se descrito no A.O.A.C. (Official Methods of Analysis of the Association of Analytical Chemists). A escolha do PER como método oficial para a avaliação nutricional das proteínas se deve principalmente à facilidade de execução, embora seja de execução demorada e relativamente dispendiosa pelas instalações exigidas (SGARBIERI, 1987).

No nosso estudo, optou-se pela utilização do PER. Apesar de este ser um método de avaliação nutricional de proteínas em alimentos, ele se adequa aos propósitos do nosso trabalho, podendo nos fornecer uma primeira idéia à respeito de como diferentes graus de torração do cacau podem afetar ratos alimentados com dietas contendo cacau torrado por diferentes tempos.

A relevância de dados obtidos em ensaios biológicos com animais, na estimativa do valor nutritivo de dietas para humanos, na maioria das vezes, é mais qualitativa do que quantitativa. A falta de relação numérica entre os valores obtidos para animais experimentais e humanos se deve, em parte, ao fato de que os estudos com humanos não alcançaram o grau de padronização que alcançaram os estudos com animais. Além disso, diferenças entre as necessidades de aminoácidos, como por exemplo a alta demanda em aminoácidos sulfurados pelo rato, contribuem para reforçar esse fato. Outro fator limitante da aplicabilidade dos resultados obtidos com animais experimentais em seres humanos é o fato de que as

dietas de humanos e os hábitos de consumo de alimentos dos mesmos, diferem daqueles dos animais experimentais. Estes últimos são alimentados *ad libitum* com dietas de composição constante, enquanto que os seres humanos consomem dietas que variam em quantidade e em composição, em diferentes períodos de tempo (PELLETT & YOUNG, 1980).

Por todas estas razões, os valores obtidos em ensaios com animais experimentais devem ser interpretados com cautela, no que diz respeito à nutrição humana (PELLETT & YOUNG, 1980).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. MATERIAL

4.1.1. MATÉRIA-PRIMA

Para o presente estudo utilizou-se amêndoas de cacau fermentadas e secas, da variedade "Forastero", provenientes do estado do Espírito Santo, doadas pela empresa processadora de cacau INDECA S.A., localizada na cidade de Embú, São Paulo.

4.1.2. EQUIPAMENTOS, APARELHOS, ANIMAIS E DIETAS

- Mesa densimétrica vibratória BLASI, tipo GS.500 (pertencente à FEAGRI-UNICAMP)
- Moinho de facas ICMA, tipo Rietz
- Peneiras (2,38 e 5,66 mm)
- Separador de testa e gêrmens dos cotilédones de amêndoas de cacau, por fluxo de ar, fabricado na planta piloto do Departamento de Tecnologia de Alimentos, FEA, UNICAMP.
- Forno elétrico ECO, Gran Forno, munido de termostato ROBERT SHAWN (50 - 300 °C; 30 - 250 VAC)
- Termômetro (0 - 250 °C)
- Moinho IKA-UNIVERSAL MÜLHE M20. Janke & Kunkel GmbH u. CoKG
- *Freezer*
- Circulador de água com refrigeração, POLYSCENCE, modelo 9000
- Destilador de nitrogênio TECNAL, modelo TE-036
- Moinho de três cilindros resfriados, horizontais, paralelos e ajustáveis DRAISWERKE GMBH - MANNHEIM WALDHO
- Balança analítica OERTLING, modelo LA 164

- Balança semi-analítica METTLER, Toledo modelo P 1210
- Estufa FANEM, Modelo 315-SE
- Bloco digestor de proteínas TECHNICOM-BD-40
- Destilador de nitrogênio TECNAL, modelo TE-036
- Extrator de gorduras FANEM, tipo Soxhlet, modelo 170-1
- Mufla ENGRO, modelo 355-L
- pHmetro MICRONAL, modelo B-374
- Banho maria FANEM, modelo 120/3
- 60 ratos Wistar machos, da linhagem Wab-not, SPF (Specific Pathogen Free) de 21 dias de vida, recém-desmamados e com peso médio de 45,52g, procedentes de matrizes de Nottingham, Inglaterra
- 7 kg de cada uma das seis dietas utilizadas no estudo, a saber: dieta padrão, dieta contendo cacau cru e dietas contendo cacau torrado, à 155°C, por 20, 30, 40 e 50 minutos, preparadas segundo a AIN-93, com algumas modificações.
- 60 gaiolas metálicas individuais
- 54 garrafinhas para água com bico metálico
- 54 comedouros de alumínio
- Jornais
- Copos plásticos
- Outros aparelhos e equipamentos comuns de laboratório e planta piloto

4.1.3. REAGENTES

Os reagentes utilizados para a condução das análises físico-químicas foram todos de padrão analítico (p.a.), de diferentes procedências: Merk, Cinética Química Ltda., Synth e Grupo Química.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA E ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

4.2.1.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Avaliou-se o lote de amêndoas fermentadas e secas, recebido da empresa INDECA S.A., quanto à sua qualidade de fermentação, através da Prova de Corte seguindo-se o procedimento que será descrito a seguir. Tomou-se aleatoriamente 100 amêndoas de cacau (contadas e não pesadas). Com o auxílio de um canivete, cortou-se longitudinalmente cada uma das amêndoas, conservando-se apenas uma das metades de cada uma delas. Colocou-se as cem metades sobre uma mesa e contou-se o número de amêndoas mofadas, danificadas por insetos, ardósias, germinadas, achatadas e com outros defeitos. Repetiu-se este procedimento mais duas vezes. Interpretou-se os resultados (TABELA 9) de acordo com o método proposto na Resolução número 42 do Conselho Nacional do Comércio Exterior (CONCEX, 1968).

Além de se realizar a Prova de Corte, quantificou-se, através de pesagem, o teor médio de cotilédones, testa e gêrmens das amêndoas recebidas, tomando-se aleatoriamente três porções de 100 g de amêndoas. A separação da testa e do germen dos cotilédones foi feita manualmente, com o auxílio de um estilete (TABELA 10).

4.2.1.2. PREPARO DOS NIBS

Após a caracterização das amêndoas, conduziu-se uma seleção prévia das mesmas em mesa densimétrica vibratória. Selecionou-se as mais densas, as quais foram quebradas em *nibs* (fragmentos menores de amêndoas) em um moinho de facas tipo Rietz. Por peneiragem, selecionou-se a fração de *nibs* que ficou retida

entre as peneiras de 2,38 e 5,66 mm. Retornou-se as frações maiores ao moinho de facas para serem quebradas novamente e mais uma vez, por peneiragem, selecionou-se os fragmentos de tamanho entre 2,38 e 5,66 mm. Levou-se todos os *nibs* selecionados ao separador de testa e gérmen, a fim de se reduzir a quantidade dos mesmos misturada aos cotilédones, por ventilação. Passou-se várias vezes os *nibs* por esta coluna de ar, até que a quantidade de testa somada aos gérmen equivalesse a menos de 5% do peso total dos *nibs* (TABELA 11).

4.2.1.3. DEFINIÇÃO DOS TEMPOS DE TORRAÇÃO DOS NIBS

Torrou-se porções de 250 g dos *nibs* preparados na etapa anterior, sobre bandeja perfurada, em forno elétrico (acoplado ao termostato), à temperatura de 155°C, por 10, 14, 18, 22, 24, 26, 28, 30, 35, 40, 45, 50 e 55 minutos. Moeu-se as amostras torradas em moinho de laboratório (IKA) até que ficassem livres de fragmentos visíveis. Transferiu-se cada uma delas para frascos de vidro com tampa de rosca e armazenou-se as mesmas em *freezer* (-18°C). Assim que possível, levou-se as amostras à uma especialista em degustação de cacau para que elas fossem analisadas sensorialmente. A amostra torrada por 30 minutos foi considerada a mais adequada para a produção de chocolate. As amostras torradas por 40 e 45 minutos foram consideradas levemente tostada e altamente tostada, respectivamente; ambas não adequadas para exportação como líquido de cacau mas adequadas para produção de pó de cacau ou extração da manteiga de cacau. A manteiga de cacau extraída de lotes de cacau com tais graus de torração perde o seu indesejável aroma de sobre-tostado adquirido durante a torração excessiva, quando submetida à um processo de desodorização. Apesar de esse aroma ser eliminado, a sua cor é sempre mais escura do que a de uma manteiga extraída de um cacau torrado por tempo ótimo. As amostras torradas por 50 e 55 minutos foram consideradas excessivamente sobre-torradas e impróprias para exportação como líquido, para produção de pó de cacau, de manteiga de cacau ou mesmo para serem diluídas em bateladas de bons líquidos de cacau.

Com base nos resultados fornecidos pela nossa especialista em degustação de cacau, optou-se por torrar os *nibs* a serem utilizados no ensaio biológico e na análise sensorial por 20, 30, 40 e 50 minutos, à temperatura de 155°C. Além desses quatro lotes de cacau torrado, decidiu-se utilizar também, um lote de cacau não torrado.

4.2.1.4. TORRAÇÃO DOS NIBS DE CACAU

Conduziu-se a torração dos *nibs* de cacau em porções de 250 g, à temperatura de 155°C, sob as mesmas condições utilizadas para a definição dos tempos de torração. Torrou-se a primeira porção de *nibs* por 20 minutos, a segunda por 30, a terceira por 40, a quarta por 50, a quinta por 20 novamente, a sexta por 30 minutos e assim por diante. Optou-se por sempre se seguir esta sequência de torrações para que condições externas à torração, como por exemplo pressão e temperatura ambientes, não se tornassem variáveis do experimento, ou seja, para que a única variável durante as torrações fosse a temperatura de torração. Após cada torração, deixou-se os *nibs* se esfriarem naturalmente e em seguida, acondicionou-se os mesmos em sacos de polietileno. Prosseguiu-se com as torrações até que se obteve aproximadamente 2,5 kg de cada lote de cacau torrado. Manteve-se os quatro lotes de *nibs* torrados em *freezer* (-18°C), juntamente com um quinto lote de cacau não torrado, também de aproximadamente 2,5 kg, até que eles pudessem ser transformados em líquidos de cacau.

4.2.1.5. PREPARO DOS LÍQUORS DE CACAU

Assim que possível, levou-se os cinco lotes de *nibs* (quatro torrados e um não torrado) à empresa SANBRA, situada na cidade de São Paulo (SP), para que fossem transformados em líquidos de cacau, através da redução da granulometria de suas partículas, por moagem. Conduziu-se a moagem dos *nibs* em um moinho de

cilindros horizontais paralelos, resfriados e ajustáveis (Draiswerke), executando-se sucessivas operações caracterizadas pela diminuição da distância entre os cilindros do moinho, até que se conseguisse um produto com granulometria adequada. Ao final da moagem obteve-se cinco lotes de líquors de cacau (um não torrado e quatro torrados por 20, 30, 40 e 50 minutos, à 155°C). Acondicionou-se os líquors de cacau em sacos de polietileno e manteve-se os mesmos armazenados em *freezer* (-18°C) até o momento de sua utilização nas fases seguintes deste trabalho.

4.2.1.6. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS LÍQUORS DE CACAU

Após a obtenção dos cinco lotes de líquors de cacau, conduziu-se as seguintes análises físico-químicas dos mesmos (TABELAS 12 e 13):

- Teor de umidade: método 13.002 da AOAC (1984).
- Teor de proteína: método 13.011 da AOAC (1984).
- Teor de gordura: método 13.033 da AOAC-OICC (1984).
- Teor de fibras: método "Acid Detergent Fibre" (ADF) (Agric Hand Book, 375, 1970).
- Teor de outros componentes: calculado por diferença.
- Teor de cinzas: método 13.005 da AOAC-OICC (1984).
- Acidez titulável total: método descrito por Lopez (1983).
- pH: método 13.010 da AOAC-OICC (1984).

4.2.2. ENSAIO BIOLÓGICO

Conduziu-se o ensaio biológico "Coeficiente de Eficiência Protéica (PER)", seguindo-se, basicamente, a metodologia descrita por PELLET & YOUNG (1980).

4.2.2.1. PREPARO DOS ANIMAIS

Solicitou-se do Biotério Central da UNICAMP, sessenta ratos Wistar machos, da linhagem Wab-not, SPF (Specific Pathogen Free) de vinte e um dias de vida, recém-desmamados e com peso médio de 45,52 g, procedentes de matrizes de Nottingham, Inglaterra. Formou-se seis grupos contendo nove indivíduos em cada um, seguindo-se o procedimento semi-aleatório que será descrito em seguida. Imediatamente após a chegada dos sessenta animais ao biotério da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA), pesou-se e colocou-se os mesmos em gaiolas individuais, previamente rotuladas, anotando-se o peso correspondente a cada um deles. Organizou-se os pesos dos animais em ordem crescente e excluiu-se seis valores das extremidades da lista, de maneira que o desvio-padrão da média dos valores restantes fosse o menor possível. Assim, eliminou-se os ratos correspondentes aos seis valores excluídos da lista. Em seguida, para se distribuir os cinquenta e quatro ratos entre os seis grupos, tomou-se os seis primeiros menores valores da lista e sorteou-os entre os seis grupos. Da mesma maneira, sorteou-se os seis próximos menores valores e assim por diante, até que todos os ratos tivessem sido sorteados entre os seis grupos. Os grupos chamaram-se Grupo Padrão, Grupo Cru, Grupo 20 min., Grupo 30 min., Grupo 40 min. e Grupo 50 min. e seus ratos receberam, respectivamente, os números 1 a 9, 10 a 18, 19 a 27, 28 a 36, 37 a 45 e 46 a 54. Reorganizou-se os animais em gaiolas individuais renumeradas com os números correspondentes a cada animal e iniciou-se a administração das dietas em ambiente controlado, com temperatura de $(23 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ e ciclo de 12 horas de claro/escuro.

4.2.2.2. PREPARO DAS DIETAS

As dietas foram previamente preparadas, de acordo com o American Institute of Nutrition Rodents Diets, AIN-93G, com algumas modificações, utilizando-se a mistura de minerais determinada pela AIN-76A, devido à dificuldade de se obter, no

Brasil, os minerais especificados pela AIN-93G. O Grupo Padrão recebeu dieta alimentar isenta de cacau, tendo sido utilizado como grupo controle do experimento. Os demais grupos receberam dietas adicionadas de 5% (base seca) de líquido de cacau preparado como descrito no item 4.2.1. (Preparo da Matéria-Prima e Análises Físico-Químicas), sendo que o Grupo Cru recebeu dieta adicionada do líquido de cacau preparado à partir de cacau não torrado e os grupos 20, 30, 40 e 50 min. receberam dietas adicionadas dos líquidos de cacau preparados à partir dos cacaus torrados à 155°C, por 20, 30, 40 e 50 minutos, respectivamente. Antes de se iniciar o ensaio, fez-se a análise do teor de proteínas das mesmas (TABELA 8). A composição de cada dieta, descrita na TABELA 7, foi ajustada para aproximadamente 10% de proteína, tomando-se como base para tal ajuste, os resultados das análises químicas de proteínas dos cinco lotes de líquido de cacau, mostrados na TABELA 12. Com exceção da Dieta Padrão (dieta controle), que conteve 10% de proteínas provenientes da caseína, todas as outras dietas contiveram proteínas provenientes de duas fontes: da caseína e do cacau. Nestas últimas, a caseína contribuiu com 9,26% de proteínas e o cacau com aproximadamente 0,74% de proteínas.

Os três primeiros dias do ensaio foram considerados de adaptação. No quarto dia, pesou-se novamente todos os indivíduos e deu-se início ao controle de ingestão das dietas. Tomou-se o quarto dia como sendo o primeiro dos vinte e oito dias do experimento biológico propriamente dito. Controlou-se o peso dos animais e a ingestão de dieta semanalmente, durante as quatro semanas do experimento. Observou-se diariamente todos os animais para que não lhes faltasse água e alimentação e também para que o alimento estivesse sempre livre de fezes ou de urina.

Ao final das quatro semanas, calculou-se o quanto de peso cada um dos ratos adquiriu em relação ao primeiro dos vinte e oito dias do experimento e o quanto cada um deles ingeriu de proteínas durante o mesmo período. Calculou-se a

razão entre esses dois valores e obteve-se o Coeficiente de Eficiência Protéica (PER) para cada animal.

4.2.2.3. AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

Analisou-se os valores de PER obtidos, através da análise de variância univariada ANOVA, com o teste de Duncan, utilizando-se o pacote estatístico SAS (1989), a fim de se verificar se houve diferença significativa entre as médias dos valores de PER de cada grupo, a um nível de significância de 5% e entre quais grupos ocorreu essa diferença. Optou-se por se utilizar o teste de Duncan, pois ele minimiza o risco de um erro do Tipo 2. Um erro do Tipo 2 é o erro de se concluir que duas médias não são diferentes, quando, de fato, elas são diferentes. Além disso, seu poder para detectar diferenças reais não depende do número de médias sob comparação e é maior do que o do teste de Tukey (STONE & SIDEL, 1993; PETERSEN, 1985).

O procedimento de Duncan utiliza um nível de proteção para α , para o conjunto de amostras a serem comparadas, ao invés de um nível α para os pares de amostras em teste. Esta abordagem minimiza o risco de um erro do Tipo 2, embora, por outro lado, aumente o risco de um erro do Tipo 1. Um erro do Tipo 1 é o erro de se concluir que duas médias são diferentes, quando na verdade, elas não são. (STONE & SIDEL, 1993; PETERSEN, 1985).

Os diversos testes de média existentes podem gerar diferentes conclusões sobre a existência ou não de diferenças significativas entre produtos. Isto não significa que um teste seja mais ou menos correto e sim, que eles refletem filosofias diferentes com relação ao risco e à minimização de decisões errôneas (STONE & SIDEL, 1993).

TABELA 7. Composição aproximada das dietas administradas a cada um dos seis grupos de ratos durante o experimento.

Composição da Dieta (%)	Grupo Padrão	Grupo Cru	Grupo 20 min.	Grupo 30 min.	Grupo 40 min.	Grupo 50 min.
Cacau * (base seca)	—	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Caseína **	10,00	9,26	9,26	9,26	9,26	9,26
Óleo de Soja	7,00	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50
Amido de Milho	47,49	45,71	45,93	45,92	45,94	45,95
Sacarose	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Mistura Mineral (AIN-76)	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
Mistura Vitamínica (AIN-93G)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Malto-Dextrina	13,20	13,20	13,20	13,20	13,20	13,20
Fibra (celulose)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
L-Cistina	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Bitartarato de Colina	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Tert-butilhidroquinona	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014

* Os Grupos Cru, 20 min., 30 min., 40 min. e 50 min. receberam respectivamente, cacau cru (liquor do cacau apenas fermentado e seco), cacau torrado por 20 minutos (liquor do cacau fermentado, seco e torrado por vinte minutos, à 155°C), cacau torrado por 30 minutos, cacau torrado por 40 minutos e cacau torrado por 50 minutos.

** A quantidade de caseína das dietas contendo cacau foi calculada de maneira a completar aproximadamente 10% de proteína total.

Obs: A caseína comercial utilizada no experimento continha 81,58 % de proteína.

TABELA 8. Percentagem real de proteína bruta em cada uma das dietas.

Dieta	Proteína (%)
Padrão	10,47
Cru	10,51
20 min.	10,21
30 min.	10,39
40 min.	10,08
50 min.	10,23

4.2.3. AVALIAÇÃO SENSORIAL

Realizou-se a Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) segundo as recomendações de STONE & SIDEL (1993), a fim de se caracterizar os cinco líquors de cacau utilizados no ensaio biológico, descrito no item 4.2.2. e verificar se as suas características sensoriais se correlacionariam com os resultados obtidos no referido experimento.

Os testes sensoriais foram realizados no Laboratório de Análise Sensorial da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEAUNICAMP), cujas instalações incluem cabines individuais para os testes, controle de iluminação e de temperatura ambiente. Quando esse laboratório não se encontrou disponível, os testes foram realizados no Laboratório de Frutas, Hortaliças e Produtos Açucarados da mesma faculdade.

4.2.3.1. PREPARO DAS AMOSTRAS

Inicialmente, preparou-se as amostras para a análise sensorial como descrito por MEURSING (1988): 16 g de pó de cacau, 12 g de açúcar e 100 ml de água destilada fria. Entretanto, percebeu-se que o açúcar mascarava algumas características do líquido de cacau. Retirou-se o açúcar da mistura e verificou-se que a suspensão tornou-se muito agressiva ao paladar. Por esse motivo, testou-se várias concentrações, decidindo-se, ao final, por uma suspensão de líquido de cacau à 5% (p/p).

Em todas as fases da avaliação sensorial, as quais serão descritas a seguir, apresentou-se os líquidos de cacau aos provadores como suspensões aquosas preparadas à partir da adição lenta de água em ebulição sobre 5% (p/p) de líquido, mantendo-se agitação manual rápida e constante durante a adição da água, a fim de se evitar a formação de grumos nas suspensões.

As suspensões de cacau foram apresentadas aos voluntários em copinhos plásticos brancos, codificados com três dígitos. Utilizou-se banho-maria para se manter a temperatura das mesmas à 50°C antes de serem servidas aos provadores e um suporte de isopor, com a mesma finalidade, durante as sessões de degustação. Cada provador recebeu cerca de 10 ml de amostra.

4.2.3.2. ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA (ADQ)

4.2.3.2.1. RECRUTAMENTO E PRÉ-SELEÇÃO

Distribuiu-se o questionário de recrutamento mostrado na FIGURA 2 para cerca de cinquenta alunos, funcionários e professores da UNICAMP. À partir deste questionário, recrutou-se trinta indivíduos de ambos os sexos, com idade variando entre 19 e 50 anos, em função, principalmente, da disponibilidade de tempo dos

mesmos, do seu desenvolvimento no teste relacionado com os atributos sensoriais (questões 5, 6 e 7 da FIGURA 2) e com o uso da escala (questão 8 da FIGURA 2), além da sua não aversão ao sabor amargo, atributo evidente e forte nos líquors de cacau.

Questionário de Recrutamento

Nome:

Faixa etária: ____ 15 - 20; ____ 20 - 30; ____ 30 - 40; ____ 40 - 50; ____ 50 - 60.

Departamento em que trabalha:

Ramal:

Horário e dias da semana em que trabalha:

1) Existe algum dia ou horário de trabalho durante o qual você não poderá se ausentar de sua seção para participar das sessões de degustação?

2) Indique o período em que você pretende tirar férias este ano.

3) Indique o quanto você aprecia cada um destes produtos:

Café ____ gosto
____ nem gosto / nem desgosto
____ desgosto

Café sem açúcar ____ gosto
____ nem gosto / nem desgosto
____ desgosto

Giló ____ gosto
____ nem gosto / nem desgosto
____ desgosto
____ nunca experimentei

Almeirão ____ gosto
____ nem gosto / nem desgosto
____ desgosto
____ nunca experimentei

Boldo ____ gosto
____ nem gosto / nem desgosto
____ desgosto
____ nunca experimentei

Campari ____ gosto
____ nem gosto / nem desgosto
____ desgosto
____ nunca experimentei

4) Cite alimentos e ingredientes que você desgosta muito.

5) Cite algum alimento que seja ácido.

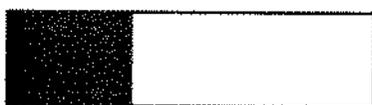
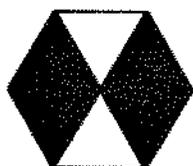
6) Cite algum alimento que seja adstringente.

Continua...

Continuação...

7) Cite algum alimento que seja amargo.

8) Faça um traço vertical na linha à direita de cada figura, de maneira que o traço a divida em duas partes, sendo que a primeira parte corresponda à fração da figura que foi coberta de preto (não use régua, use apenas sua capacidade visual de avaliar).



9) Especifique os alimentos que você não pode comer ou beber por razões de saúde. Explique, por favor.

10) Você se encontra em dieta por razões de saúde? Explique, por favor.

11) Você está tomando alguma medicação que possa influir sobre sua capacidade de perceber odores ou sabores?

12) Indique se você possui:

Diabetes ____
Hipoglicemia ____
Hipertensão ____
Doenças bucais ____

13) Você já participou de alguma sessão de degustação de cacau?

Obrigada!

FIGURA 2. Questionário utilizado para o recrutamento dos provadores.

A fim de se pré-selecionar os trinta voluntários, julgou-se a habilidade dos mesmos em distinguir amostras de cacau moderadamente diferentes entre si, submetendo-se cada um deles a uma série de seis testes triangulares (COSTELL & DURÁN, 1981). Aplicou-se a ficha mostrada na FIGURA 3. Luz vermelha foi utilizada para mascarar o aspecto das amostras. Os indivíduos que não atingiram uma margem de 2/3 de acertos foram excluídos da equipe sensorial a ser formada. Os 15 indivíduos que melhor discriminaram as amostras foram selecionados para compor a equipe de desenvolvimento da terminologia descritiva das amostras de líquido de cacau.

Nome: _____	Data: _____
Por favor, prove as amostras da esquerda para a direita. Duas amostras são iguais e uma diferente. Identifique com um círculo a amostra diferente. Entre uma degustação e outra, lave a boca com água morna e descanse por trinta segundos.	

Comentários: _____	

Obrigada!	

FIGURA 3. Ficha utilizada na aplicação do Teste Triangular

4.2.3.2.2. DESENVOLVIMENTO DA TERMINOLOGIA DESCRITIVA

Conduziu-se o desenvolvimento dos termos descritivos para as amostras de liquor de cacau através do Método de Kelly ou Método de Rede ("Kelly's Repertory Grid Method", MOSKOWITZ, 1983). Apresentou-se as amostras aos pares, sob luz branca, em cabines individuais e solicitou-se aos 15 provadores que descrevessem, na ficha fornecida (FIGURA 4), as similaridades e diferenças entre elas.

As suspensões foram preparadas com os líquors do cacau cru e dos cacaos torrados por 20, 30, 40 e 50 minutos, à 155°C. Apresentou-se apenas um par de amostras por sessão. Cada par de amostras constituiu-se pela amostra de cacau torrado por 30 minutos e uma das outras quatro amostras.

Ao término das avaliações individuais, reuniu-se os provadores sob a coordenação de um líder, para que eles apresentassem e discutissem em conjunto, os termos descritivos gerados individualmente. Listou-se todos os termos acompanhados do número de vezes em que os mesmos foram citados (APÊNDICE I) e com o consenso da equipe, transformou-se os descritores sinônimos em um só descritor.

Com os termos descritivos mais citados, montou-se a ficha final de avaliação das amostras, a qual conteve os termos mais citados acompanhados de uma escala não estruturada de 9 cm, ancorada nos pontos extremos da esquerda e da direita, respectivamente, pelos termos clara e escura, pouco e muito, fraco e forte e, nenhum e forte, dependendo do atributo considerado, como mostrado na FIGURA 5.

Nas sessões subsequentes, a equipe elaborou uma lista contendo a definição de cada termo descritivo selecionado e seus correspondentes materiais de referência (FIGURA 6).

Nome: _____

Data: _____

Por favor, compare as duas amostras quanto a aparência, aroma e sabor e indique em que elas são similares e em que elas são diferentes.

Atributo Sensorial	Número da Amostra	
Aparência		
Aroma		
Sabor		

Obrigada!

FIGURA 4. Ficha utilizada para o desenvolvimento da terminologia descritiva das amostras de cacau, segundo o Método de Rede.

NOME: _____

DATA: _____

Por favor, prove cada amostra da suspensão de líquido de cacau e indique a intensidade que melhor descreve cada atributo através de um traço vertical na linha associada a ele.

Nº DA AMOSTRA _____

APARÊNCIA

COR CARACTERÍSTICA _____
clara _____ escura

GORDUOSA _____
pouco _____ muito

AROMA

CHOCOLATE _____
nenhum _____ forte

ÁCIDO _____
fraco _____ forte

TORRADO _____
nenhum _____ forte

SABOR

CHOCOLATE _____
nenhum _____ forte

ÁCIDO _____
fraco _____ forte

TORRADO _____
nenhum _____ forte

AMARGO _____
fraco _____ forte

ADSTRINGENTE _____
pouco _____ muito

FIGURA 5. Ficha final de avaliação das amostras de cacau.

Definição dos Termos Descritivos e Materiais de Referência

APARÊNCIA:

Cor Característica:

Definição: Cor marrom do chocolate em pó Nestlé (chocolate do padre).

Referência: Mín: 3 gotas de leite pasteurizado adicionadas a 10 ml de solução de líquor de cacau cru (5% p/p).

Máx: 0,0150 g de ácido tânico (Cinética Química Ltda.) adicionados a 10 ml de suspensão de líquor de cacau torrado por 50 minutos (5% p/p).

Gordurosa:

Definição: Qualidade da suspensão constituída por água e óleo.

Referência: Mín: 3 gotas de óleo de soja adicionadas a 10 ml de suspensão de pó de cacau desengordurado (5% p/p).

Máx: 10 ml de suspensão de pó de cacau desengordurado (5%p/p).

AROMA:

Chocolate:

Definição: Atributo de aroma de chocolate em barra amargo.

Referência: Máx: 10 ml de suspensão de líquor de cacau torrado por 50 minutos (5% p/p), adicionada de 0,5 g de "Chocolate em Pó Nestlé (com açúcar)".

Ácido:

Definição: Atributo de aroma da substância associada a vinagre.

Referência: Mín: Solução de ácido acético glacial (CHEMCO) (0,17% v/v).

Máx: Solução de ácido acético glacial (CHEMCO) (0,66% v/v).

Continua...

Torrado:

Definição: Atributo de aroma da substância associada ao cacau torrado.

Referência: Máx: 100 g de *nibs* de cacau torrados em forno elétrico estático, à temperatura de aproximadamente 155 °C, durante 2 horas.

SABOR:

Chocolate:

Definição: Atributo de sabor da substância associada ao chocolate em barra amargo.

Referência: Máx: 10 ml da solução de líquido de cacau torrado por 30 minutos (5% p/p), adicionada de 0,5 g de cacau em pó sem açúcar.

Ácido:

Definição: Atributo de sabor da substância associada à uma suspensão contendo líquido de cacau cru e ácido cítrico.

Referência: Mín: Suspensão de líquido de cacau torrado por 50 minutos (20,83% p/p).

Máx: Suspensão de líquido de cacau cru (5,26% p/p), adicionada de 0,2% (p/p) de ácido cítrico.

Torrado:

Definição: Atributo de sabor da substância associada ao cacau torrado.

Referência: Máx: Suspensão de líquido do cacau usado como referência para o aroma torrado (5% p/p).

Continuação...

Amargo:

Definição: Atributo de sabor da substância associada a uma suspensão contendo cacau torrado e cafeína anidra.

Referência: Mín: Suspensão aquosa de líquido de cacau torrado por 50 minutos (20,83% p/p).

Máx: Suspensão aquosa de líquido de cacau torrado por 30 minutos (5% p/p), adicionada de 0,33% (p/p) de cafeína anidra.

Adstringente:

Definição: Sensação bucal provocada pela banana verde.

FIGURA 6. Lista das definições dos termos descritivos usados no treinamento da equipe sensorial e na avaliação final das amostras de cacau, seguidas dos seus respectivos materiais de referência.

Terminada a fase de desenvolvimento da terminologia descritiva, passou-se às sessões de treinamento e última seleção dos provadores.

4.2.3.2.3. TREINAMENTO

Reuniu-se os 15 provadores em diversas sessões de treinamento para a apresentação das referências correspondentes aos extremos das escalas de cada atributo definido, bem como de várias amostras de líquido de cacau. Em cada uma das sessões, solicitou-se aos provadores que avaliassem a intensidade dos

atributos nas diversas formulações de cacau, utilizando-se a ficha de avaliação previamente desenvolvida (FIGURA 5). Os provadores tiveram à sua disposição a lista contendo a definição de cada termo descritivo e as referências das intensidades mínima e máxima dos atributos a serem julgados (FIGURA 6). Ao final de cada sessão, os provadores discutiram seus resultados em conjunto, com o objetivo de aumentarem o consenso entre os mesmos. Encerrou-se o treinamento quando os provadores mostraram não ter dificuldades em avaliar as amostras utilizando a ficha final de avaliação das mesmas (FIGURA 5).

4.2.3.2.4. SELEÇÃO DOS PROVADORES

Após as sessões de treinamento, deu-se início à última seleção dos provadores, a fim de se definir a equipe final de análise descritiva quantitativa. As amostras utilizadas foram as suspensões de líquido de cacau cru e de cacau torrado à 155°C, por 20, 30, 40 e 50 minutos (5% p/p), denominadas respectivamente, de amostra 1, 2, 3, 4 e 5. Para a avaliação das formulações, utilizou-se um delineamento experimental de blocos completos casualizados. Todos os 15 provadores avaliaram as amostras 1, 2, 3, 4 e 5, através de apresentação monádica, em quatro repetições aleatorizadas.

Submeteu-se os resultados de cada provador, referentes à cada atributo das amostras 1, 2 e 3, à análise de variância univariada (ANOVA) (fontes de variação: amostra, repetição). Obteve-se desta maneira, os valores de $F_{amostra}$ e $F_{repetição}$ para cada provador, com relação a cada atributo (APÊNDICE II).

Selecionou-se os provadores que apresentaram bom poder discriminativo ($F_{amostra}$ significativo para $p \leq 0,50$), boa reprodutibilidade nos julgamentos ($F_{repetição}$ não significativo para $p > 0,05$) e consenso com a equipe para a quase totalidade dos atributos julgados (valores de médias de cada provador na mesma ordem e próximos à média da equipe para cada atributo avaliado) (APÊNDICE III) (DAMÁSIO

& COSTELL, 1991). Os provadores selecionados compuseram a equipe descritiva treinada. Após a seleção, a equipe ficou constituída por dez provadores treinados.

4.2.3.2.5. PERFIL SENSORIAL DAS FORMULAÇÕES

Determinou-se o Perfil Sensorial das cinco formulações de líquido de cacau (amostras 1 a 5) à partir dos valores gerados pelos dez provadores selecionados e treinados para comporem a equipe final de avaliação sensorial. Submeteu-se tais valores à análise de variância ANOVA de dois fatores (amostra e provador, bem como interação amostra x provador). Aplicou-se o teste de Tukey para comparação das médias das amostras, teste este, frequentemente utilizado para se avaliar os resultados da ADQ. Efetuou-se também, a Análise dos Componentes Principais (ACP). O pacote estatístico utilizado foi o SAS (1989). Como os resultados obtidos à partir desses testes foram satisfatórios, as amostras não foram submetidas a novos testes sensoriais, porque os provadores estavam chegando à exaustão, uma vez que o sabor de todas as cinco amostras era extremamente forte e não agradável ao paladar, para a grande maioria da equipe.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA E ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

5.1.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

5.1.1.1. PROVA DE CORTE (CUT-TEST)

De acordo com os resultados apresentados na TABELA 9 e com o método de classificação de amêndoas de cacau proposto na Resolução número 42 do Conselho Nacional do Comércio Exterior (CONCEX, 1968), as amêndoas de cacau recebidas da companhia INDECA S.A. foram classificadas como sendo do Tipo I, ou seja, de qualidade superior e portanto, adequadas para esta pesquisa.

TABELA 9. Resultados obtidos na Prova de Corte das amêndoas de cacau fermentadas e secas.

Tipos de amêndoas defeituosas	Número de amêndoas de cacau fermentadas e secas
Mofadas	0,0
Danificadas por Insetos	1,5
Ardósias	0,0
Germinadas	0,0
Achatadas	0,0
Outros Defeitos	0,0

Obs: Os resultados acima são os valores médios de análises de 100 amêndoas, feitas em triplicata.

Além dos resultados mostrados na tabela acima, as amêndoas apresentavam aroma natural, não contaminado por odores estranhos, nem mesmo por cheiro de

fumaça. Encontrou-se 4,5 amêndoas com ligeira deficiência de fermentação, caracterizada pela cor violeta do interior de seus cotilédones.

5.1.1.2. COMPOSIÇÃO FÍSICA DAS AMÊNDOAS INTEGRAIS DE CACAU

TABELA 10. Teor médio de cotilédones, testa e gérmen nas amêndoas integrais de cacau fermentadas e secas utilizadas no experimento.

Amêndoas de Cacau Fermentadas e Secas		
Cotilédone % (p/p)	Testa % (p/p)	Gérmen % (p/p)
84,15 ± 0,20	14,91 ± 0,19	0,94 ± 0,04

Obs: Os resultados foram obtidos à partir de avaliações de aproximadamente 100 gramas de amêndoas, feitas em triplicata.

Os resultados mostrados na TABELA 10, à respeito da composição física (teor de cotilédones, testa e gérmen) das amêndoas recebidas para o desenvolvimento deste trabalho, enquadraram-se dentro dos valores relatados pela literatura (ZAMALLOA, 1994).

5.1.2. COMPOSIÇÃO FÍSICA DOS NIBS DE CACAU

TABELA 11. Composição física média dos *nibs* preparados para serem submetidos à torração.

Cotilédone % (p/p)	Testa % (p/p)	Gérmen	
		% (p/p)	unidades/ 100 g de <i>nibs</i>
97,32 ± 0,26	2,41 ± 0,26	0,27 ± 0,10	27,66 ± 8,13

Obs: Os resultados foram obtidos à partir de avaliações de aproximadamente 100 gramas de *nibs*, feitas em triplicata.

Os teores médios de cotilédones, testa e gérmen dos *nibs* preparados para serem submetidos às torrações, mostrados na tabela acima (TABELA 11), encontraram-se dentro dos teores recomendados pela literatura (menos de 5% (p/p) de testa mais gérmen presentes nos *nibs*) e dentro das especificações de processamento utilizadas pela indústria INDECA S.A. (menos de 35 unidades de gérmen em 100 gramas de *nibs*).

5.1.3. COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DOS LÍQUORS DE CACAU

TABELA 12. Composição centesimal, em base seca, dos cinco líquors de cacau.

Líquor de Cacau	Sólidos Totais (%)	Proteínas (%)	Lipídeos (%)	Fibras (%)	Cinzas (%)	* Outros Componentes (%)
Cru	93,73	14,70	53,54	5,55	2,81	23,40
Torrado por 20 min.	97,67	14,91	53,11	5,82	2,88	23,28
Torrado por 30 min.	97,61	15,10	54,15	5,77	2,81	22,17
Torrado por 40 min.	97,93	15,00	54,38	5,94	2,85	21,83
Torrado por 50 min.	98,15	15,09	53,53	6,04	2,80	22,54

* O teor de "Outros Componentes" foi calculado por diferença. "Outros Componentes" incluem compostos tais como carboidratos, que não fibras, ácidos orgânicos, taninos etc.

Obs: As torrações foram conduzidas à 155°C.

Comparando-se os resultados obtidos nas análises físico-químicas com os dados da literatura (MINIFIE, 1989), (TABELA 2), nota-se uma grande proximidade entre o teor de sólidos totais dos cacaos torrados neste experimento e o teor de sólidos totais dos *nibs* (cotilédones), relatado por Minifie (Teor de sólidos totais =

=100% – teor de água). Quanto às proteínas, percebe-se que os resultados encontrados neste trabalho (14,70 a 15,10%) foram concordantes com o relatado por Minifie (14,04%). Na verdade, Minifie relata o teor de Nitrogênio Total dos *nibs*. No entanto, multiplicando-se esse valor (2,2% de nitrogênio total) por 6,25, encontra-se um resultado de 13,75% para o teor de proteínas em base úmida. Transformando-se este último valor para base seca, obtém-se 14,04% de proteínas. Quanto aos lipídeos, Minifie relata um valor (55,85% em base seca) próximo àqueles encontrados neste experimento (53,11 a 54,38%). Os teores de fibras obtidos neste trabalho se mostraram ligeiramente superiores àquele relatado por Minifie, assim como os teores de cinzas. Pequenas oscilações na composição centesimal acontecem devido à variações climáticas, variações da composição química dos solos em que os cacauzeiros são plantados, diferenças entre as variedades dos frutos, diferenças entre as técnicas de processamento das sementes do cacau etc. Além disso, diferenças entre metodologias utilizadas para a condução das análises físico-químicas podem também fazer parte das fontes de variação responsáveis pelas oscilações dos resultados obtidos nas pesquisas em geral.

Analisando-se os resultados obtidos para o teor de sólidos totais das cinco amostras de líquido de cacau (TABELA 12), percebe-se que, de maneira geral e como se era esperado, quanto mais intensa foi a torração (maior tempo de torração), maior foi a perda de umidade das amostras.

Com base nos resultados da TABELA 12, não se pode afirmar se houve ou não degradação de proteínas ou inviabilização de aminoácidos e peptídeos durante a torração, pois a análise de proteínas foi executada através do método micro-Kjeldahl de determinação de proteínas, o qual quantifica o percentual de nitrogênio total no meio analisado. Sendo assim, em adição às proteínas, estão embutidos no resultado do teor de proteínas da TABELA 12, aminoácidos livres e peptídeos, além de derivados nitrogenados produzidos durante a reação de Maillard e nitrogênio amoniacal.

TABELA 13. pH e acidez titulável total dos cinco líquidos de cacau.

Líquor de Cacau	pH	*Acidez Titulável Total
Cru	5,07	24,91
Torrado por 20 min.	5,00	24,58
Torrado por 30 min.	5,09	23,37
Torrado por 40 min.	5,15	22,84
Torrado por 50 min.	5,20	23,88

* Os resultados da análise de acidez titulável total das amostras estão expressos em meq NaOH /100 gramas de líquido de cacau.

Analisando-se a TABELA 13, nota-se um leve aumento do pH e um pequeno decréscimo na acidez titulável total durante a torração. De acordo com JINAP & DIMICK (1990), citados por ZAMALLOA (1994), supõe-se que esta queda na acidez titulável total tenha sido consequência da redução dos ácidos voláteis tais como ácido propiônico, butírico, isobutírico e isovalérico presentes no cacau. Os autores relataram que não houve redução da concentração dos ácidos não voláteis tartárico, oxálico, láctico, succínico e cítrico, em nenhum dos lotes de cacau torrado por eles estudados, quando comparados com os lotes das mesmas amêndoas, não submetidos à torração.

5.2. ENSAIO BIOLÓGICO

Durante o experimento biológico, observou-se que as fezes dos animais que consumiram cacau apresentaram cor marrom escura e foram aparentemente excretadas em maior número e em tamanho menor do que as daqueles que

consumiram a dieta isenta de cacau. As fezes destes últimos apresentaram uma coloração bege clara.

As tabelas e figuras a seguir mostram os valores de PER obtidos durante o experimento, calculados à partir do ganho de peso corporal (g) de cada animal e da quantidade de proteínas (g) por eles ingerida.

TABELA 14. Coeficientes de Eficiência Protéica (PER) para os ratos alimentados com cada uma das seis dietas (ensaio de quatro semanas), bem como o PER médio (\pm DP) de cada dieta.

RATOS	PER					
	Grupo Padrão	Grupo Cru	Grupo 20 min.	Grupo 30 min.	Grupo 40 min.	Grupo 50 min.
1	3,29	3,60	3,51	3,36	3,28	3,30
2	3,52	3,32	3,08	3,28	3,52	2,97
3	3,59	3,16	3,41	3,55	3,15	3,36
4	3,47	3,24	3,41	3,57	3,40	3,26
5	3,32	3,24	3,10	3,25	3,09	3,12
6	3,31	3,24	3,04	3,11	3,29	3,25
7	3,47	3,15	3,29	3,27	3,27	3,22
8	3,26	3,11	3,51	3,23	3,23	3,27
9	3,27	3,15	3,22	3,22	3,79	3,20
Média	3,39^a \pm 0,12	3,25^{ab} \pm 0,15	3,29^{ab} \pm 0,18	3,32^{ab} \pm 0,15	3,34^{ab} \pm 0,21	3,22^b \pm 0,11

Ganho de peso (g)

• PER (Coeficiente de Eficiência Protéica) = $\frac{\text{Ganho de peso (g)}}{\text{Proteína ingerida (g)}}$

- Médias de PER com a mesma letra não são significativamente diferentes entre si, a um nível de significância de 5%, de acordo com o teste de Duncan. Mínima Diferença Significativa (MDS) = 0,17.

Os altos valores individuais de PER obtidos neste experimento, relacionados aos ratos do Grupo Padrão ou grupo controle (TABELA 14) ao final de vinte e oito dias, foram os esperados. Todos foram superiores a 3,0. Um PER de 2,5 ou maior para a dieta padrão (contendo 10 % (p/p)) de caseína como única fonte de proteínas é indicativo de que todo o experimento foi bem conduzido (PELLETT & YOUNG, 1980).

Os valores médios de PER das dietas que continham cacau foram todos também superiores a 3,0, indicando que as misturas protéicas apresentaram valores próximos aos da caseína. Todavia, eles foram numericamente inferiores ao PER médio da dieta administrada ao Grupo Padrão (TABELA 14), o que sugeriu a presença de um efeito negativo associado à adição do cacau à caseína. Estatisticamente, de acordo com o teste de Duncan, existiu uma diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre o PER médio relacionado ao Grupo Padrão e o PER médio relacionado ao Grupo 50 min (TABELA 14). O PER médio máximo de quatro semanas, dentre as dietas que continham cacau, correspondeu ao Grupo 40 min.. Segundo a especialista em degustação de cacau da empresa INDECA S.A., previamente consultada para o desenvolvimento deste experimento, o cacau contido na dieta desse grupo se encontrava ligeiramente sobretorrado, porém, ainda apropriado para a retirada de sua manteiga de cacau, a qual posteriormente passaria por um processo de desodorização ou para ser diluído em bateladas de líquidos de cacau torrado por tempo ótimo. O PER médio mais baixo no mesmo período, foi o da dieta administrada ao Grupo 50 min., a qual continha cacau torrado por 50 minutos. Esse cacau se encontrava evidentemente sobretorrado, de maneira tal que não foi considerado apropriado para a confecção de chocolate, retirada de sua manteiga ou mesmo para ser diluído em uma batelada de um bom líquido. À partir destes resultados, podemos supor que um cacau insuficientemente torrado para a produção de chocolate ou um cacau extremamente torrado não sejam os mais adequados para o consumo, no que diz respeito à sua qualidade nutricional. Além disso, os resultados sugerem que um cacau torrado em torno do tempo ideal

para dar origem a um bom chocolate, do ponto de vista sensorial, seja também o melhor, em termos nutricionais (TABELA 14 e FIGURA 8).

TABELA 15. Variação dos valores de PER semanais em função do tempo.

Tempo (semanas)	PER Grupo Padrão	PER Grupo 0 min.	PER Grupo 20min.	PER Grupo 30 min.	PER Grupo 40 min.	PER Grupo 50 min.
1	4,57 ± 0,19	3,92 ± 0,67	4,13 ± 0,28	4,27 ± 0,22	4,26 ± 0,79	3,96 ± 0,20
2	3,92 ± 0,32	3,77 ± 0,65	3,69 ± 0,21	3,78 ± 0,12	3,82 ± 0,39	3,62 ± 0,18
3	3,55 ± 0,14	3,33 ± 0,17	3,42 ± 0,15	3,41 ± 0,12	3,41 ± 0,23	3,31 ± 0,14
4	3,39 ± 0,12	3,25 ± 0,15	3,29 ± 0,18	3,32 ± 0,15	3,34 ± 0,21	3,22 ± 0,11

$$\text{PER} = \frac{\text{Ganho de peso (g)}}{\text{Proteína ingerida (g)}}$$

Obs: Todos os valores foram calculados com relação ao primeiro dia dos vinte e oito dias do experimento.

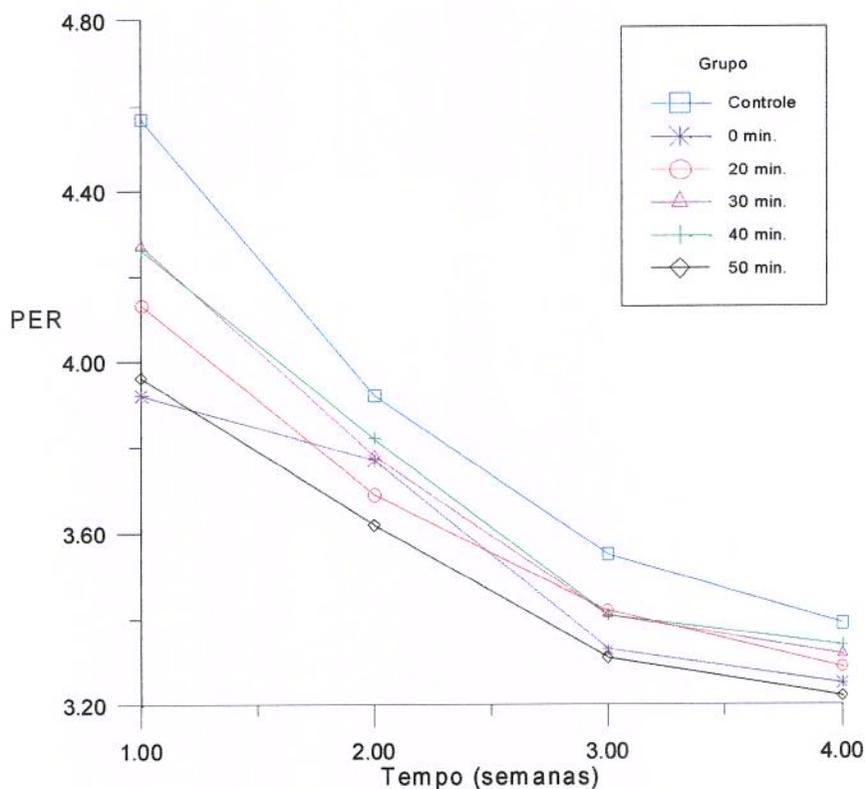


FIGURA 7. PER versus tempo (semanas), para todos os grupos de ratos.

Observando-se a TABELA 15 e a FIGURA 7, nota-se que à partir da segunda semana do experimento até o encerramento do mesmo, a dieta administrada ao Grupo 50 min. apresentou o menor PER médio. Nota-se também que as dietas administradas aos Grupos 30 e 40 min. se mostraram muito próximas entre si durante todo o ensaio, tendo as duas dietas exibido os maiores valores médios de PER dentre as dietas que continham cacau. Observa-se que a diferença entre o maior e o menor PER apurados ao final de cada semana caiu com o passar das semanas. Os altos valores de PER da primeira semana do experimento são considerados normais e são indicação da maior eficiência que a proteína alimentar possui logo após o desmame do animal jovem.

Na segunda semana do experimento, obteve-se um resultado inesperado para o Grupo Cru (Grupo 0 min.) (TABELA 15), o qual pode ser melhor visualizado na FIGURA 7. Esperava-se obter um valor de PER para este grupo, nessa segunda semana, um pouco menor do que o observado, o que faria com que o comportamento da curva do Grupo Cru tivesse sido semelhante ao das demais, durante todo o experimento. A fim de se esclarecer este resultado, voltou-se para os dados originais e constatou-se que na segunda semana do ensaio houve uma baixa ingestão de dieta por um dos ratos deste grupo, acompanhada por um crescimento relativamente normal do mesmo. Como consequência, o PER médio do Grupo Cru foi mais alto do que o esperado. Verificou-se também que na semana seguinte, o mesmo indivíduo compensou a baixa ingestão de dieta da semana anterior, através de uma ingestão de alimento maior do que a dos outros ratos de seu grupo, seguida, novamente, de um ganho de peso equivalente ao dos demais indivíduos do grupo. Desta maneira, o seu PER se normalizou, deixando de comprometer o PER médio do grupo. Concluiu-se, portanto, que se tratava de uma resposta individual, não se encontrando justificativa para a retirada desse animal do experimento.

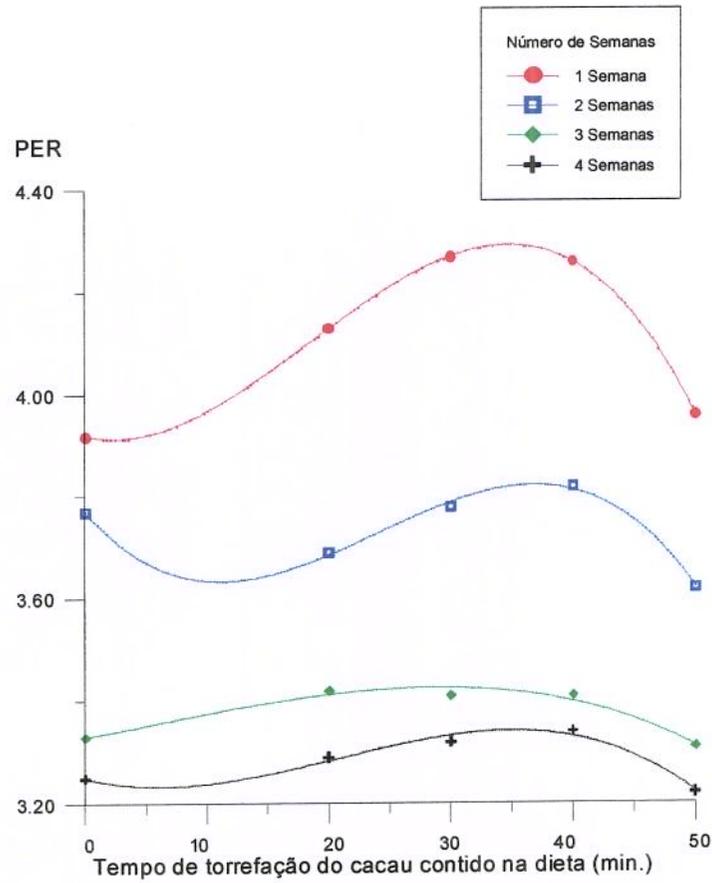


FIGURA 8. Valores semanais de PER versus tempo de torração do cacau contido em cada dieta (min.).

Observando-se a FIGURA 8, percebe-se que as tendências das curvas dos valores semanais de PER foram bastante semelhantes entre si. Nota-se que praticamente durante todo o ensaio, o máximo valor nutritivo esteve entre os tempos de torração de 30 e 40 minutos. As curvas também mostram claramente que o grau de torração afetou mais sensivelmente o animal durante as primeiras duas semanas do ensaio.

TABELA 15. Valores médios de dieta ingerida, proteína ingerida e ganho de peso para cada grupo de ratos, após as quatro semanas do experimento.

Grupo	% de Proteínas em cada Dieta	Dieta Ingerida (g)	Proteína Ingerida (g)	Ganho de Peso (g)
Padrão	10,47	451,44 ^a ± 48,82	47,27 ^a ± 5,12	160,40 ^a ± 20,20
Cru	10,51	436,16 ^a ± 26,56	45,84 ^a ± 2,79	148,78 ^a ± 12,01
20 min.	10,21	446,92 ^a ± 27,05	45,63 ^a ± 2,76	149,81 ^a ± 10,10
30 min.	10,39	450,56 ^a ± 31,77	46,81 ^a ± 3,30	155,51 ^a ± 16,04
40 min.	10,09	457,32 ^a ± 32,53	46,10 ^a ± 3,28	153,66 ^a ± 12,52
50 min.	10,23	462,85 ^a ± 38,23	47,35 ^a ± 3,91	152,14 ^a ± 11,91

Obs: Médias com a mesma letra, em cada coluna, não são significativamente diferentes entre si ($p \leq 0,05$), de acordo com o teste de Duncan.

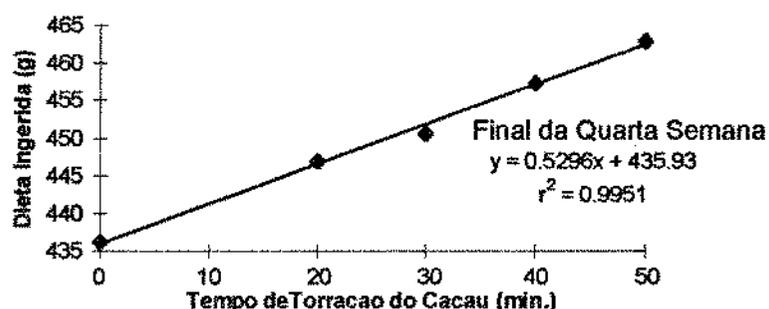


FIGURA 9. Ingestão total média de dieta (g/rato) versus grau de torração do cacau (à 155°C), apurada no final da quarta semana do experimento.

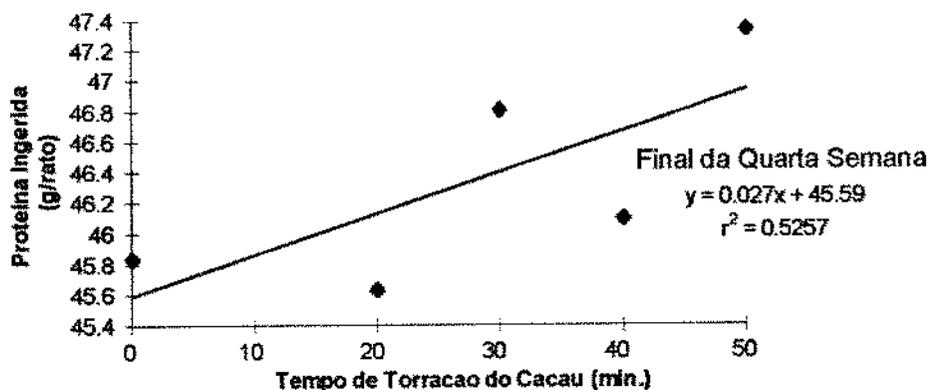


FIGURA 10. Ingestão média de proteínas (g/rato) para os diversos tratamentos do cacau (à 155°C), ao final da quarta semana do experimento.

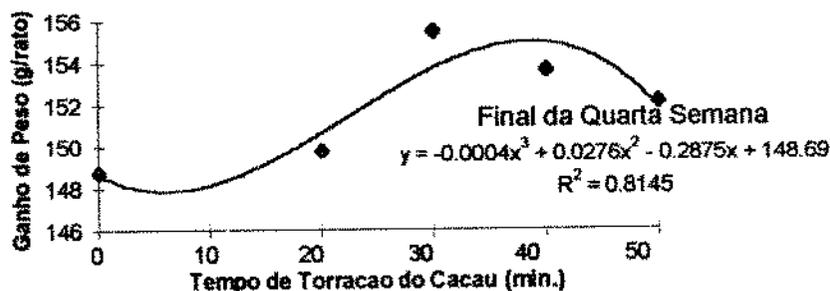


FIGURA 11. Ganho de peso (g/rato) versus tempo de torração (min.), à 155°C, ao final da quarta semana do experimento.

Analisando-se a TABELA 15 e a FIGURA 9, nota-se que parece haver uma relação direta entre o grau de torração do cacau e a aceitação das dietas pelo rato. Quanto mais torrado o cacau, maior o consumo médio das dietas. Talvez, quanto mais intensa tenha sido a torração do cacau, um sabor mais agradável ao paladar dos ratos tenha sido desenvolvido, estimulando a ingestão de dieta pelos mesmos. Esta é uma suposição que leva em conta somente o sabor das dietas. De um modo

geral, pode-se supor também, que: com o aumento do grau de torração houve maior desenvolvimento de substância(s) capaz(es) de induzir o animal a consumir maior quantidade de ração.

Enquanto a ingestão de dieta aumentou com o aumento do grau de torração do cacau, o mesmo não ocorreu com o ganho de peso dos ratos. Ao final dos vinte e oito dias do experimento, o peso médio dos animais aumentou com o tempo de torração do cacau apenas até os trinta minutos de torração. À partir desse ponto, a eficiência da ração diminuiu progressivamente, de tal forma que o peso médio dos animais que consumiram o cacau com 40 minutos de torração foi inferior ao do grupo com 30 minutos e o do grupo alimentado com a dieta 50 min. foi ainda menor do que o do Grupo 40 min. (TABELA 15 E FIGURA 11). À partir destas observações, descarta-se a possibilidade de o ganho de peso dos ratos ter sido função unicamente da quantidade de dieta ingerida pelos mesmos. Com certeza, uma ou mais substâncias produzidas, eliminadas ou transformadas durante a torração do cacau prejudicaram o ganho de peso dos animais.

Algumas substâncias capazes de influenciar o ganho de peso dos animais são os fatores antinutricionais do cacau cru, as proteínas (que puderam ganhar e em seguida perder digestibilidade com o aquecimento) e a grande variedade de produtos da torração, alguns dos quais são considerados antinutricionais ou tóxicos.

Os resultados do experimento sugerem que a biodisponibilidade das proteínas, peptídeos e aminoácidos tenha sido acentuadamente reduzida à partir dos 40 minutos de torração, causando um decréscimo na eficiência da dieta que continha o cacau sobretorrado, ou seja, da dieta administrada ao Grupo 50 min.. Aparentemente, mesmo a ingestão de uma maior quantidade de dieta por parte dos ratos do Grupo 50 min. não compensou a perda de eficiência da mesma, pois ao final do experimento, ela apresentou o menor PER dentre todas as dietas utilizadas no ensaio.

Analisando-se os resultados do ensaio sob o aspecto da formação de produtos durante a torração, pode-se supor que algumas dessas substâncias tenham se acumulado durante a sobretorrção (cacau torrado por 50 minutos) e resultado tóxicas aos ratos, inibindo parcialmente a capacidade de os mesmos ganharem peso.

Quanto à presença de fatores antinutricionais naturais no cacau, é bastante provável que o cacau não torrado em estudo, contivesse algum fator antinutricional capaz de reduzir o aproveitamento nutricional da dieta. A dieta que o conteve obteve o segundo PER mais baixo do experimento. Pode ter ocorrido que mesmo o cacau torrado por 20 minutos ainda contivesse algum fator antinutricional, pois, apesar de ter sido torrado, o seu PER foi inferior aos das dietas que continham cacau torrado por 30 e por 40 minutos.

É evidente que para o nível de proteína de 10% da dieta, a substituição parcial da caseína por proteína de cacau levou à diminuição da taxa de crescimento do animal. Era de se esperar que o valor biológico da caseína fosse superior ao das proteínas vegetais do cacau, visto que os aminoácidos limitantes da primeira não estão em excesso na segunda (FAO, 1970). Portanto, qualquer mistura das duas proteínas somente poderia render um PER inferior ao da caseína pura. É interessante, todavia, notar que mesmo tendo sido pequena a substituição (7,4% da proteína da dieta), o efeito no crescimento e no PER foi perceptível.

Por outro lado, é de se supor também que um "pool" de compostos aminados não protéicos e nem aminoacídicos exista na semente do cacau e faça parte do nitrogênio total, entrando portanto, nos cálculos da análise de proteína total e consequentemente, superestimando o teor de proteínas do cacau.

Apesar de o PER médio da dieta administrada ao Grupo Padrão ter sido superior ao de todas as demais, as diferenças entre este e os PER médios das dietas administradas aos Grupos Cru, 20, 30 e 40 min. foram pequenas para serem

consideradas estatisticamente significativas ($p > 0,05$). Apenas houve diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre o PER da dieta do Grupo Padrão e o PER da dieta do Grupo 50 min., segundo o teste de Duncan. É importante ressaltar que a diferença entre o PER desses dois grupos foi a mínima necessária (0,17) para que dois valores fossem considerados diferentes entre si, de acordo com o referido teste.

5.3. ANÁLISE SENSORIAL

5.3.1. SELEÇÃO DOS PROVADORES

Avaliando-se a tabela com os níveis de significância (p) para provadores em função da discriminação das amostras ($F_{amostra}$) e em função da repetibilidade ($F_{repetição}$) (APÊNDICE II) percebeu-se que somente 2 provadores apresentaram valor de $F_{repetição}$ significativo ($p < 0,10$) para mais de um atributo, o que revelou uma boa reprodutibilidade dos provadores. Decidiu-se portanto, não se eliminar nenhum dos provadores considerando-se apenas sua capacidade de repetibilidade.

Analisando-se a tabela com as notas individuais e as médias da equipe para os atributos avaliados (APÊNDICE III), notou-se que alguns provadores não distinguiram as três amostras entre si, atribuindo notas bem semelhantes às mesmas para um mesmo atributo, com relação a vários atributos. Decidiu-se portanto, pela eliminação de tais provadores.

Considerou-se também, a concordância de cada indivíduo com a equipe, comparando-se as notas individuais para cada atributo com a média da equipe (APÊNDICE III). Os provadores que não apresentaram bons resultados foram eliminados.

Ao final das avaliações, eliminou-se os provadores 4, 6, 8, 11 e 14, dentre os quais os provadores 6, 8, 11 e 14 julgaram as três amostras como sendo bastante semelhantes entre si com relação a vários atributos; os provadores 4, 8 e 14 apresentaram maior discordância com a equipe e os provadores 8 e 14 foram aqueles que pior discriminaram as amostras (p de $F_{amostra} > 0,50$ para quatro atributos).

5.3.2. PERFIL SENSORIAL DOS CINCO LÍQUORS DE CACAU

De acordo com os resultados da análise de variância, pode-se observar que houve diferença significativa ($p \leq 0,003$) entre pelo menos duas das amostras avaliadas, com relação a todos os atributos julgados (TABELA 17). Na TABELA 18 estão apresentadas as médias de cada descritor e respectivas diferenças estatísticas. Através da mínima diferença significativa (MDS) obtida pelo teste de médias de Tukey ($p \leq 0,05$), realizou-se a comparação entre as médias. As médias marcadas com a mesma letra, numa mesma linha, não diferiram significativamente ($p \leq 0,05$) entre si.

Para a maioria dos atributos houve uma diferença altamente significativa ($p \leq 0,0001$) entre os provadores (TABELA 17). Esta diferença significativa indica que os provadores usaram diferentes porções da escala de intensidade para expressarem suas impressões com relação a cada atributo. No entanto, na ANOVA consegue-se isolar o efeito de provador, sendo eliminada portanto, a sua influência na diferenciação das amostras.

Não houve interação significativa ($p > 0,05$) "amostra x provador" com relação aos atributos cor, aroma de chocolate, aroma torrado, sabor de chocolate e adstringência (TABELA 17), indicando que os provadores avaliaram consistentemente as amostras, com relação a esses atributos.

Houve interação significativa ($p \leq 0,05$) "amostra x provador" para os atributos gordura, aroma ácido, sabor ácido, sabor amargo e sabor torrado (TABELA 17), significando que os provadores avaliaram inconsistentemente as amostras com relação a esses atributos.

TABELA 17. Níveis de probabilidade de $F_{amostra}$, $F_{provedor}$ e $F_{amostraxprovedor}$ obtidos da análise de variância dos dados da análise descritiva quantitativa das cinco amostras de líquido de cacau.

ATRIBUTOS		Níveis de Probabilidade de F		
		Amostra	Provedor	Amostra x Provedor
Aparência	Cor	0,0001	0,0001	0,8418
	Gordura	0,0001	0,0001	0,0476
Aroma	Chocolate	0,0001	0,0040	0,1402
	Ácido	0,0001	0,0001	0,0001
	Torrado	0,0001	0,0001	0,8874
Sabor	Chocolate	0,0001	0,0001	0,9805
	Ácido	0,0001	0,0001	0,0414
	Torrado	0,0001	0,0001	0,0292
	Amargo	0,0030	0,0001	0,0316
Sensação Bucal	Adstringente	0,0001	0,0001	0,3937

TABELA 18. Valores médios obtidos de dez julgadores e quatro repetições para os atributos de aparência, aroma, sabor e sensação bucal das cinco amostras de líquido de cacau.

ATRIBUTOS		MDS	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
Aparência	Cor	1,0565	4,503 ^c	6,078 ^b	5,540 ^{bc}	6,522 ^{ab}	7,362 ^a
	Gordura	0,9828	6,540 ^a	4,075 ^{bc}	4,672 ^b	3,497 ^c	4,782 ^b
Aroma	Chocolate	0,8700	2,440 ^b	6,590 ^a	6,087 ^a	6,690 ^a	6,747 ^a
	Ácido	0,7215	5,815 ^a	2,415 ^b	2,082 ^b	1,948 ^b	2,592 ^b
	Torrado	1,0573	2,443 ^b	4,923 ^a	4,902 ^a	5,180 ^a	5,312 ^a
Sabor	Chocolate	1,1522	2,575 ^b	5,270 ^a	5,555 ^a	5,455 ^a	5,605 ^a
	Ácido	0,8755	4,895 ^a	2,888 ^b	2,345 ^b	2,745 ^b	2,255 ^b
	Torrado	0,9646	2,615 ^c	4,923 ^{ab}	5,380 ^{ab}	4,810 ^b	5,813 ^a
	Amargo	0,8777	5,160 ^{ab}	4,395 ^b	4,377 ^b	4,535 ^{ab}	5,357 ^a
Sensação Bucal	Adstringência	0,8981	4,233 ^a	2,790 ^b	2,807 ^b	2,532 ^b	2,660 ^b

- * Amostra 1, 2, 3, 4 e 5 = cacau cru (apenas fermentado e seco), cacau torrado à 155°C, por 20, 30 40 e 50 minutos, respectivamente.
- Em cada linha, médias com a mesma letra não diferiram significativamente ($p \leq 0,05$) entre si, segundo o teste de Tukey.
- MDS = Mínima Diferença Significativa

De acordo com a TABELA 18, verificou-se que:

Cor (aparência):

A amostra 5 foi considerada a de cor mais intensa, não se diferenciando significativamente ($\alpha > 0,05$) apenas da amostra 4. A amostra 1 foi considerada a de cor menos intensa, não se diferenciando significativamente ($\alpha > 0,05$) apenas da amostra 3. As amostras 4, 2 e 3 não se diferiram significativamente ($\alpha > 0,05$) entre si (TABELA 18). Esperava-se que a intensidade da cor aumentasse com o tempo de torração e portanto, que a amostra 2 fosse mais escura do que a 1, a 3 mais escura do que a 2 e assim por diante, até a amostra 5. No entanto, os provadores julgaram a amostra 2, como sendo mais escura do que a 3, contrariando em parte, o resultado esperado. Contudo, se deve ressaltar que não houve diferença significativa ($\alpha > 0,05$) entre estas duas amostras. Embora a ordem da intensidade de cor não tenha sido estritamente crescente da amostra 1 para a amostra 5, houve uma correlação linear positiva significativa ($r=0,93$; $p \leq 0,02$) entre a intensidade de cor e o tempo de torração, indicando portanto, que houve um aumento significativo da intensidade de cor com o aumento do tempo de torração.

Gordura (aparência):

A amostra 1 foi considerada a mais gordurosa e diferiu-se significativamente ($\alpha \leq 0,05$) de todas as outras. A amostra 4 foi considerada a menos gordurosa, não se diferenciando significativamente ($\alpha > 0,05$) apenas da amostra 2. As amostras 5, 3 e 2 não se diferiram significativamente ($\alpha > 0,05$) entre si, tendo sido a amostra

5 indicada como menos gordurosa apenas do que a amostra 1 (TABELA 18). Não houve correlação linear significativa ($r=0,67$; $p>0,21$) entre a intensidade de gordura das amostras e o tempo de torração das mesmas.

Chocolate (aroma):

A amostra 1 apresentou o menor aroma de chocolate, como se era esperado, diferenciando-se significativamente ($\alpha\leq 0,05$) de todas as outras. As amostras 2, 3, 4 e 5 não apresentaram diferenças significativas ($\alpha>0,05$) entre si (TABELA 18). O estudo de correlação linear mostrou que a 5% de significância não houve correlação linear entre o aroma de chocolate e o tempo de torração, mas a 7,26% ela existiu e foi positiva. Portanto, pode-se dizer, que a intensidade do aroma de chocolate aumentou significativamente com o aumento do tempo de torração ($r=0,84$; $p\leq 0,07$).

Ácido (aroma):

A amostra 1 apresentou a maior intensidade de aroma ácido, diferindo-se significativamente de todas as outras. As amostras 5, 2, 3 e 4 não apresentaram diferenças significativas ($\alpha>0,05$) entre si, apresentando intensidades decrescentes de aroma ácido, nessa ordem (TABELA 18). Não houve correlação linear significativa ($\alpha>0,11$) entre o tempo de torração e o aroma ácido.

Torrado (aroma):

A amostra 1 foi apontada como tendo a menor intensidade de aroma torrado, o que era esperado, uma

vez que a mesma não foi submetida à torração, diferenciando-se significativamente ($\alpha \leq 0,05$) de todas as outras, as quais, por sua vez, apresentaram intensidades crescentes de aroma de torrado, na seguinte ordem: 3, 2, 4 e 5, não se diferenciando significativamente ($\alpha > 0,05$) entre si (TABELA 18). Embora não tenha havido diferença significativa ($\alpha > 0,05$) entre a maioria das amostras, existiu uma correlação linear positiva significativa ($r=0,88$; $p \leq 0,05$) entre a intensidade do aroma torrado e o tempo de torração, indicando que o aroma torrado aumentou significativamente com o aumento do tempo de torração, confirmando os resultados reportados por URBANSKI (1992).

Chocolate (sabor):

A amostra 1 apresentou a menor intensidade de sabor de chocolate, diferenciando-se significativamente ($\alpha \leq 0,05$) de todas as outras, as quais não se diferiram significativamente ($\alpha > 0,05$) entre si, apresentando intensidades crescentes de sabor de chocolate, na seguinte ordem: 2, 4, 3 e 5 (TABELA 18). Não houve correlação linear entre a intensidade do sabor de chocolate e o tempo de torração à 5% de significância; no entanto, uma correlação linear existiu e foi positiva a 6,48% de significância ($r=0,85$; $p \leq 0,06$). Portanto, pode-se dizer que a intensidade do sabor de chocolate aumentou significativamente com o aumento do tempo de torração. Com base no trabalho de URBANSKI (1992), esperava-se que a intensidade do sabor de chocolate aumentasse com o aumento da intensidade da torração, até a faixa ótima de torração (155°C por cerca de 30

minutos, no nosso experimento) e à partir de então, começasse a decrescer, devido ao início de uma sobretorrção e conseqüente fortalecimento do sabor de torrado (ou queimado, dependendo do grau de sobretorrção). O comportamento esperado foi verificado até os 40 minutos de torração. No entanto, com o prolongamento do mesmo até os 50 minutos, a intensidade do sabor de chocolate continuou crescendo, fato não esperado. Uma explicação para essa elevação da intensidade do sabor de chocolate na amostra 5 pode estar relacionada ao aumento do sabor torrado na mesma, levando os provadores a associar um aumento na intensidade do sabor torrado com um aumento na intensidade do sabor de chocolate.

Ácido (sabor):

A amostra 1 foi classificada como tendo a maior intensidade de sabor ácido, diferenciando-se significativamente ($\alpha \leq 0,05$) de todas as demais, as quais não se diferenciaram significativamente ($\alpha > 0,05$) entre si e apresentaram intensidades decrescentes de sabor ácido na seguinte ordem: 2, 4, 3 e 5 (TABELA 18). Comparando-se os resultados do sabor ácido com os resultados do sabor de chocolate, nota-se que os provadores classificaram as amostras quanto à intensidade decrescente de sabor ácido, exatamente na ordem inversa à intensidade decrescente do sabor de chocolate. Esse resultado sugere que o decréscimo do sabor ácido tenha sido simultâneo ao aumento do sabor de chocolate ou tenha permitido aos provadores, uma maior percepção desse último. De acordo com

URBANSKI (1992), esperava-se que a intensidade do sabor ácido diminuísse com o aumento da intensidade da torração, o que foi confirmado pelo teste de correlação linear, o qual mostrou ter havido uma correlação linear negativa significativa ($r=0,88$; $p\leq 0,05$) entre a intensidade do sabor ácido e o tempo de torração. Isto significa dizer que a intensidade do sabor ácido diminuiu significativamente com o aumento do tempo de torração.

Torrado (sabor):

A amostra 1 foi considerada como tendo a menor intensidade de sabor torrado, diferenciando-se significativamente ($\alpha\leq 0,05$) de todas as outras. A amostra 5 foi considerada como tendo a maior intensidade de sabor torrado, não se diferenciando significativamente ($\alpha>0,05$) das amostras 3 e 2, entre as quais, a 3 foi considerada mais torrada do que a 2. As amostras 3, 2 e 4 não se diferiram significativamente ($\alpha>0,05$) entre si (TABELA 18). Houve uma correlação linear positiva significativa ($r=0,88$; $p\leq 0,05$) entre a intensidade do sabor torrado e o tempo de torração das amostras, ou seja, houve um aumento significativo do sabor torrado, com o aumento do tempo de torração, confirmando o que reportou URBANSKI (1992).

Amargo (sabor):

A amostra 5 apresentou a maior intensidade de sabor amargo, não se diferenciando significativamente ($\alpha>0,05$) das amostras 1 e 4, entre as quais, a 1 foi considerada mais amarga do que a 4. A amostra 3 apresentou a menor intensidade de sabor amargo, diferenciando-se

significativamente ($\alpha \leq 0,05$) apenas da amostra 5 (TABELA18). Não houve correlação linear significativa ($\alpha > 0,95$) entre a intensidade do sabor amargo e o tempo de torração das amostras. Segundo URBANSKI (1992), esperava-se que a intensidade do sabor amargo aumentasse com o aumento do tempo de torração. Segundo a especialista em degustação de cacau consultada previamente para o desenvolvimento deste trabalho, a sobretorrção confere um sabor amargo adicional ao cacau, associado a um forte sabor de sobretorrado (ou sabor queimado, dependendo do grau da sobretorrção). Esperava-se que a amostra 1 fosse a menos amarga. Ao contrário do que se esperava, ela foi considerada pelos provadores, uma das amostras mais amargas. Este fato pode ter sido consequência de uma possível dificuldade de distinção entre o sabor amargo e o sabor ácido, por parte dos provadores, apesar do treinamento. Uma outra hipótese seria a possibilidade de o sabor ácido ter realçado o sabor amargo da amostra 1. Isto pode explicar o fato de não ter havido diferença significativa ($\alpha > 0,05$) entre a amostra 1 e a amostra 5 ou 4, e o fato de não ter havido correlação linear positiva significativa ($\alpha > 0,05$) entre a intensidade do sabor amargo e o tempo de torração.

Adstringência:

A amostra 1 foi considerada a mais adstringente, diferenciando-se significativamente ($\alpha \leq 0,05$) de todas as outras, as quais apresentaram intensidades decrescentes de adstringência na seguinte ordem: 3, 2, 5 e 4 mas não se diferiram significativamente ($\alpha > 0,05$) entre si (TABELA

18). A 5% de significância não houve correlação linear entre a intensidade de adstringência e o tempo de torração das amostras, mas à 5,81% de significância existiu uma correlação linear negativa significativa ($r=0,87$; $p\leq 0,06$) entre eles, podendo-se dizer que a intensidade de adstringência das amostras diminuiu significativamente com o aumento do tempo de torração das mesmas. URBANSKI (1992) reporta uma queda na intensidade da adstringência até o ponto ótimo de torração e em seguida uma estabilização desse sabor.

O resultado da aplicação da análise multivariada de componentes principais está apresentado na FIGURA 12, onde as configurações dos atributos sensoriais para as cinco amostras estudadas pode ser melhor avaliada. Os primeiros dois eixos (Componente Principal 1 e Componente Principal 2) explicaram 72% e 11% da variação total ocorrida entre as amostras.

Observando-se a FIGURA 12 podemos dizer que:

- Os atributos aroma de chocolate, aroma ácido, aroma torrado, sabor de chocolate, sabor ácido, sabor torrado e adstringência foram aqueles apresentaram as maiores faixas de variação nas amostras analisadas. Quanto maior é o vetor, maior é a faixa de variação daquele atributo.
- É provável que o atributo sabor ácido tenha se correlacionado negativamente contra os atributos cor, sabor e aroma torrado e sabor e aroma de chocolate, nas amostras avaliadas. O mesmo pode-se supor à respeito do aroma ácido e da adstringência, contra os mesmos atributos que se correlacionaram negativamente com o sabor ácido. Quando uma amostra foi avaliada como sendo mais adstringente do que a média das amostras, é

provável que ela tenha sido avaliada como tendo, por exemplo, menos sabor de chocolate do que a média das amostras.

- Os atributos cor, aroma torrado, sabor torrado, aroma de chocolate e sabor de chocolate parecem ter se correlacionado positivamente entre si, o mesmo tendo ocorrido entre os atributos aroma ácido, sabor ácido e adstringência.
- A maior influência sobre a variabilidade associada ao eixo 1 foi devido aos atributos cor, aroma e sabor torrado e aroma e sabor de chocolate (positivamente) e aos atributos aroma e sabor ácido e adstringência (negativamente). O mesmo se pode dizer quanto ao eixo 2 e o atributo sabor amargo.
- A amostra 1 foi aquela em que os atributos aroma e sabor ácido, adstringência e aparência gordurosa mais se destacaram e os atributos cor marrom, aroma e sabor torrado e aroma e sabor de chocolate menos se destacaram.
- As amostras 2, 3 e 4 parecem ter sido bem semelhantes entre si, caracterizando-se pela cor marron, aroma e sabor torrado e aroma e sabor de chocolate. No caso da amostra 2, também por um pouco de adstringência.
- A amostra 5 destacou-se por sua maior intensidade de cor, aroma e sabor torrado, aroma e sabor de chocolate e sabor amargo. Ela foi caracterizada também por ter tido a mais baixa intensidade do sabor ácido.

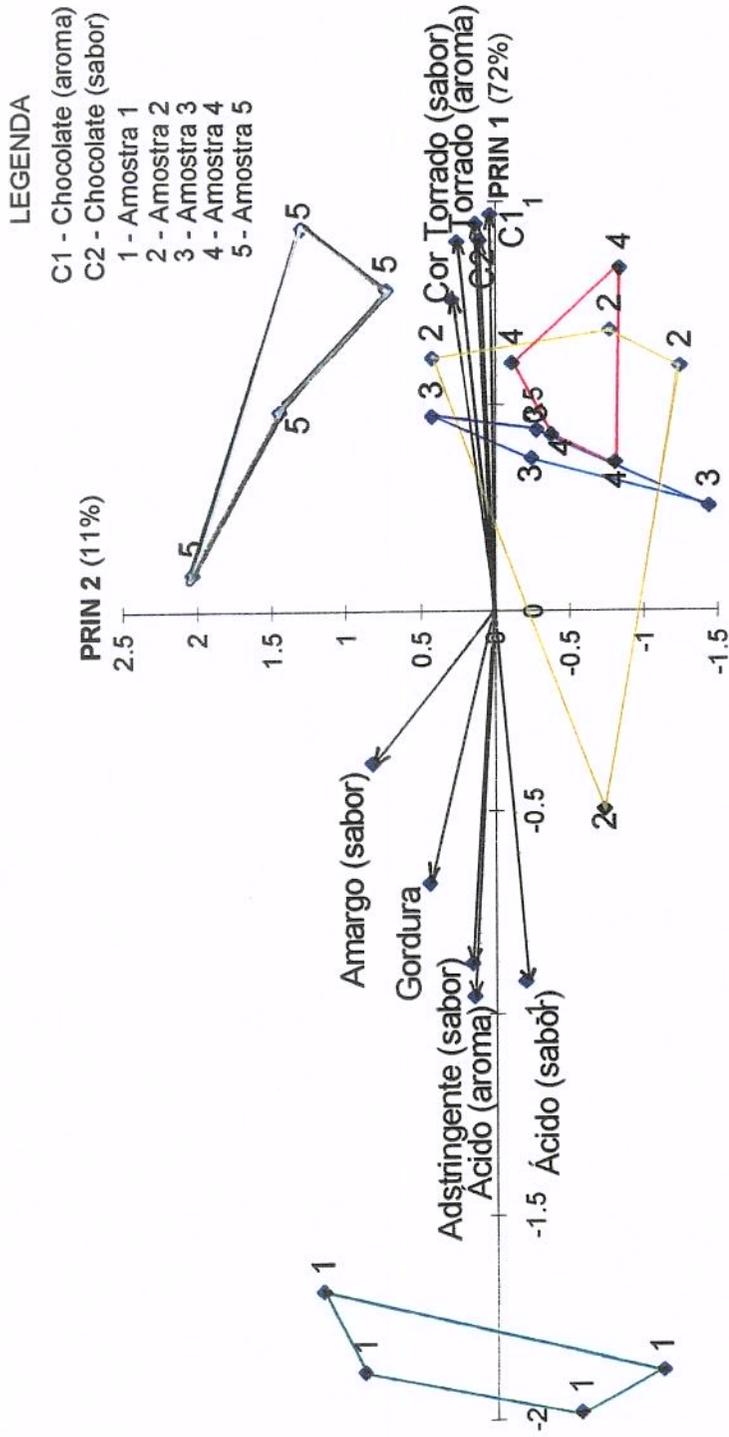


FIGURA 12. Projeção bidimensional da análise de componentes principais das amostras de liquor de cacau

Os perfis sensoriais de cada uma das cinco formulações foram representados no Gráfico Aranha (FIGURA 13), artifício usualmente utilizado para expressar os resultados da Análise Descritiva Quantitativa. No Gráfico Aranha, pode-se visualizar melhor, a intensidade dos atributos nas diferentes amostras. Neste gráfico, o ponto de interseção (ponto central) dos eixos dos atributos sensoriais corresponde ao extremo esquerdo de cada escala de intensidade utilizada na ficha final de avaliação das amostras (FIGURA 5). A intensidade dos atributos aumenta desse ponto de interseção para a periferia da figura. A intensidade média de cada atributo é marcada sobre o semi-eixo correspondente ao atributo e o Perfil Sensorial da amostra é traçado pela união dos pontos a ela relacionados. Os valores exatos das intensidades dos atributos estudados de cada amostra estão expressos na TABELA 18.

De acordo com a FIGURA 13, a amostra 1, quando comparada com as demais, apresentou maior intensidade de aroma e sabor ácido, maior adstringência, aparência gordurosa mais acentuada, cor marrom menos intensa, menor intensidade de aroma e sabor de chocolate e de aroma e sabor torrado. Seu sabor amargo foi considerado bastante semelhante ao da amostra 5.

As amostras 2, 3, 4 e 5 mostraram-se bastante semelhantes entre si quanto aos atributos aroma e sabor de chocolate, aroma torrado e aroma e sabor ácido.

A amostra 2 apresentou um sabor de chocolate mais intenso apenas do que a amostra 1 e uma aparência gordurosa maior apenas do que a da amostra 4.

A amostra 3 foi considerada a de sabor menos amargo, tendo sido bastante semelhante à amostra 2 quanto a este atributo.

A adstringência e o aroma ácido da amostra 4 foram considerados os menos intensos quando comparados aos das outras amostras.

A amostra 5 foi considerada a de cor marrom mais intensa, aroma e sabor torrado, aroma e sabor de chocolate e sabor amargo mais acentuados, quando comparada com as demais amostras. Ela foi considerada a amostra com sabor menos ácido.

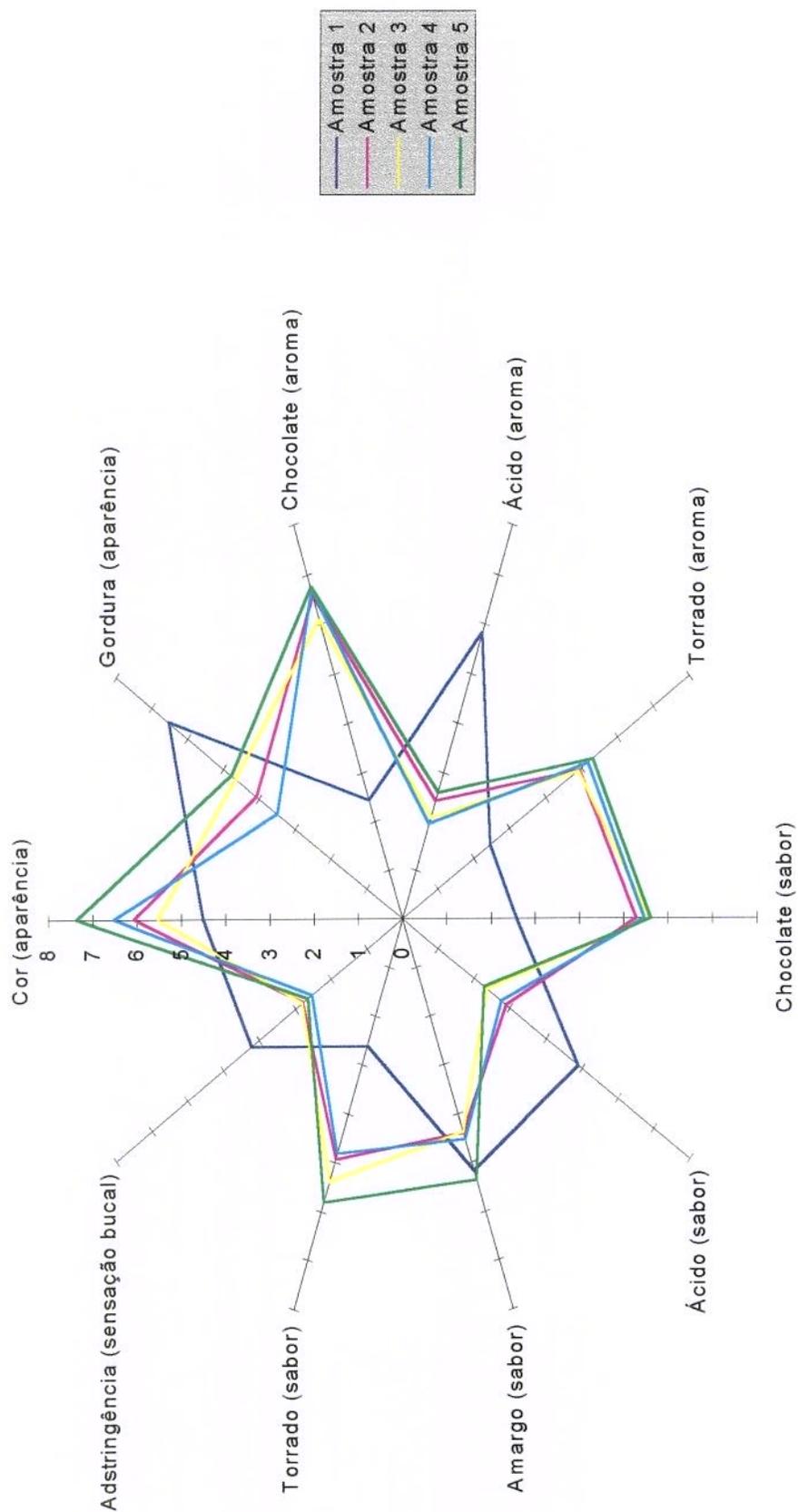


FIGURA 13. Gráfico em estrela com as médias dos atributos sensoriais avaliados nas amostras de líquido de cacau.

5.4. VERIFICAÇÃO DA EXISTÊNCIA DE CORRELAÇÕES LINEARES ENTRE OS RESULTADOS DA ANÁLISE SENSORIAL DOS LÍQUORS DE CACAU E OS RESULTADOS DO ENSAIO BIOLÓGICO

5.4.1. ATRIBUTOS SENSORIAIS VERSUS PER

Com o objetivo de se verificar se os atributos sensoriais do cacau explicariam as variações ocorridas nos Coeficientes de Eficiência Protéica (PER) obtidos no ensaio biológico (item 5.2.), testou-se a existência de correlação linear entre as medidas sensoriais e o PER das dietas contendo cacau e o quão forte ela foi, em caso de a mesma ter existido.

De acordo com os resultados obtidos, não houve correlação linear entre os atributos sensoriais dos cinco líquors de cacau analisados e os valores de PER obtidos no ensaio biológico, exceto com relação ao atributo sabor amargo ($p \leq 0,05$; $r=0,89$).

Segundo os dados apresentados por URBANSKI (1992), esperava-se que existisse uma correlação linear entre a intensidade do sabor de chocolate e o PER das dietas. No entanto, no nosso estudo, verificou-se uma elevação constante na intensidade do sabor de chocolate com o aumento do tempo de torração, ao passo que o PER mostrou aumento até os 40 min., seguido de declínio. Supõe-se que os provadores tenham associado um aumento na intensidade do sabor torrado a um aumento da intensidade do sabor de chocolate nas amostras, apesar do intensivo treinamento.

Não se esperava que houvesse correlação linear entre o sabor amargo e o PER. Esperava-se, em concordância com o observado por URBANSKI (1992), que o amargor aumentasse continuamente durante a torração, o que realmente ocorreu no nosso estudo, no período compreendido entre os vinte e cinquenta minutos de torração. Esperava-se que o cacau cru (apenas fermentado e seco) fosse a amostra

menos amarga. No entanto, esta suposição não foi confirmada no nosso experimento. Os provadores consideraram-na mais amarga do que a amostra torrada por quarenta minutos, o que fez com que, matematicamente, existisse uma correlação linear negativa entre esse sabor e o PER. Como foi dito no item 5.3.2. (Perfil Sensorial dos Líquors de Cacau), é possível que a acidez da amostra 1 (cacau apenas fermentado e seco) tenha realçado o seu sabor amargo.

5.4.2. ATRIBUTOS SENSORIAIS VERSUS INGESTÃO DE DIETA

Os resultados estatísticos indicaram a existência de correlação linear positiva significativa ($r=0,95$; $p\leq 0,01$) entre a ingestão de dieta (g) pelos ratos, ao final dos 28 dias do experimento e a intensidade da cor das amostras de líquido de cacau. Correlação linear positiva significativa também foi encontrada entre a ingestão de dieta (g) pelos ratos e os seguintes atributos sensoriais: aroma de chocolate ($r=0,84$; $p\leq 0,08$), sabor de chocolate ($r=0,84$; $p\leq 0,08$), aroma torrado ($r=0,88$; $p\leq 0,05$) e sabor torrado ($r=0,87$; $p\leq 0,06$). Houve correlação linear negativa significativa entre a ingestão de dieta (g) pelos ratos, ao final das quatro semanas do experimento e a intensidade do sabor ácido ($r=0,86$; $p\leq 0,06$) e da adstringência ($r=0,85$; $p\leq 0,06$).

Não houve correlação linear significativa entre a ingestão de dieta (g) pelos ratos, ao final dos 28 dias do experimento e a intensidade aparente de gordura ($r=0,67$; $p\leq 0,21$), do aroma ácido ($r=0,77$; $p\leq 0,13$) e do sabor amargo ($r=0,10$; $p\leq 0,91$) dos líquidos de cacau.

De acordo com os resultados acima apresentados, pode-se dizer que talvez o sabor das dietas tenha sido mais agradável ao paladar dos ratos, à medida em que o cacau contido nas mesmas se encontrava mais torrado, possuindo maior intensidade do aroma e sabor torrado e talvez, maior intensidade do aroma e sabor de chocolate, bem como menor intensidade dos sabores ácido e de adstringência.

Como foi comentado no ítem , também existe a possibilidade de ter havido maior produção de substâncias capazes de induzir o animal a ingerir maior quantidade de alimento.

5.4.3. ATRIBUTOS SENSORIAIS VERSUS GANHO DE PESO

Não houve correlação linear significativa ($p \leq 0,05$) entre o ganho de peso (g) dos animais após 28 dias de ensaio e quaisquer dos atributos sensoriais dos líquidos de cacau testados neste experimento.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no experimento biológico mostraram que a melhor faixa de tempo de torração do cacau para a confecção de um bom chocolate, sob o ponto de vista sensorial, foi também a faixa de torração em que o cacau apresentou as suas melhores características nutricionais para os ratos do ensaio. Além disso, os resultados indicaram que o cacau sobretorrado (torrado por 50 minutos) conferiu à dieta adicionada do mesmo, o pior índice de aproveitamento protéico (PER) obtido no ensaio.

Numericamente, a dieta isenta de cacau apresentou um PER (ganho de peso(g)/ingestão de proteínas(g)) maior do que as dietas que continham cacau cru ou torrado. De acordo com o teste de Duncan, somente a dieta contendo cacau torrado por 50 minutos (cacau sobretorrado) foi diferenciada significativamente ($p \leq 0,05$) da dieta controle (isenta de cacau).

Durante o ensaio biológico, percebeu-se que as diferenças nutricionais entre as dietas foram mais pronunciadas nos animais mais jovens, ou seja, nas primeiras duas semanas do experimento.

A análise sensorial dos cinco líquidos de cacau estudados mostrou que a amostra 1 (cacau cru) foi a que mais se diferenciou de todas as outras amostras. A amostra 5 (cacau torrado por 50 minutos) se destacou levemente das amostras 2, 3 e 4 (cacau torrado à 155°C por 20, 30 e 40 minutos, respectivamente), as quais, por sua vez, foram bastante semelhantes entre si.

Os atributos aroma de chocolate, aroma ácido, aroma torrado, sabor de chocolate, sabor ácido, sabor torrado e adstringência foram os que mais contribuíram para a diferenciação significativa ($p \leq 0,05$) da amostra 1 (cacau cru) de todas as demais e os atributos cor, gordura, sabor amargo e sabor torrado foram aqueles que diferenciaram significativamente ($p \leq 0,05$) as amostras 2, 3, 4 e 5 entre si.

A intensidade dos atributos cor, aroma de chocolate, aroma torrado, sabor de chocolate e sabor torrado dos líquidos de cacau analisados neste experimento aumentou significativamente ($p \leq 0,05$) com o aumento do tempo de torração do cacau, enquanto que a intensidade do sabor ácido e da adstringência dos líquidos de cacau diminuiu significativamente ($p \leq 0,05$) com o aumento do tempo de torração.

Não foi encontrada correlação linear entre os valores de PER do final do experimento e os atributos sensoriais analisados, com exceção do atributo sabor amargo. No entanto, esta correlação não era esperada e supõe-se que ela tenha ocorrido devido à possibilidade de o sabor ácido, extremamente forte na amostra 1 (cacau apenas fermentado e seco), ter realçado o sabor amargo da mesma.

Foi observada uma correlação linear positiva significativa entre a quantidade de dieta ingerida e cinco dos atributos sensoriais analisados: cor ($r=0,95$; $p \leq 0,01$), aroma torrado ($r=0,88$; $p \leq 0,05$), sabor torrado ($r=0,87$; $p \leq 0,06$), aroma de chocolate ($r=0,84$; $p \leq 0,08$) e sabor de chocolate ($r=0,84$; $p \leq 0,08$). Além disso, houve correlação linear negativa significativa ($p \leq 0,06$) entre a quantidade de dieta ingerida e os atributos sensoriais sabor ácido ($r=0,86$; $p \leq 0,06$) e adstringência ($r=0,85$; $p \leq 0,06$).

Estes resultados nos levaram a supor que a quantidade de ingestão das dietas pelos animais do ensaio pode ter tido relação com o sabor do cacau contido nas mesmas. Quanto mais torrado se encontrou o cacau nas dietas, mais os ratos as consumiram. Pode-se supor também, que quanto mais torrado se encontrou o cacau, mais compostos estimulantes do apetite o mesmo conteve, levando os animais a consumirem maior quantidade de dieta. Vale lembrar que o fato de uma dieta ser ingerida em maior quantidade não significa que ela apresente o melhor coeficiente de eficiência protéica, pois a dieta que foi consumida em maior quantidade (contendo o cacau torrado por 50 minutos, à 155°C) mostrou a menor eficiência (menor PER).

Não foi verificada correlação linear significativa entre o ganho de peso (g) dos animais após os 28 dias de experimento e os atributos sensoriais analisados.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar o valor biológico e digestibilidade da proteína extraída do cacau. Comparar o aminograma e o índice químico das proteínas do cacau com os da caseína.
- Condução do ensaio biológico incluindo um grupo consumindo a dieta com 9,26% de caseína mas sem o acréscimo do cacau torrado sob qualquer tempo. Este novo dado deveria esclarecer a questão de o quanto o ganho de peso ou a ingestão de dieta teria sido influenciada pela perda de valor biológico da proteína e o quanto pela adição dos produtos da torração.
- Condução do ensaio biológico PER sem a adição de cacau, utilizando-se somente caseína como fonte protéica das dietas mas substituindo-se parte do óleo de soja das mesmas por lipídeos extraídos de amostras de cacau com diferentes graus de torração. Isto nos indicaria o quanto os lipídeos do cacau influenciaram os resultados deste experimento.
- Condução da análise sensorial (Análise Quantitativa Descritiva) das amostras de cacau sem se incluir a amostra de cacau cru (amostra 1 deste experimento) nas avaliações, a fim de se tentar detectar maior número de diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as amostras de cacau submetidas à torração (amostras 2, 3, 4 e 5 deste experimento). Isto porque, talvez a amostra de cacau cru por ter sido considerada bastante diferente das amostras de cacau torrado, em quase todos os aspectos analisados, tenha induzido os provadores a darem notas bem semelhantes para as amostras de cacau submetidas à torração, principalmente para aqueles atributos em que elas mais diferiram da amostra de cacau cru.

- Utilização de no máximo três amostras de solução aquosa de líquido de cacau na avaliação sensorial através do método da Análise Descritiva Quantitativa. Como o líquido de cacau possui um sabor extremamente forte e desagradável para a maioria das pessoas, seria mais conveniente, se possível, que somente três amostras fossem escolhidas para serem submetidas à Análise Descritiva Quantitativa, a fim de não se correr o risco de se estressar a equipe sensorial de avaliação. Desta maneira, o *stress* não seria um fator de influência no desempenho da equipe.
- Condução do método de avaliação sensorial "Análise Descritiva Quantitativa" utilizando-se, ao invés de soluções aquosas de líquidos de cacau, chocolates confeccionados à partir dos mesmos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADRIAN, J. La réaction de Maillard vue sous l'angle nutritionnel. IV.- Arômes engendrés par la réaction de Maillard. **Industries - Alimentaries - et - Agricoles**, v.90, n.5, p.559-564, 1973.
2. AOAC. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 13.ed. Washington: ed. Ig W. Horwitz, 1984. 850p.
3. BAREL, M.; GUYOT, B.; VINCENT, J. C. Les fractions protéiques du cacao avant et après torréfaction. Influence de la fermentation. **Café, Cacao, Thé**. n.27, p.127-144, 1983.
4. BERTINI, A. Torrefaccion del licor de cacao. **Alimentaria**, v.26, n.204, p.33-39, 1989.
5. BRAUDEAU, J. **El cacao**. Barcelona: Editorial Blume, 1970. 297p.
6. BRUSICK, D.; MYHR, B.; GALLOWAY, S.; RUNDELL, J.; JAGANNATH, D. R.; TARKA, S. Genotoxicity of Cocoa in a Series of Short-Term Assays **Mutation Research**. v.169, n.3, p.115-121, 1986.
7. CARR, J. G. Cocoa. **Economic-Microbiology**, n.7, p.275-292, 1982.
8. CHATT, E. M. **Cocoa**. New York: Interscience Publishers, 1953. vol.III. 302 p.
9. CONSELHO NACIONAL DO COMÉRCIO EXTERIOR (BRASIL). Resolução nº 42. Rio de Janeiro. 1968. 9p.

10. COSTELL, E.; DURÁN, L. El análisis sensorial en el control de calidad de los alimentos. III: Planificación, selección de jueces y diseño estadístico. **Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment**, v.21, n.4, p. 455-470, 1981.
11. DALLMAN, P. R. Inhibition of Iron Absorption by Certain Foods. **Am. J. Dis. Child**, v.134n.5, p. 453-454, 1980.
12. DAMÁSIO, M.H. & COLTELL, E. Análisis sensorial descriptivo generación de descriptores y selección de catadores. **Rev. Agroquím. Tecnol. Alim**, v.31, n.2, p.165-178, 1991.
13. DENKE, M. A. Effects of cocoa butter on serum lipids in humans: historical highlights. **Am. J. Clin. Nutr**, p.1014S-1016S, 1994. Suppl. 60.
14. DODO, H. W.; FRITZ, P. J.; FURTEK, D. B. A cocoa 21 kilodalton seed protein has trypsin inhibitory activity. **Café, Cacao, Thé**, v.36, n.4, p.279-284, 1992.
15. FAO. Amino Acid Content of Foods and Biological Data on Proteins. **FAO - Food and Agricultural Organization of the United Nations**, Roma, n.24, 1970. 286p.
16. FLAMENT, I. Coffe, Cocoa, and Tea. In: MAARSE, H. **Volatile Compounds in Food and Beverages**, S.I., p.617-669, 1991.
17. GHOSH, N. B. A new drying system for cocoa beans... **Agricultural Engineering**, v.53, n.3, p.16, 1972.
18. GILCHRIST, T. L. **Heterocyclic chemistry**. 2. ed. New York: Longman Scientific & Technical, 1992. 396p.

19. GILLOOLY, M.; BOTHWELL, T. H.; CHARLTON, R. W.; TORRANCE, J. D.; BEZWODA, W. R.; MacPHAIL, A. P.; DERMAN, D. P.; NOVELLI, L.; MORRALL, P.; MAYET, F. Factors affecting the absorption of iron from cereals. **British Journal of Nutrition**, v.5, n.1, p.37-46, 1983.
20. HOSTETLER, K. A.; MORRISSEY, R. B.; TARKA, S. M.; APGAR, J. L.; SHIVELY, C. A. Three-Generation Reproductive Study of Cocoa Powder in Rats. **Fd. Cem. Toxic**, v.28, n.7, p.483-490, 1990.
21. JAQUET, M.; VINCENT, J. C.; HAHN, J.; LOTODÉ, R. Le sechage artificiel des fèves de cacao. **Café, Cacao, Thé**, v.24, n.1, p.43-56, 1980.
22. KATTENBERG H. R. The application of cocoa powders in chocolate confectionary. **The Manufacturing Confectioner**, n.5, 73-82, 1995.
23. JENQ, S.; TSAI, S.; LEE, H. Antimutagenicity of Maillard reaction-products from amino-acid sugar model systems against 2-amino-3-methylimidazo-[4,5-F]quinoline - The role of pyrazines. **Mutagenesis**, v.9, n.5, p.483-488, sep., 1994.
24. KELLY, B. J.; POTTER, N. N. Dialyzable Calcium from Milk Processed with Soluble Fiber-Containing Gums, Thickeners, and Cocoa. **Journal of Food Science**, v.55, n.4, p.1004-1007, 1990.
25. LOPEZ, A. S.; McDONALD C. R. A definition of descriptors to be used for the qualification of chocolate flavours in organoleptic testing. **Revista Theobroma**, v.11, n.3, p. 209-217, 1981.
26. LOPEZ, A. S.; QUESNEL, V. C. Volatile fatty acid production in cacao fermentation and the effect on chocolate flavor. **J. Sci. Food Agric**, v.24, n.3, p.319-324, 1973.

27. MARAVALHAS, N. Armazenagem intermediária do cacau comercial. **Cacau Atualidades**, n.13, p.3-11, 1976.
28. MARAVALHAS, N. Considerações sobre o beneficiamento do cacau na Bahia. **Cacau Atualidades**, v.8, n.4, p.12-15, 1971.
29. MERMET, G.; CROS, E.; GERGES, G. Etude preliminaire de L'optimisaion des parametres de torrefaction du cacao. **Café, Cacao, Thé**, v.6, n.4, p.285-290, 1992.
30. MEURSING, E.H. **Cocoa powders for industrial processing**. 3.ed. Rev. Koogaam de Zaam, Cacaofabriek De Zaan B.V., 1988. 126p.
31. MINIFIE, B. W. **Chocolate, cocoa, and confectionery: science and technology**. 3.ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989. 904p.
32. PELLETT, P. T.; YOUNG. V. R. **Nutritional Evaluation of Protein Foods**. Food and Nutrition Bulletin, 154p. 1980. Suppl.4.
33. PETERSEN, R. G. **Design and Analysis of Experiments (Statistics, textbooks and monographs)** New York: Marcel Dekker, 1985. 429p. v66.
34. PEZOA, G. N. H. **Contribution a l'étude d'un capteur por controlar en continu procede de torrèfaction**. Londres, 1989. 170p. These (Docteur) - Université de Technologie de Compiegne.
35. REEVES, P. G.; NIELSEN, F.H.; FAHEY, G.C.J. AIN-93 Purified Diets for Laboratory Rodents: Final Report of the American Institute of Nutrition Ad Hoc Writing Committee on the Reformulation of the AIN-76a Rodent Diet. **American Institute of Nutrition**. p.1939-1951, 1993.
36. REINECCIUS, G. A.; ANDERSEN, D. A.; KAVANAGH, T. E.; KEENEY, P. G. Identification and Quantification of the Free Sugars in Cocoa Beans. **J. Agr. Food Chem**, v.20, n.2, p.199-201, 1972a.

37. REINECCIUS, G. A.; KEENEY, P. G.; WEISSBRGER W. Factors affecting the concentration of pyrazines in cocoa bean. **J. Agric. Food Chemistry**, v.20, n.2. p.202-206, 1972b.
38. ROELOFSEN, P. A. Fermentation, drying, and storage of cacao beans. **Advances in Food Research**, n.8, p.255-293, 1958.
39. ROHAN, T. A. El beneficio del cacao bruto destinado al mercado. **FAO: Estudos Agropecuários**, n.60, p.139-207, 1964.
40. ROHAN, T. A. Processing of raw cacao. **J. Sci. Food Agric**, v.9, n.2, p.104-111, 1958.
41. ROHAN, T. A.; STEWART, T. The precursors of chocolate aroma: production of free amino acids during fermentation of cocoa beans. **Journal of Food Science**, n.32, p.395-398, 1967a.
42. ROHAN, T. A.; STEWART, T. The precursors of chocolate aroma: production of reducing sugar during fermentation of cocoa beans. **Journal of Food Science**, n.32, p.399-402, 1967b.
43. SAS INSTITUTE INC. SAS/STAT; user's guide: version 6, 4 ed. Cary, SA, 1989. v2, 846p.
44. SGARBIERI, W. C. **Alimentação e Nutrição**. Brasil: Editora da UNICAMP, 1987. 387p.
45. SGARBIERI, W. C.; AMAYA, J., TANAKA, M.; CHICHESTER, C. O. Physiological consequences of feeding to rat a browned synthetic amino acid-sugar mixture (Maillard reaction) **Separata de Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v.13, n.3, p.363-378, 1973.

46. SHAUGHNESSY, W. J. Cocoa beans - Planting Through Fermentation - Its Effect on Flavor. **The Manufacturing Confectioner**, n.11, p.51-58, 1992.
47. SHIBAMOTO, T. Occurrence of mutagenic products in browning model systems. **Food Tech**, n.3, p.59-62, 1982.
48. SHIBAMOTO, T.; AKIYAMA, T.; SAKAGUCHI, M.; ENOMOTO, Y.; MASUDA, H. A study of pyrazine formation. **J. Agric. Food Chemistry**, v.27, n.5, p.1027-1031, 1979.
49. SILWAR, R. R. Gas chromatographic-mass spectrometric investigation of cocoa aroma, quantitative determination of steam volatile aroma constituents. **Café, Cacao, Thé**, v.32, n.3, p.243-250, 1988.
50. SOTELO, A.; ALVAREZ, R. G. Chemical Composition of Wild *Theobroma* Species and Their Comparison to the Cacao Bean. **J. Agric. Food Chem**, n.39, p.1940-1943, 1991.
51. STICH, H. F.; STICH, W., ROSIN, M. P. Mutagenic activity of pyrazine derivatives: a comparative study with *Salmonella typhimurium*, *Saccharomyces cerevisiae* and chinese hamster ovary cells. **Fd. Cosmet. Toxicol**, n.18, p.581-584, 1980.
52. STONE, H. & SIDEL, J. L. **Sensory Evaluation Practices**. 2.ed. San Diego: Academic Press, 1993. 338p.
53. TIMBIE, D. J.; KEENEY P. G. Extraction, Fractionation, and Amino Acid Composition of Brazilian Common Cacao Proteins. **J. Agric. Food Chemistry**, v.25, n.2, p.424-426, 1977.

54. TOMLINS, K. I.; BAKER, D. M.; DAPLYN, P.; ADOMAKO, D. Effect of fermentation and drying practices on the chemical and physical profiles of Ghana cocoa. *J. Agric. Food Chemistry*, n.46, p.57-263, 1992.
55. URBANSKY, J. J. Chocolate Flavor/Origins and Descriptions. The Effects of Process and Bean Source. *The Manufacturing Confectioner*, n9, p.69-82, 1992.
56. VAN DER WAL, B; KETTENES, D. K.; STOFFELSMA, J.; SPIMA, G.; SEMPER, A. T. J. New volatile component of roasted cocoa. *J. Agric. Food Chemistry*, v.19, n.2, p.276-280, 1971.
57. VAN PRAAG, M.; STEIN, H. S.; TIBBETTS, M. S. Stem volatile aroma constituents of roasted cocoa beans. *J. Agric. Food Chemistry*, v.19, n.2, p.1005-1008, 1968.
58. VUATAZ, L. Some Points of Methodology in Multidimensional Data Analysis as Applied to Sensory Evaluation. *Nestlé Reserach News*, p.57-71, 1976/77.
59. WIGGALL, P. H. Nutritional Aspects of Cocoa and Chocolate. *Gordian*, v.70, n.5, p.210-212, 1970.
60. ZAK, D. L. The development of chocolate flavor. *The Manufact. Confect*, v.68, n.11, p.69-74, 1988.
61. ZAMALOA, W. A. C. **Caracterização físico-química e avaliação de metilpirazinas no desenvolvimento do sabor, em dez cultivares de cacau (*Theobroma cacao L.*) produzidos no Estado de São Paulo.** Campinas, 1994. 111p. Tese (Mest.) - UNICAMP.

9. APÊNDICES

APÊNDICE I. Atributos sensoriais de aparência, aroma e sabor, seguidos do número de vezes em que os mesmos foram citados pelos provadores durante a fase de desenvolvimento da terminologia descritiva das cinco amostras de cacau em estudo, através do Método de Rede.

a) ATRIBUTOS DE APARÊNCIA

Marrom	19
Cor do pó em suspensão	1
Oleosa	4
Gordurosa	3
Gordura superficial	2
Gordura sobrenadante	1
Glóbulos de gordura	1
Gotículas de óleo	1
Quantidade de manchas de gordura	2
Tamanho dos glóbulos de óleo	1
Tamanho dos glóbulos de gordura na superfície	2
Dispersão das partículas maiores de gordura	1
Brilho	1
Homogênea	3
Leite com chocolate	1
Solução de cacau	1
Chocolate	1
Pontos pretos	1
Partículas em suspensão	2
Presença de pó	1
Precipitado	1

Espessura do pó em suspensão	1
Consistência	2
Viscosidade	2
Arenosa	1

b) ATRIBUTOS DE AROMA

Chocolate	7
Chocolate em pó	1
Característico de chocolate	1
Típico de chocolate	2
Chocolate dissolvido em água	1
Achocolatado	1
Neutro, lembrando o chocolate	1
Cacau	7
Característico de bom cacau	1
Característico de cacau	2
Pó de cacau	1
Cacau em pó	3
Manteiga	1
Ácido	6
Acético (arde o nariz)	1
Ardido	1
Fermentado	3
Azedo	2
Amargo	5
Cru	1
Verde	1
Terra	1
Produto torrado (verde)	1
Chocolate (amêndoas torradas)	1

Semente torrada	1
Torrado	4
Queimado	5
Grão de café beneficiado	1
Doce	1
Leite	1
Ranço	2
Artificial	1
Adição de algum aroma	1
Remédio	1
Cafeína	1
Fundo de maracujá	1
Frutal	1
Insuficiente	1
Global	1
Típico	1

c) ATRIBUTOS DE SABOR

Chocolate	6
Característico de chocolate	1
Chocolate em água	1
Cacau	4
Cacau em pó	2
Característico de cacau	2
Cacau + água	1
Característico de bom cacau torrado	1
Ácido	9
Ácido inicial	1
Grão de acidez agradável	1
Fermentado	3

Amargo	19
Amargo residual	1
Residual amargo na boca	1
Residual ardido na garganta	1
Torrado	2
Sobretorção	1
Queimado	4
Cru	1
Terra	1
Terroso	1
Adstringente	7
Leite	1
Equilibrado	1
Sabor Global	1
Pó de guaraná	1
Gorduroso	1
Fundo de maracujá	1
Oxidado	1
Salgado	1

APÊNDICE II. Valores de p de $F_{amostra}$ ($P_{amostra}$) e de p de $F_{repetição}$ (P_{rep}) para cada provador (P_1, P_2, \dots, P_{15}), com relação a cada atributo julgado na etapa de seleção dos provadores a comporem a equipe descritiva quantitativa.

Atributos	P	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	P_7	P_8	P_9	P_{10}	P_{11}	P_{12}	P_{13}	P_{14}	P_{15}
Cor (aparência)	$P_{amostra}$	0,3594	0,5172	0,4858	0,1020	0,0356	0,8613	0,5313	0,0510	0,5327	0,1514	0,5169	0,0435	0,2102	0,2718	0,4076
	P_{rep}	0,1419	0,2507	0,9689	0,2872	0,7952	0,0863	0,7240	0,0053	0,2736	0,5113	0,5028	0,6585	0,7855	0,0741	0,8808
Gordura (aparência)	$P_{amostra}$	0,0667	0,5243	0,0585	0,6315	0,8667	0,3002	0,2490	0,4117	0,0804	0,2019	0,0867	0,0013	0,3951	0,0096	0,0917
	P_{rep}	0,1621	0,7324	0,6243	0,6469	0,7494	0,8836	0,5460	0,9848	0,5503	0,6165	0,2747	0,7493	0,1912	0,4625	0,9782
Chocolate (aroma)	$P_{amostra}$	0,0148	0,0006	0,0185	0,0376	0,0554	0,0001	0,0017	0,0943	0,0001	0,1189	0,0088	0,1379	0,0238	0,0162	0,0001
	P_{rep}	0,5857	0,6887	0,5906	0,3287	0,3085	0,2191	0,5505	0,1827	0,1279	0,3312	0,2944	0,5818	0,4018	0,1556	0,9604
Ácido (aroma)	$P_{amostra}$	0,3629	0,0220	0,0004	0,2151	0,0029	0,3618	0,0001	0,0204	0,6090	0,0543	0,1224	0,0005	0,0026	0,7079	0,0001
	P_{rep}	0,6765	0,4266	0,3913	0,4027	0,5207	0,4616	0,7987	0,9467	0,5697	0,5045	0,1516	0,0747	0,1605	0,6095	0,0985
Torrado (aroma)	$P_{amostra}$	0,5540	0,1650	0,0023	0,3487	0,1049	0,0001	0,0228	0,0527	0,1515	0,2017	0,4527	0,5579	0,0047	0,3940	0,0092
	P_{rep}	0,8032	0,3608	0,1702	0,3468	0,3178	0,2038	0,6277	0,7958	0,3067	0,6936	0,7316	0,6800	0,1296	0,6085	0,2302
Chocolate (sabor)	$P_{amostra}$	0,1542	0,5602	0,1723	0,0020	0,1614	0,1043	0,0043	0,6255	0,0587	0,1063	0,0001	0,0525	0,0263	0,5435	0,0029
	P_{rep}	0,8549	0,4234	0,6267	0,1847	0,3136	0,3586	0,3371	0,2474	0,3721	0,1063	0,2125	0,9215	0,1307	0,3075	0,9374
Ácido (sabor)	$P_{amostra}$	0,8207	0,4838	0,0875	0,2096	0,1864	0,3436	0,0001	0,8377	0,4095	0,0260	0,5470	0,0081	0,0394	0,9114	0,0093
	P_{rep}	0,2970	0,7388	0,8927	0,3762	0,4589	0,1160	0,8519	0,5404	0,7413	0,3723	0,7088	0,1157	0,7921	0,0757	0,4031
Torrado (sabor)	$P_{amostra}$	0,0636	0,1139	0,0246	0,6235	0,4402	0,0587	0,0625	0,7023	0,1620	0,0795	0,2286	0,2006	0,0294	0,4214	0,0013
	P_{rep}	0,6003	0,4663	0,8092	0,2894	0,8408	0,3210	0,9859	0,6852	0,2416	0,6763	0,6012	0,6510	0,2085	0,0954	0,9066
Amargo (sabor)	$P_{amostra}$	0,1180	0,3317	0,0629	0,1379	0,7286	0,6977	0,1650	0,4141	0,5340	0,7602	0,3375	0,0368	0,0376	0,9479	0,0200
	P_{rep}	0,6250	0,8489	0,4231	0,5897	0,1722	0,3722	0,0564	0,3732	0,4973	0,5179	0,5415	0,5617	0,2103	0,5558	0,5010
Adstringência (sensação bucal)	$P_{amostra}$	0,0193	0,0256	0,7288	0,6547	0,8857	0,3781	0,2197	0,6163	0,8475	0,0396	0,0491	0,0339	0,5486	0,0796	0,0020
	P_{rep}	0,1622	0,3097	0,0144	0,0988	0,4273	0,2774	0,4266	0,5343	0,8197	0,0178	0,9612	0,0252	0,6035	0,4297	0,2321

Obs: Valores desejáveis para os provadores: $P_{amostra} \leq 0,50$ e $P_{repetição} > 0,05$.

Valores em negrito: valores não desejáveis para os provadores.

APÊNDICE III. Médias da equipe sensorial (Equipe) e de cada provador (P₁, P₂... P₁₅) para os atributos de aparência, aroma e sabor das amostras de cacau julgadas na etapa de seleção da equipe descritiva quantitativa.

Atributos	Amostra	Equipe	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆	P ₇	P ₈	P ₉	P ₁₀	P ₁₁	P ₁₂	P ₁₃	P ₁₄	P ₁₅
Cor (aparência)	1	4,155 ^a	4,425 ^a	5,200 ^a	4,775 ^a	1,800 ^b	5,725 ^a	4,225 ^a	4,375 ^a	3,500 ^b	4,650 ^a	4,500 ^a	1,875 ^a	4,250 ^b	3,050 ^c	6,100 ^a	4,075 ^a
	2	5,545 ^b	4,375 ^a	6,650 ^b	6,925 ^b	2,200 ^{ab}	7,000 ^{ab}	4,475 ^a	6,800 ^a	6,425 ^b	5,725 ^b	5,875 ^b	2,650 ^a	7,525 ^b	5,425 ^b	6,650 ^a	5,675 ^a
	3	5,157 ^a	5,475 ^a	4,250 ^a	5,800 ^a	3,025 ^a	7,700 ^a	4,225 ^a	5,450 ^a	6,350 ^b	5,325 ^b	3,000 ^a	2,900 ^a	6,775 ^{ab}	5,075 ^a	6,275 ^a	5,525 ^a
Dorçura (aparência)	1	6,032 ^a	8,160 ^a	6,650 ^a	7,125 ^a	4,575 ^a	7,000 ^a	5,575 ^a	7,375 ^a	4,800 ^a	6,800 ^a	5,875 ^a	3,475 ^a	4,675 ^a	5,325 ^a	6,650 ^a	6,625 ^a
	2	3,560 ^b	6,850 ^b	5,550 ^a	1,675 ^b	3,025 ^a	7,400 ^a	4,350 ^a	3,675 ^b	1,625 ^b	3,100 ^a	3,050 ^a	1,325 ^b	1,725 ^b	4,625 ^a	2,325 ^b	3,100 ^a
	3	4,385 ^b	7,275 ^{ab}	7,225 ^a	3,075 ^{ab}	5,175 ^a	7,350 ^a	4,300 ^a	4,300 ^a	5,375 ^a	4,800 ^{ab}	3,525 ^b	1,825 ^{ab}	1,350 ^b	4,250 ^a	2,525 ^b	3,575 ^a
Chocolate (aroma)	1	2,403 ^a	2,650 ^a	1,450 ^b	0,500 ^b	3,450 ^a	3,650 ^a	1,550 ^b	2,750 ^b	1,100 ^b	1,300 ^b	2,950 ^a	0,575 ^b	4,725 ^a	2,050 ^b	4,975 ^a	2,375 ^a
	2	5,933 ^b	5,925 ^b	6,875 ^a	6,025 ^a	6,375 ^a	7,050 ^a	4,575 ^a	7,075 ^a	2,300 ^{ab}	6,650 ^a	6,050 ^a	3,075 ^a	6,900 ^a	5,950 ^a	6,800 ^a	7,375 ^a
	3	5,690 ^a	6,600 ^a	8,225 ^a	6,800 ^a	5,975 ^a	6,425 ^{ab}	4,825 ^a	5,525 ^a	4,050 ^b	5,400 ^a	4,700 ^a	2,900 ^a	5,450 ^a	4,950 ^a	6,325 ^a	6,800 ^a
Ácido (aroma)	1	5,275 ^a	6,000 ^a	4,775 ^a	7,960 ^a	2,125 ^a	6,250 ^a	5,100 ^a	7,300 ^a	6,450 ^a	1,150 ^b	7,475 ^a	1,300 ^a	3,700 ^a	5,150 ^a	5,975 ^a	6,300 ^a
	2	2,500 ^b	7,125 ^a	0,800 ^b	1,625 ^b	1,350 ^b	3,275 ^b	4,650 ^a	2,275 ^b	1,725 ^b	1,200 ^b	3,725 ^b	0,600 ^b	1,400 ^b	1,825 ^b	4,825 ^a	0,900 ^b
	3	2,263 ^b	6,500 ^a	0,675 ^b	0,500 ^b	1,100 ^b	3,250 ^b	5,425 ^a	2,700 ^b	0,725 ^b	0,500 ^b	3,975 ^b	0,275 ^b	0,925 ^b	1,200 ^b	5,600 ^a	0,600 ^b
Torrado (aroma)	1	2,123 ^a	4,475 ^a	0,350 ^b	0,550 ^b	1,425 ^a	2,800 ^a	1,325 ^b	2,975 ^a	2,525 ^a	2,550 ^a	3,250 ^a	0,350 ^b	2,975 ^a	1,525 ^b	3,800 ^a	3,075 ^a
	2	3,930 ^b	4,500 ^a	3,975 ^a	3,400 ^a	1,550 ^b	5,900 ^a	4,600 ^a	5,800 ^a	2,275 ^{ab}	5,125 ^a	4,450 ^a	0,275 ^b	4,400 ^a	6,075 ^a	3,050 ^a	5,900 ^a
	3	4,027 ^a	5,850 ^a	4,475 ^a	4,875 ^a	2,450 ^b	5,025 ^a	4,700 ^a	5,200 ^a	0,150 ^b	3,700 ^a	5,025 ^a	0,250 ^b	4,125 ^a	5,000 ^a	3,800 ^a	5,750 ^a

Obs: Amostra 1 = cacau não torrado (apenas fermentado e seco), Amostra 2 = cacau torrado por 20 minutos; Amostra 3 = cacau torrado por 30 minutos.

Médias com a mesma letra não diferiram significativamente (p>0,05) entre si.

... Continuação do APÊNDICE III

Atributos	Amostra	Equipe	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆	P ₇	P ₈	P ₉	P ₁₀	P ₁₁	P ₁₂	P ₁₃	P ₁₄	P ₁₅
Chocolate (sabor)	1	2,356 ^a	2,800 ^a	2,675 ^a	2,425 ^a	1,675 ^a	3,875 ^a	1,825 ^{ab}	3,525 ^a	0,950 ^a	0,875 ^a	2,350 ^a	0,300 ^a	3,800 ^a	1,800 ^a	5,075 ^a	2,225 ^a
	2	4,808 ^a	4,875 ^a	2,925 ^a	4,950 ^a	5,500 ^a	6,200 ^a	2,675 ^{ab}	7,200 ^a	0,700 ^a	3,525 ^a	5,050 ^a	3,475 ^a	7,075 ^a	3,950 ^a	4,075 ^a	7,150 ^a
	3	4,793 ^a	5,700 ^a	4,700 ^a	6,250 ^a	2,925 ^a	6,125 ^a	6,125 ^a	7,325 ^a	1,200 ^a	3,800 ^a	4,025 ^{ab}	4,000 ^a	6,100 ^{ab}	5,025 ^a	4,575 ^a	6,700 ^a
Ácido (sabor)	1	4,573 ^a	6,750 ^a	3,575 ^a	4,100 ^a	2,700 ^a	4,250 ^a	4,975 ^a	6,625 ^a	5,950 ^a	0,400 ^a	7,275 ^a	0,775 ^a	4,500 ^a	4,450 ^a	5,250 ^a	7,025 ^a
	2	3,117 ^a	6,125 ^a	4,525 ^a	0,900 ^a	1,475 ^a	2,900 ^a	5,325 ^a	1,725 ^a	5,475 ^a	0,850 ^a	4,600 ^a	0,450 ^a	2,250 ^a	1,900 ^a	5,150 ^a	3,100 ^a
	3	2,775 ^a	6,400 ^a	1,925 ^a	0,325 ^a	2,800 ^a	2,500 ^a	2,500 ^a	1,750 ^a	1,750 ^a	4,500 ^a	3,425 ^a	0,275 ^a	2,525 ^a	0,775 ^a	5,500 ^a	3,200 ^a
Torrado (sabor)	1	2,855 ^a	3,800 ^a	0,400 ^a	0,975 ^a	4,300 ^a	3,700 ^a	1,700 ^a	3,225 ^a	0,500 ^a	2,675 ^a	2,825 ^a	1,550 ^a	5,900 ^a	1,000 ^a	5,525 ^a	1,750 ^a
	2	4,072 ^a	6,260 ^a	5,125 ^a	2,525 ^{ab}	2,925 ^a	5,300 ^a	3,275 ^{ab}	5,575 ^{ab}	0,400 ^a	5,150 ^a	3,800 ^{ab}	0,300 ^a	4,825 ^a	4,000 ^a	4,950 ^a	6,675 ^a
	3	4,465 ^a	6,500 ^a	4,500 ^a	4,600 ^a	3,375 ^a	4,600 ^a	3,800 ^a	6,200 ^a	0,350 ^a	4,400 ^a	5,350 ^a	0,975 ^a	5,900 ^a	5,075 ^a	4,875 ^a	6,675 ^a
Amargo (sabor)	1	5,300 ^a	6,175 ^a	1,450 ^a	7,050 ^a	7,450 ^a	5,300 ^a	5,525 ^a	4,850 ^a	6,675 ^a	4,375 ^a	5,575 ^a	2,850 ^a	4,400 ^a	4,850 ^a	5,400 ^a	5,975 ^a
	2	4,740 ^a	7,800 ^a	3,300 ^a	3,425 ^a	5,550 ^a	4,925 ^a	5,400 ^a	5,075 ^a	8,425 ^a	2,850 ^a	5,050 ^a	1,925 ^a	2,175 ^a	1,625 ^a	5,850 ^a	7,625 ^a
	3	4,592 ^a	7,025 ^a	0,950 ^a	4,975 ^a	6,525 ^a	5,450 ^a	6,225 ^a	5,800 ^a	5,825 ^a	3,350 ^a	6,750 ^a	1,975 ^a	3,200 ^{ab}	0,875 ^a	5,750 ^a	6,400 ^a
Adstringência (percepção bucal)	1	3,697 ^a	7,225 ^a	5,200 ^a	2,650 ^a	2,200 ^a	0,550 ^a	5,525 ^a	4,275 ^a	1,000 ^a	5,200 ^a	6,625 ^a	3,400 ^a	2,450 ^a	2,850 ^a	1,000 ^a	5,300 ^a
	2	2,892 ^a	5,525 ^a	2,575 ^a	2,475 ^a	1,875 ^a	0,450 ^a	5,975 ^a	2,900 ^a	1,400 ^a	4,825 ^a	5,300 ^a	1,225 ^a	1,375 ^a	0,975 ^a	1,850 ^a	1,800 ^a
	3	2,788 ^a	5,200 ^a	0,400 ^a	3,050 ^a	2,275 ^a	0,475 ^a	5,425 ^a	3,650 ^a	1,250 ^a	4,300 ^a	5,275 ^a	1,550 ^a	1,400 ^a	2,100 ^a	2,950 ^a	2,225 ^a

Obs: Amostra 1 = cacau não torrado (apenas fermentado e seco), Amostra 2 = cacau torrado por 20 minutos; Amostra 3 = cacau torrado por 30 minutos.

Médias com a mesma letra não diferiram significativamente (p>0,05) entre si.