

## Formação do sabor chocolate:

- 1) Na fazenda
- 2) Na indústria

Prof. Marta Mitsui Kushida



1

## Componentes do aroma do cacau.

Nº	Componentes	Exemplos
24	Hidrocarbonetos	Limoneno, β-pineno, α,m,p-xileno
15	Álcoois	Geraniol, linalol, feniletanol
12	Aldeídos	Hexanal, 2 e 3-metil-butanal, fenilacetaldeído
17	Cetonas	3-hexanona, metona, acetofenona
16	Ácidos	Acético, isovalérico, capróico, benzóico
34	Ésteres	Metil e etil fenilacetato, etil-ésteres
3	Fenóis	Guaiacol
11	Éteres e acetatos	Benzil-etil-éter
8	Componentes sulfurados	Dimetildissulfeto, benzotiazol
9	Furanos	álcool furfural
7	Pirróis	n-metil-2-pirrol-aldeído
22	Pirazinas	Mono, di e trimetilpirazina
3	Nitritos	Benzonitrito
181	Total	

2

## COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS SEMENTES DE CACAU

## COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMÊNDOAS DE CACAU

**Table 2.1** Bean composition of unfermented West African (Forastero) cocoa

Constituents	Dried beans (%)	Fat-free materials (%)
Cotyledon	86.60	—
Shell	9.63	—
Ureim	0.77	—
Fat	53.05	—
Water	3.65	—
Ash (total)	2.63	6.07
Nitrogen		
Total nitrogen	2.28	5.27
Protein nitrogen	1.50	3.46
Theobromine	1.71	3.95
Caffeine	0.085	0.196
Carbohydrates		
Glucose	0.30	0.69
Sucrose	1.58	3.86
Starch	6.10	14.09
Pectins	2.25	5.20
Fibre	2.09	4.83
Pentosans	1.27	2.93
Mucilage and gums	0.38	0.88
Polyphenols	7.54	17.43
Acids		
Acetic (free)	0.014	0.032
Oxalic	0.29	0.67

Sources: Rohan (1963) and Reineccius et al. (1972).  
(Afoakwa, 2010)

4

## Confere os aromas característicos de chocolate

**COTILEDONE**



2 tipos de células de estocagem

Células polifenólicas

Grande vacúolo com polifenóis e alcalóides (cafeína, teobromina e teofilina)

Células lipo-protéticas

Múltiplos vacúolos pequenos com proteínas, lipídeos e amido

<http://cacauchocolatee.blogspot.com/2009/09/quebecando-o-cotidone-da-semente-do.html>

5

## ESTUDOS...

- Sementes de cacau não fermentadas contém:
  - Reineccius et al, 1972
    - 15,8mg/g sacarose; traços de frutose, sorbose, manitol e inositol.
  - Berbert, 1979
    - 24,8mg/g sacarose (=90% açúcares totais);
    - Açúcares redutores (glucose e frutose) = 6%
    - Outros (incluindo manitol e inositol)

6

## POLIFENÓIS

7

### Polifenóis = responsáveis pelas características de aroma das sementes

- Do total de polifenóis:
  - 1) catequinas ou Flavan-3-ols = ~37%
  - 2) Antocianinas = ~4%
  - 3) Proantocianidinas = ~58%
- Forastero = polifenóis lipo-solúveis = 15 - 20%
- Após boa fermentação = ~5%
- Fermentação deficiente =  $\geq 10\%$

8

### CARACTERÍSTICAS:

- Altas concentrações de polifenóis = chocolate adstringente
- Alcalóides = amargor
- Reação de polifenóis com açúcares e aminoácidos = contribuem para o aroma e sabor das amêndoas de cacau.
- POLIFENOLOXIDASE = escurecimento enzimático = cor marron característica de amêndoas bem fermentadas.

9

### EFETO DE PROTEÍNAS E AÇÚCARES NA FORMAÇÃO DOS PRECURSORES DE SABOR E AROMA

10

### PROTEÍNAS (Globulinas e albuminas)

- Voight et al (1994) = mostraram in vitro geração de aroma específico de chocolate por atividade de **aspartico endoprotease** e **carboxipeptidase** sobre globulina.
- Formação dos precursores = degradação das proteínas para peptídeos e aminoácidos livres.

11

### Proteínas x Precursores

- Correlação entre acúmulo de aminoácidos livres e geração precursores de aroma específicos (Kirchhoff et al, 1989).
  - pH ~3,8 (ótimo para aspartico endoprotease)
    - = produção de mais oligopeptídeos hidrofóbicos e menos aminoácidos livres.
  - pH ~5,8 (ótimo para serina hexopeptidase)
    - = produção de mais oligopeptídeos hidrofílicos e aminoácidos hidrofóbicos

12

### Proteínas e açúcares x Precursores

- Proteínas de baixa massa molecular + açúcares redutores –
- contribuem para Reação de Maillard, que produzem aroma e sabor durante a TORRA.

13

### EFEITO DO GENÓTIPO

14



15



16



17



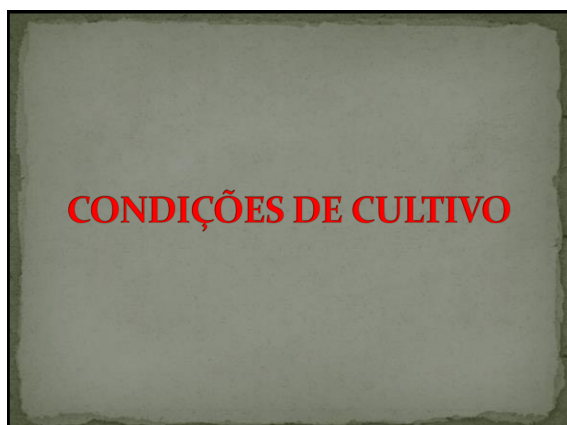
18



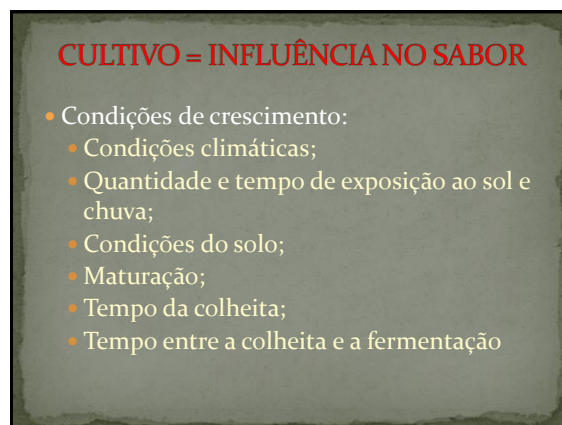
19



20



21



22

**Efeitos da origem, variedade do cacau e tempo de fermentação sobre o sabor e aroma**

Origin	Cocoa type	Duration (days)	Special flavour character
Ecuador	Nacional (Arriba)	Short 2	Aromatic, floral, spicy, green
Ecuador	Criollo (CCNS 1)	2	Acidic, harsh, low cocoa
Sri Lanka	Trinitario	1.5	Floral, fruity, acidic
Venezuela	Trinitario	2	Low cocoa, acidic
Venezuela	Criollo	2	Fruity, nutty
Zanzibar	Criollo	Medium 6	Floral, fruity
Venezuela	Forastero	5	Fruity, raisin, caramel
Ghana	Forastero	5	Strong basic cocoa, fruity notes
Malaysia	Forastero/Trinitario	6	Acidic, phenolic
Trinidad	Trinitario	Long 7-8	Winy, raisin, molasses
Grenada	Trinitario	8-10	Acidic, fruity, molasses
Congo	Criollo/Forastero	7-10	Acidic, strong cocoa
Papua New Guinea	Trinitario	7-8	Fruity, acidic

Source: Afoakwa et al. (2008a).

23

**Composição química da polpa antes e após fermentação por 5 a 7 dias**

	Pulp Composition	
	Before fermentation	After fermentation
Sucrose	12%	0%
Citric acid	1-3%	0.5%
Pectin	1-1.5%	
pH	3.7	6.5
Ethyl alcohol		0.5%
Acetic acid		1.6%

24

## 1) NA INDÚSTRIA: Desenvolvimento de sabor e aroma durante o processo

25

## Etapas importantes para o desenvolvimento de sabor no processo

TORRA →



← CONCHAGEM

26

## TORRA

- Passo essencial para o posterior desenvolvimento de sabor e aroma a partir dos precursores formados na Fermentação e secagem.
- Antes: amêndoas são ácidas, amargas, adstringentes e com notas de nozes

27

## Tempo x Temperatura

- Período pode variar de 5 a 120 minutos em uma faixa de 120 – 150 °C.

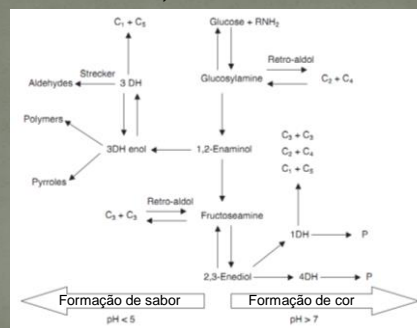
28

## O que ocorre na Torra?

- Diminuição da acidez = redução da concentração de ácidos voláteis (ex. ácido acético)
  - Os não voláteis não sofrem redução (ex. ácidos oxálico, cítrico, tartárico, succínico e láctico)
- Reação de Maillard
  - Aminoácidos livres + peptídeos + açúcares redutores.
    - Leucina + glucose = aroma de chocolate doce;
    - Treonina e glutamina + glucose (T = 100 °C) = notas de chocolate;
    - Valina + glucose (T = T = 180 °C) = nota de chocolate "penetrante"
  - Formação de produtos de degradação de aminoácidos (ex. aldeídos formados tem papel importante no balanceamento do sabor e aroma)

29

## Modelo de reação de Maillard



30

## CONCHAGEM

- Essencial para o desenvolvimento do aroma e sabor delicados e textura adequada.

31

## O que ocorre?

- Remoção de ácidos e fenóis voláteis residual
  - Reduz a acidez e adstringência.
- Redução da umidade.
- Alterações nos cristais de açúcares e na viscosidade.
- Alteração de cor devido a emulsificação.
- Oxidação de taninos.
- OXIDAÇÕES levam a:
  - Modificação precursores desenvolvidos na fermentação e torra = levando a um sabor final de "cozido".
  - Elimina a adstringência e notas ácidas.
- Polifenóis, por oxidação e ação de enzimas, formam complexos com aminoácidos, peptídeos e proteínas.

32

## Exemplos de compostos identificados

33

Chocolate ao leite.

No.	Compound	RI		Odour description
		FFAP	SE-54	
<b>A. Neutral/basic fractions</b>				
1	2-Methylbutanoic acid <sup>#</sup>	920	651	Milky
2	2,3-Butanedione (diacetyl) <sup>#</sup>	984	592	Buttery
3	Hexanoic acid <sup>#</sup>	1083	601	Green
4	1-Hexen-3-one <sup>#</sup>	1101	775	Unseed oillike
5	Unknown <sup>#</sup>	1195	—	Caramellike
6	1,2,4-Hexanone <sup>#</sup>	1245	899	Sweet, Starchylike
7	5-Methyl(2-Ethylhepten-4-one) <sup>#</sup>	1287	972	Peanutlike
8	1,2-Cyclohexanone <sup>#</sup>	1304	980	Aliphaticlike
9	Dimethyl triethylphosphide <sup>#</sup>	1384	968	Sulphurous
10	Nonanoic acid <sup>#</sup>	1400	1093	Soapy
11	Trimethylpyrazine <sup>#</sup>	1409	1000	Earthy
12	Unknown <sup>#</sup>	1422	—	Fruity, waxy
13	2-Methoxy-3-isopropylpyrazine <sup>#</sup>	1428	1097	Earthy, beany
14	(E)-2-Octenal <sup>#</sup>	1433	1040	Fatty, waxy
16	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine <sup>#</sup>	1445	1079	Milky, earthy
17	Unknown <sup>#</sup>	1454	—	Starchy
18	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine <sup>#</sup>	1461	1083	Potato chip-like
20	2,3-Dimethyl-5-methylpyrazine <sup>#</sup>	1490	1158	Potato chip-like
21	(Z)-2-Nonenal <sup>#</sup>	1513	1148	Green, fatty
23	(E)-2-Nonenal <sup>#</sup>	1528	1161	Green, fatty
24	(E)-2,4-Nonadienal <sup>#</sup>	1579	1154	Citruslike
25	(Z)-2-Decenal <sup>#</sup>	1601	1250	Tallowy
27	(E)-2-Decenal <sup>#</sup>	1647	1262	Fatty, green
28	Phenylacetaldehyde <sup>#</sup>	1652	1047	Sweet, honeylike
30	2-Methyl-3-methylidihydrofuran <sup>#</sup>	1667	1170	Cooked meallike
33	(E)-2,4-Nonadienal <sup>#</sup>	1703	1215	Fatty, waxy
35	Ethyl phenylacetate <sup>#</sup>	1724	—	Sweet, waxy
34	(E)-2,4-Decadienal <sup>#</sup>	1812	1318	Fatty, waxy
35	Phenyl ethyl acetate <sup>#</sup>	1821	1244	Fruity, sweet
37	2-Phenylthiazole <sup>#</sup>	1915	1118	Sweet, yeastlike
40	Ribactenolactone (99%) <sup>#</sup>	2009	1261	Sweet, coconutlike
42	Ry-nonolactone (90%) <sup>#</sup>	2038	1653	Sweet, coconutlike
43	Ethyl cinnamate <sup>#</sup>	2125	1469	Sweet, cinnamon-like
44	(Z)-Decalactone <sup>#</sup>	2155	1470	Sweet, peachlike
46	R-δ-Decalactone (84%) <sup>#</sup>	2208	1459	Sweet, peachlike
47	R-δ-Decalactone (99%) <sup>#</sup>	2241	1477	Sweet, peachlike
49	3-Methylindol (skatole) <sup>#</sup>	2494	1388	Meatlike

34

Chocolate ao leite.

No.	Compound	RI		Odour description
		FFAP	SE-54	
<b>B. Acidic fractions</b>				
15	Acetic acid <sup>#</sup>	1439	600	Sour
19	Unknown <sup>#</sup>	1478	—	Waxy
22	Unknown <sup>#</sup>	1522	—	Green
26	Butanoic acid <sup>#</sup>	1610	821	Buttery, rancid
29	2, and 3-methylbutanoic acid <sup>#</sup>	1652	873	Sweetly
32	Pentanoic acid <sup>#</sup>	1721	911	Sweetly, pungent
36	Hexanoic acid <sup>#</sup>	1829	1019	Sweetly, pungent
38	Unknown <sup>#</sup>	1936	—	Sour
39	3-Hydroxy-2-methylpyron-4-one (maltol) <sup>#</sup>	1941	1111	Caramellike
41	4-Hydroxy-2,3-dimethyl(2H)-furanone (Furaneol) <sup>#</sup>	2022	1070	Caramellike
45	3-Hydroxy-4,5-dimethyl(2,5H)-furanone (Isotropon) <sup>#</sup>	2182	1110	Seasoning-like, spicy
48	2-Hydroxy-3-ethyl-5-methyl(2,5H)-furanone (Alheconol) <sup>#</sup>	2250	1198	Seasoning-like, spicy
50	Phenylacetic acid <sup>#</sup>	2254	1262	Sweet, flowery
51	3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyde (vanillin) <sup>#</sup>	2377	1406	Vanillinlike

Compound identified in milk chocolate: <sup>#</sup>Boley et al. (1942); <sup>#</sup>Wady (1958); <sup>#</sup>Holzer (1949); <sup>#</sup>Van Praag et al. (1968); <sup>#</sup>Morison et al. (1967); <sup>#</sup>Rizz (1967); <sup>#</sup>Pruthi et al. (1973); <sup>#</sup>Dinich et al. (1964); <sup>#</sup>Flament et al. (1967); <sup>#</sup>Zagleder and Bostick (1981); <sup>#</sup>Barbidge and Dowe (1973); <sup>#</sup>David et al. (1964); <sup>#</sup>Geigley (1991); <sup>#</sup>Quenne and Roberts (1963); <sup>#</sup>Zagleder and Seaman (1988); <sup>#</sup>Schwemmer and Schibele (1997); <sup>#</sup>FAO and ILSA are names of specific capillary columns used by gas chromatograms. RI, retention index.

35

Chocolate amargo.

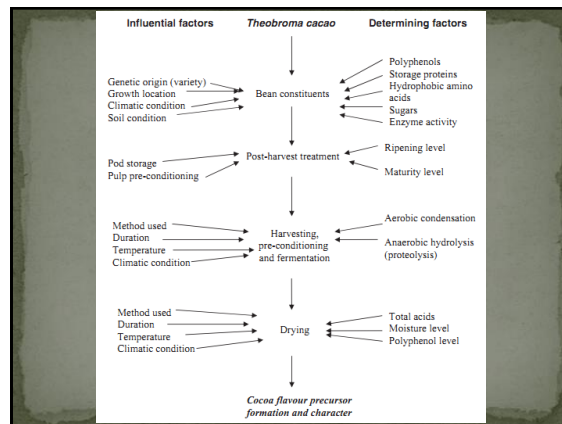
No.	Compound	RI <sup>#</sup>	Odour description
<b>Alcohol</b>			
1	2-Heptanol <sup>#</sup>	757	
2	2-Nonanol <sup>#</sup>	879	
3	2-Undecanol <sup>#</sup>	1013	
4	3,7-Dimethyl-2-octanol-3-ol (isoamyl alcohol) <sup>#</sup>	1046	Flowery
5	2-Phenylthiazole <sup>#</sup>	1090	
<b>Aldehydes</b>			
6	2-Methylpentanal (isobutyl) <sup>#</sup>	556	Chocolate
7	3-Methylbutanal <sup>#</sup>	633	Chocolate
8	2-Methylhexanal <sup>#</sup>	643	Chocolate
9	3-Methyl-2-butenal <sup>#</sup>	764	
10	3-Methyl-2-pentenal (methylal) <sup>#</sup>	864	Potato
11	Hexanal <sup>#</sup>	877	
12	Benzoaldehyde <sup>#</sup>	935	
13	Phenylacetaldehyde <sup>#</sup>	1013	Flowery, honey
14	Nonanal <sup>#</sup>	1082	
15	2-Phenyl-3-butenal <sup>#</sup>	1242	Cocoa, sweet, roasted, nut
16	2-Phenyl-2-methyl-3-butenal <sup>#</sup>	1485	
<b>Enols</b>			
17	Ethyl benzoylformate <sup>#</sup>	1039	
18	Ethyl benzoylformate <sup>#</sup>	1156	
19	Ethyl acetone <sup>#</sup>	1223	
20	2-Phenylthiazole <sup>#</sup>	1293	
<b>Ketone</b>			
21	Dihydro-2-methyl-3(2H)-furanone <sup>#</sup>	761	
22	Furoctenolactone (furoctone) <sup>#</sup>	805	
23	Furfuryl alcohol (furfural) <sup>#</sup>	827	
24	2-(2-Ethylthiazole)acetone <sup>#</sup>	884	
25	5-Methyl-2-furoctenolactone <sup>#</sup>	931	
26	5-Ethyl-2-furoctenolactone <sup>#</sup>	1079	
27	Isomethylal (methyl acetate) <sup>#</sup>	1208	Cocoa, green, nut
28	2-Phenylacetone <sup>#</sup>	1267	
<b>Hydrocarbons</b>			
29	Methylbenzene (toluene) <sup>#</sup>	767	
<b>Ketone</b>			
29	2,3-Dimethyl-2-butanone <sup>#</sup>	578	Buttery
30	2-Heptanone <sup>#</sup>	848	

36

Entre vários outros...

## Resumindo ...

37



38

## Referências complementares

- AFOAKWA, E. *Chocolate Science and Technology*. Blackwell Publishing, 2010.
- CUNHA, J.; SERÓDIO, R. S. Tecnologia Disponível para o Beneficiamento e armazenamento do cacau. Ilhéus: CEPLAC/CEPEC. Boletim Técnico n. 172. 45 p. 1991.
- GARCIA, I. J. S.; MORAES, F. J. C.; ALMEIDA, D. C.; DIAS, I. C. Beneficiamento, Armazenamento e Padronização do cacau (cap. IX). CEPLAC, 1985.
- LEVANON, Y.; ROSSETINI, S. M. O. Cacau. In: AQUARONE et al. *Biotechnologia Industrial: biotecnologia na produção de alimentos*. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. p. 387-420. (Volume 4). Cap.12.
- MORORÓ, R. C. Industrialização de cacau e seus derivados. Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira (CEPLAC), Centro de Pesquisa do Cacau (CEPEC). Palestra proferida, 2008.

39