



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA-UESB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
E CIÊNCIA DE ALIMENTOS



Área de Concentração: Ciência de Alimentos

COMPOSIÇÃO E FUNCIONALIDADE DA CASCA DA AMÊNDOA DE CACAU E SUA
APLICAÇÃO NA FABRICAÇÃO DE LICOR E BOLO

Autora: Fabíola Nogueira Soares Souza

Orientadora: Prof^a. DSc. Cristiane Patrícia de Oliveira

Itapetinga – BA
Fevereiro de 2018

FABÍOLA NOGUEIRA SOARES SOUZA

**COMPOSIÇÃO E FUNCIONALIDADE DA CASCA DA AMÊNDOA DE CACAU E SUA
APLICAÇÃO NA FABRICAÇÃO DE LICOR E BOLO**

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

Orientadora: Prof^a. *DSc.* Cristiane Patrícia de Oliveira

Co-orientador: Prof^a. *DSc.* Silmara de Almeida Carvalho

Prof. *DSc.* João de Deus Souza Carneiro

Itapetinga – BA

Fevereiro de 2017

633.74 Souza, Fabíola Nogueira Soares
S715c Composição e funcionalidade da casca da amêndoa de cacau e sua aplicação
na fabricação de licor e bolo. / Fabíola Nogueira Soares Souza. - Itapetinga: UESB,
2018.
73p.

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Sob a orientação da Profª. D.Sc. Cristiane Patrícia de Oliveira e coorientação da Profª. D.Sc. Silmara de Almeida Carvalho e Prof. D.Sc. João de Deus Souza Carneiro.

1. Cacau - Indústria de alimentos. 2. Resíduo agroindustrial. 3. Casca da amêndoa de cacau - Antioxidante. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos. II. Oliveira, Cristiane Patrícia de. III. Carvalho, Silmara de Almeida. IV. Carneiro, João de Deus Souza. V. Título.

CDD(21): **633.74**

Catálogo na fonte:

Adalice Gustavo da Silva – CRB/5-535

Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemático para Desdobramento por Assunto:

1. Cacau - Indústria de alimentos
2. Resíduo agroindustrial
3. Casca da amêndoa de cacau - Antioxidante



Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Recredenciada pelo decreto estadual nº 16.825 de 04.07.2016
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos
PPG-ECAL / UESB



Áreas de Concentração: Engenharia de Alimentos
Ciência de Alimentos

DECLARAÇÃO DE APROVAÇÃO

Título: COMPOSIÇÃO E FUNCIONALIDADE DA CASCA DA AMÊNDOA DO CACAU E SUA APLICAÇÃO NA FABRICAÇÃO DE LICOR E BOLO.

Autor (a): FABIOLA NOGUEIRA SOARES SOUZA

Orientador (a): Prof.^a Dr.^a Cristiane Patrícia de Oliveira

Coorientador (a): Prof.^a Dr.^a Silmara Almeida de Carvalho

Prof. Dr. João de Deus Souza Carneiro

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de **MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DE ALIMENTOS**, pela Banca Examinadora.


Prof.^a Dr.^a Cristiane Patrícia de Oliveira (UESB)


Prof.º Dr.^a Andrea Gomes da Silva (UESB)


Prof. Dr. Raúl René Meléndez Valle (CEPLAC/UESC)

Itapetinga-BA, 23 de fevereiro de 2018.

Dedico à Deus, aos meus pais Everaldo e Dirce, às minhas irmãs Jamille e Fabrícia pelo amor, carinho e apoio em todos os momentos dessa caminhada!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar sempre comigo, guiando e iluminando meu caminho.

Aos meus pais, Dirce e Everaldo por todo amor, dedicação, apoio, motivação e confiança depositada sobre mim. Todas as minhas vitórias são dedicadas a vocês. Às minhas irmãs, Jamille e Fabrícia pelo companheirismo, amizade e incentivo a conseguir conquistar meus objetivos. Amo vocês!

Aos meus familiares pelas orações e por torcerem sempre pelo meu sucesso!

À professora e orientadora Cristiane Patrícia de Oliveira a quem devo agradecer pela prontidão dispensada nos momentos de tirar dúvidas e paciência que teve comigo durante o período em que me acompanhou e que estivemos juntas realizando este trabalho, e principalmente pela motivação e engajamento que sempre demonstrou. Aos coorientadores deste trabalho, João de Deus de Souza Carneiro e Silmara Almeida Carvalho, pela atenção e disponibilidade em ajudar, e também por seus conhecimentos transmitidos.

Aos professores da banca, Andréa Gomes da Silva e Raúl René Meléndez Valle por terem aceitado o convite e pelas sugestões.

À Leonardo Milani, pela amizade e pela disposição de sempre me ajudar.

À Thainanne, Michelle e Arly, pessoas tão especiais que me acompanharam nesta trajetória, me apoiando e incentivando. Muito obrigada pela amizade e carinho!

Às minhas amigas do Mestrado, Polly, Acsa e Dani, por compartilharem comigo as alegrias e angústias, pela ajuda nos estudos e pelas risadas que tornavam tudo mais fácil.

Aos colegas Marcel, Cleia e Érica, e à professora Simone Sá Gualberto do Laboratório de Pesquisa de Produtos Naturais (LAPRON) por toda ajuda, disponibilidade e ensinamentos.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciências dos Alimentos, pela acolhida e por disponibilizar a sua infraestrutura na realização deste trabalho. Em especial, ao Professor João de Deus Souza Carneiro, por ter conduzido minha coorientação, pela confiança e pelos ensinamentos. E aos amigos do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Produtos (DNP), pelo apoio, pela convivência e boa vontade em auxiliar e ensinar.

Aos amigos do Grupo de Embalagens de Alimentos (GEA) por contribuírem e auxiliarem na realização deste trabalho.

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos pela possibilidade de realização deste curso.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pela bolsa concedida.

Enfim, a todos os que contribuíram para a concretização deste trabalho, muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE ANEXOS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
I – REFERENCIAL TEÓRICO	1
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1. Resíduos agroindustriais	2
2.2. Processamento do cacau.....	2
2.2.1. Aproveitamento da casca da amêndoa de cacau	4
2.3. Licor	5
2.4. Massas panificáveis.....	8
2.4.1. Testes para avaliação das características dos bolos	10
2.4.1.1. Dominância Temporal das Sensações (TDS).....	10
2.5 Métodos para avaliação da capacidade antioxidante	11
Referências	13
II – OBJETIVOS.....	19
1. Objetivo geral.....	19
2. Objetivos específicos	19
III - CAPÍTULO I - Desenvolvimento de licor a partir da casca da amêndoa de cacau: caracterização química, potencial antioxidante e análise sensorial	20
RESUMO	20
ABSTRACT.....	20
INTRODUÇÃO	20
MATERIAL E MÉTODOS	21
RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
CONCLUSÃO	30
REFERÊNCIAS.....	30
IV - CAPÍTULO II – Características antioxidantes, tecnológicas e sensoriais do bolo de chocolate preparado com casca da amêndoa de cacau em pó como substituinte da farinha de trigo	33
RESUMO	33
ABSTRACT.....	33
1. INTRODUÇÃO	33
2. MATERIAL E MÉTODOS	35

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4. CONCLUSÃO	54
REFERÊNCIAS.....	54
V - CONSIDERAÇÕES FINAIS	58
VI - ANEXOS.....	59

LISTA DE FIGURAS

REFERENCIAL TEÓRICO

Figura 1 - Processos de transformação das sementes de cacau em produtos semiacabados.....4

CAPÍTULO I - Desenvolvimento de licor a partir da casca da amêndoa de cacau: caracterização química, potencial antioxidante e análise sensorial

Figura I- Estudo da Cinética de Extração.....26

Figura II – Percentual de julgadores que deram notas acima de 7,0 para cada atributo.....29

CAPÍTULO II – Características antioxidantes, tecnológicas e sensoriais do bolo de chocolate preparado com casca da amêndoa de cacau em pó como substituição da farinha de trigo

Figura 1 - Representação tridimensional do bolo.....41

Figura 2 - Resultados da análise de TDS para os bolos com diferentes concentrações de casca da amêndoa de cacau em pó.....51

Figura 3 - Mapas de preferência interno para as cinco formulações de bolo em relação aos atributos sensoriais avaliados.....53

LISTA DE TABELAS**CAPÍTULO I - Desenvolvimento de licor a partir da casca da amêndoa de cacau: caracterização química, potencial antioxidante e análise sensorial**

Tabela 1 - Capacidade antioxidante do extrato alcoólico e do licor da casca da amêndoa de cacau.....27

Tabela 2 - Resultados das análises físico-químicas do licor.....28

CAPÍTULO II – Características antioxidantes, tecnológicas e sensoriais do bolo de chocolate preparado com casca da amêndoa de cacau em pó como substituição da farinha de trigo

Tabela 1 - Composição química da casca da amêndoa de cacau em pó.....44

Tabela 2 - Perfil de ácidos graxos da casca da amêndoa de cacau em pó.....45

Tabela 3 - Capacidade antioxidante da casca da amêndoa de cacau em pó.....46

Tabela 4 - Propriedades tecnológicas do bolo.....47

Tabela 5 - Perfil antioxidante do bolo.....50

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1 - Ficha do Teste de Aceitação de Licor	59
Anexo 2 - Ficha do Teste de Aceitação do Bolo de Chocolate.....	60

RESUMO

SOUZA, F. N. S. **Composição e funcionalidade da casca da amêndoa de cacau e sua aplicação na fabricação de licor e bolo.** Itapetinga – BA: UESB, 2018. 73p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração em Ciência de Alimentos).*

A casca do cacau é um resíduo da indústria cacaeira e seu uso como ingrediente na indústria de alimentos mostra-se como uma alternativa viável e interessante. Diante disto, são apresentados nesta dissertação dois estudos utilizando a casca da amêndoa de cacau como matéria prima para desenvolvimento de produtos na área de alimentos. No primeiro estudo (Capítulo 1) foi desenvolvido um licor utilizando extrato obtido pela maceração da casca da amêndoa de cacau com álcool de cereais. O tempo de extração de 12 dias foi determinado tendo como base um estudo de cinética de extração considerando obter um licor com características antioxidantes. O licor foi avaliado quanto aos parâmetros físico-químicos (pH, sólidos solúveis totais, acidez titulável, teor alcóolico e densidade) e testes sensoriais de aceitação e intenção de compra. Os resultados mostraram que o teor alcóolico e a quantidade de açúcares estão de acordo com os parâmetros de identidade e qualidade de licores, as demais características físico-químicas avaliadas conferiram ao licor características sensoriais e de composição desejáveis. Os resultados da análise sensorial reforçaram que o licor da casca da amêndoa de cacau obteve bons índices de aceitação sensorial. No segundo estudo (Capítulo 2) desenvolveu-se bolo de chocolate a base de casca da amêndoa de cacau em pó. Foram elaboradas cinco formulações com diferentes percentuais de substituição da farinha de trigo por casca da amêndoa de cacau em pó, 25%, 50%, 75%, 100% e 0% (controle). As características dos bolos obtidos foram avaliadas por análises tecnológicas (cor, firmeza, perfil de textura e volume) e testes sensoriais de aceitação e Dominância Temporal das Sensações (TDS). Os resultados foram influenciados pelas diferentes concentrações da casca da amêndoa de cacau em pó, quando comparadas ao controle. Além disto, a casca da amêndoa de cacau em pó, bem como o extrato alcóolico, o licor e os bolos foram avaliados quanto as suas características antioxidantes pelos métodos de 2,2-difenil-1-picrilidrazilo (DPPH), poder antioxidante de redução férrica (FRAP), sistema β -caroteno/ácido linoleico, conteúdo fenólico total, teor de cafeína e teobromina, antocianinas e taninos. Observou-se capacidade antioxidante para a casca da amêndoa de cacau e para os produtos aqui desenvolvidos, provavelmente por terem na sua composição compostos com propriedades antioxidantes, dentre os quais compostos fenólicos, teobromina, cafeína, antocianinas e taninos. A casca da amêndoa de cacau mostra-se como uma alternativa de ingrediente a ser utilizada de forma promissora na indústria de alimentos.

Palavras-chave: *Theobroma cacao*, resíduo agroindustrial, Polifenóis, antioxidante.

*Orientadora: Cristiane Patrícia de Oliveira, DSc. UESB e Coorientador: Silmara Carvalho, DSc. UESB e João de Deus, DSc. UFLA.

ABSTRACT

SOUZA, F. N. S. **Composition and functionality of the cocoa seed shell and its application in the manufacture of liquor and cake.** Itapetinga - BA: UESB, 2018. 73p. Dissertation (Master in Engineering and Food Science, Area of Concentration in Food Science).*

Cocoa seed shell is a residue from the cocoa industry and its use as an ingredient in the food industry proves to be a viable and interesting alternative. Faced with this, two studies are described in this dissertation, using the cocoa seed shell as raw material for product development in the food area. In the first study (Chapter 1) a liquor was developed using extract obtained by maceration of the cocoa seed shell with cereal alcohol. The extraction time of 12 days was determined based on an extraction kinetics study considering obtaining liquor with antioxidant characteristics. The liquor was evaluated for physical and chemical parameters (pH, total soluble solids, titratable acidity, alcohol content and density) and sensorial acceptance and purchase intention tests. The results showed that the alcoholic content and the quantity of sugars are according to the parameter of identification and quality of liqueurs, the other physical and chemical characteristics evaluated gave the liquor desirable sensorial and composition characteristics. The results of the sensorial analysis revalue that the liquor of the seed shell of the cocoa obtains good indices of sensorial acceptance. In the second study (Chapter 2) chocolate cake was developed a base of seed shell cocoa powder. Five formulations with different percentage of substitution of wheat flour by seed shell cocoa powder were prepared, 25%, 50%, 75%, 100% and 0% (control). The characteristics of the cakes obtained were evaluated by technological analysis and sensations of acceptance and Temporal Dominance of Sensations (TDS). The results were influenced by different concentrations of the seed shell cocoa powder, when compared to the control. In addition, seed shell cocoa powder, as well as the alcoholic extract, the liquor and the cakes were evaluated for antioxidant characteristics by the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) methods, antioxidant reducing power of (FRAP), β -carotene/linoleic acid system, total phenolic content, caffeine and theobromine content, anthocyanins and tannins. An antioxidant capacity was observed for the seed shell cocoa powder and the products developed here, probably because they have antioxidant compounds, among them phenolic compounds, theobromine, caffeine, anthocyanins and tannins can be treated. Seed shell cocoa powder shows itself as an alternative ingredient to be used promisingly in the food industry.

Key words: Theobroma cacao, Polyphenols, Food products.

*Advisor: Cristiane Patrícia de Oliveira, *DSc.* UESB and Co-Advisor: Silmara Carvalho, *DSc.* UESB and João de Deus, *DSc.* UFLA.

I – REFERENCIAL TEÓRICO

1. INTRODUÇÃO

Atrair o uso de resíduos agroindustriais ao oferecimento de novas opções alimentícias, além de ser uma opção ambientalmente adequada é uma forma de buscar soluções ao desafio da indústria de alimentos de oferecer opções saudáveis aos consumidores. Esses resíduos podem ser utilizados para a obtenção de produtos ou subprodutos com composição nutricional diferenciada e também com características funcionais desejadas pelos consumidores atuais.

O Brasil é considerado um dos principais países produtores de cacau do mundo sendo gerada uma grande quantidade de resíduos vegetais na sua cadeia produtiva. Geralmente estes resíduos são subaproveitados e destinados para produção de biofertilizantes, biogás, briquetes e enzimas microbianas. Desafortunadamente, existem poucos relatos da destinação destes resíduos para fabricação de produtos alimentícios.

A casca do cacau (tegumento) é um subproduto da indústria do cacau, que é extraído do grão de cacau durante o processamento, após a etapa de torrefação. Estudos apontam que este subproduto do cacau apresenta características nutricionais e funcionais interessantes devido à presença de uma variedade de biocompostos, tais como, compostos fenólicos, fibras dietéticas, teobromina e um perfil lipídico semelhante ao da manteiga de cacau, além de sua cor e sabor de chocolate. Estas características podem ser aproveitadas para seu uso como ingredientes na área de alimentos.

Licores e bolos são produtos de duas áreas distintas da indústria de alimentos sendo que ambos têm grande aceitação e são bastante consumidos. Estes alimentos são preparados com ingredientes diversificados que podem ser substituídos pela casca da amêndoa de cacau. Além disto, a capacidade antioxidante da casca da amêndoa de cacau pode conferir características nutricionais e funcionais interessantes a esses produtos.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo utilizar a casca da amêndoa de cacau para o desenvolvimento de produtos para a indústria de alimentos, sendo estes licor e bolo de chocolate, bem como avaliar a capacidade antioxidante da casca da amêndoa de cacau e dos produtos elaborados.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Resíduos agroindustriais

A indústria de alimentos processa ao longo de sua cadeia uma grande quantidade de matéria-prima; as partes que não são utilizadas para o processamento do produto final são conhecidas como resíduos agroindustriais (EVANGELISTA, 1998). Nas agroindústrias processadoras de frutas, por exemplo, os principais resíduos gerados das frutas são: casca, caroço ou sementes e bagaço (MENDES, 2013). Esses resíduos podem ser utilizados para a obtenção de produtos ou subprodutos, sobretudo por possuírem em sua composição vitaminas, minerais, fibras e compostos antioxidantes importantes para as funções fisiológicas, além do seu baixo custo, minimizando o desperdício de alimentos e gerando uma nova fonte alimentar (SOUSA et al., 2011; MARQUES, 2013).

A utilização dos resíduos agroindustriais para obtenção de novos produtos alimentícios é uma alternativa viável e de baixo custo de produção, que agrega valor nutricional ao alimento, além de contribuir positivamente com a diminuição da contaminação ambiental por resíduos industriais. Dentre as opções de produtos a serem desenvolvidos com o uso de resíduos das frutas estão doces, geleias, farinhas, fermentados, licores, produtos de panificação e outros (MIGUEL et al., 2008; ALMEIDA et al., 2012; MENDES, 2013; ALVARENGA, 2014).

Alguns trabalhos têm sido realizados também com o intuito de avaliar a capacidade antioxidante de resíduos agroindustriais e de seus produtos (BARROS et al., 2016; MARTÍNEZ et al., 2012). Os estudos com o desenvolvimento de novos produtos à base dos resíduos das agroindústrias de frutas mostram a viabilidade quanto ao emprego dos mesmos para a obtenção de vários tipos de derivados que apresentam composição adequada de nutrientes e qualidade sensorial satisfatória. Mostram também que estes resíduos podem ser uma alternativa para o desenvolvimento de novos produtos com propriedades antioxidantes, além de ser uma alternativa viável e de baixo custo.

2.2. Processamento do cacau

A semente do cacaueiro (*Theobroma cacao* L.), principal matéria-prima para a fabricação de chocolate, pertence à família de Malvaceae, gênero *Theobroma* (JAHURUL et al., 2013). A polpa contém aproximadamente de 9 a 13% w/w de açúcares fermentáveis (LIMA et al., 2011), tais como glicose, frutose e sacarose (LEFEBER et al., 2010), e elevada acidez devido à presença de diversos ácidos orgânicos, principalmente ácido cítrico (GUEHI et al., 2010). Apresenta também polifenóis como, catequinas, antocianinas e procianidinas, sendo que a epicatequina é o composto encontrado em maiores

quantidades nos grãos de cacau, representando cerca de 35% do teor fenólico total (WOLLGAST e ANKLAM, 2000; ORACZ et al., 2015).

A ingestão de cacau e subprodutos do cacau proporcionam benefícios a saúde devido à presença de polifenóis e metilxantinas. Estes compostos representam cerca de 3,2% da composição desengordurada do chocolate sem açúcar (BELSCAK et al., 2009). As principais metilxantinas do cacau são teobromina (3,7% numa base livre de gordura) e cafeína (cerca de 0,2%). Estas substâncias têm sido com alguns efeitos fisiológicos sobre vários sistemas do corpo, incluindo o sistema nervoso central, gastrointestinal, respiratório e sistemas renais (LI e BETA., 2011).

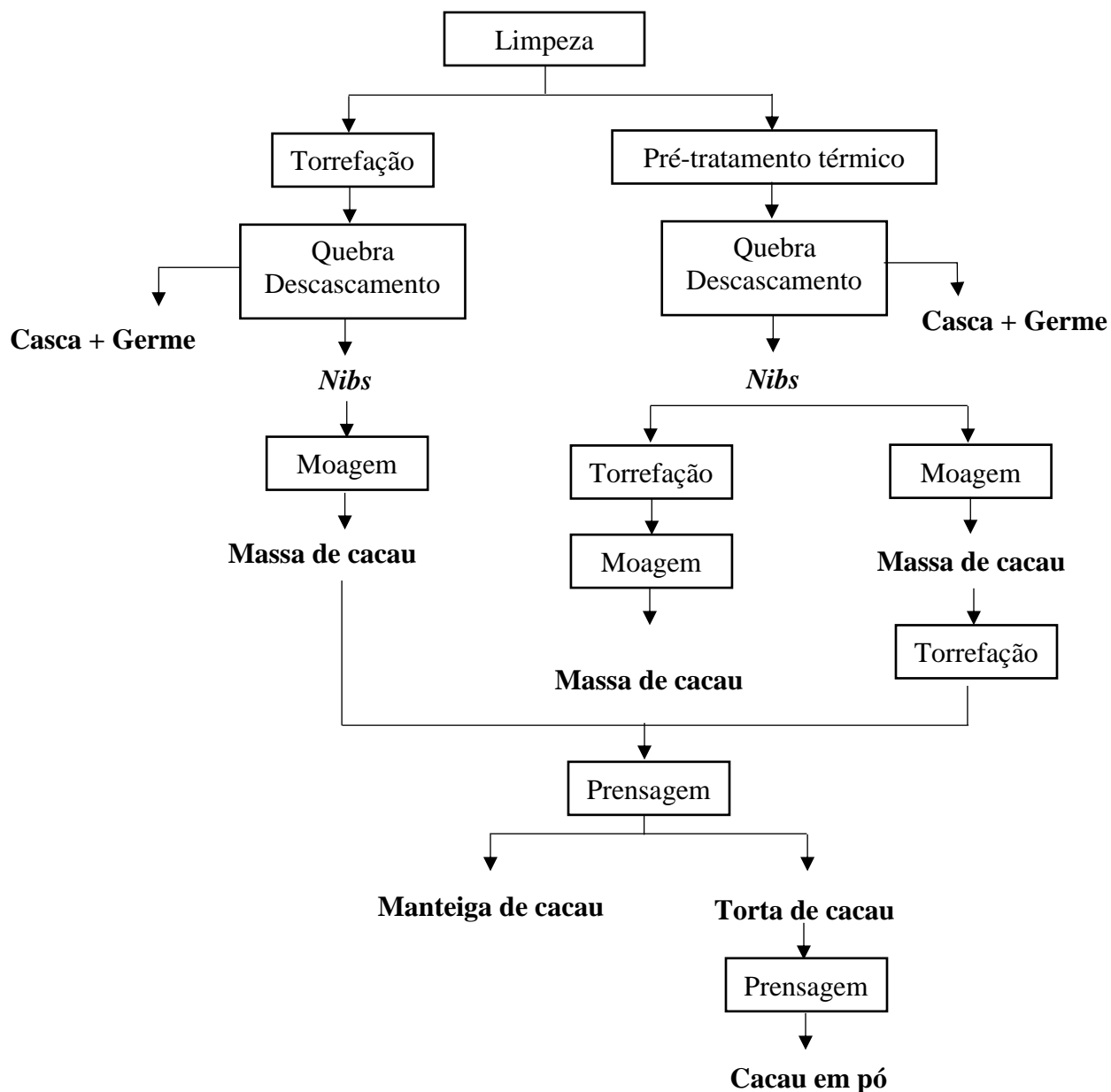
Os principais países produtores de cacau são: Costa do Marfim, Gana, Indonésia, Nigéria, Equador, Camarões e Brasil, contribuindo com quase 90% da produção total do mundo (Organização Internacional do Cacau, 2016). Parte da produção do cacau é destinada à exportação. As indústrias multinacionais que processam as amêndoas e as transformam nos subprodutos *liquor* (massa de cacau) e manteiga de cacau, que são destinados principalmente à fabricação de chocolates de diferentes tipos (ESTIVAL et al., 2014).

O processamento primário do cacau ocorre nas fazendas inclui as etapas de colheita, abertura dos frutos, fermentação, secagem, torração, limpeza, moagem das amêndoas inteiras ou dos *nibs* para a obtenção da massa de cacau, moagem fina para obtenção do *liquor* de cacau, e prensagem do *liquor* para a obtenção da manteiga de cacau e da torta (EFRAIM et al., 2011). As principais etapas do processo de transformação das sementes de cacau estão apresentadas na Figura 1.

Na cadeia produtiva do cacau são gerados uma grande quantidade de resíduo vegetal, que é subaproveitado. Novas tecnologias tais como a utilização dos resíduos do cacau para produção de biofertilizantes, biogás, briquetes e enzimas microbianas para acelerar a produção de biocombustível têm sido estimuladas para utilização e redução destes resíduos e, portanto, para o aproveitamento integral do fruto do cacauero (GONZALES et al., 2013).

Em geral os resíduos da agroindústria cacauera são destinados para fins não alimentícios (ROCHA NETO et al., 2010; DINIZ et al., 2012); desta forma o desenvolvimento de produtos destinados a alimentação humana a base destes subprodutos, e que não contenham fatores que impeçam o seu consumo, são também uma alternativa para agregar valor à essa cadeia produtiva.

Figura 1 - Processos de transformação das sementes de cacau em produtos semiacabados



Fonte: Okiyama et al., 2017.

2.2.1. Aproveitamento da casca da amêndoa de cacau

A casca do cacau (tegumento) é o resíduo gerado após a torra da amêndoa. Geralmente é subutilizado ou considerado como lixo da indústria cacaua. A composição da casca da amêndoa de cacau é muito variável como a do grão do cacau e depende, além de outros fatores, da sua origem e do processamento na qual ele foi submetido (OKIYAMA et al., 2017). Estudo desenvolvido por Martínez et al. (2012), mostram que a casca da amêndoa de cacau apresenta alto teor de carboidratos ($178,0 \pm 0,9$

g.kg⁻¹) e proteína (150 ± 2 g.kg⁻¹), baixo teor de lipídeos (20,2 ± 0,3). Além disso, esse resíduo apresenta em sua composição compostos fenólicos (polifenóis solúveis e taninos) que foram associados à sua capacidade antioxidante (LECUMBERRI et al., 2007)

Alguns estudos e patentes vem sendo desenvolvidas com o propósito de dar um fim adequado para esse produto em várias áreas (CARVALHO JUNIOR et al., 2010; RIBAS et al., 2014; MANCINI et al., 2016). Na área de alimentos, estudos apontam o uso da casca da amêndoa de cacau como substituto de gordura, como ingrediente intermediário para alimentos funcionais e como substituto de antioxidantes sintéticos em óleos para fritura.

Martínez-Cervera et al. (2011) estudaram os efeitos da fibra dietética da casca da amêndoa de cacau usada como substituto de gordura em bolos de chocolate. Eles inferiram que este substituto conferiu ao bolo maior umidade e uma textura mais macia, além disso, observou-se uma redução nos sinais de endurecimento durante o armazenamento e cor agradável.

Martínez et al. (2012), determinaram as propriedades antioxidantes, químicas e tecnológicas da casca da amêndoa de cacau, para ser utilizada como fonte de fibra dietética para o enriquecimento de alimentos funcionais. Os resultados deste estudo indicaram que os resíduos do cacau podem ser considerados uma boa fonte de compostos naturais com atividade antioxidante significativa.

A atividade antioxidante do extrato da casca da amêndoa de cacau, estudada por Aladedunye (2014), sugere sua aplicação em óleos utilizados para fritura para substituir antioxidantes sintéticos, tais como hidroxitolueno butilado (BHT), hidroxianisole butilado (BHA) e tercbutilhidroquinona (TBHQ), frequentemente adicionados aos óleos processados para retardar a degradação oxidativa durante o armazenamento e a fritura.

Segundo Okiyama et al. (2017), a casca da amêndoa de cacau pode ser aplicada na indústria de alimentos como um ingrediente de grande versatilidade, pois este resíduo apresenta um perfil lipídico semelhante ao da manteiga de cacau, alto teor de fibras dietéticas, além de apresentar capacidade antioxidante, devido a presença de compostos fenólicos e teobromina.

2.3. Licor

O licor é uma bebida alcoólica com graduação de 15% a 54% em volume, a 20°C, e um percentual de açúcar superior a 30 gramas por litro, elaborado com álcool etílico potável de origem agrícola, ou destilado alcoólico simples de origem agrícola ou bebidas alcoólicas, adicionada de extrato ou substâncias de origem vegetal ou animal, substâncias aromatizantes, saborizantes, corantes e outros aditivos (BRASIL, 2009).

Seu processamento requer a mistura de xarope de açúcar, água potável e extrato alcoólico contendo os princípios aromáticos. As fontes alcoólicas podem ser álcool de cereais, vodca, cachaça, conhaque e o uísque (TEIXEIRA et al., 2011). Para o sucesso desta bebida deve-se desenvolver formulações que combinem harmoniosamente aroma e sabor dos frutos com o álcool e o açúcar, proporcionando um produto de grande aceitação pelos consumidores (CUNHA et al., 2017).

O processamento do licor envolve as etapas de obtenção do extrato, trasfega e filtragem, preparo do xarope, mistura e repouso. Sendo a obtenção do extrato uma etapa determinante das características do produto final.

A obtenção do extrato pode ser através de três métodos básicos (MURPHY, 2013):

1) método de aquecimento ou infusão, feito na presença de uma base de álcool ou simplesmente em água quente, sendo o álcool destilado adicionado posteriormente. Este método é frequentemente preferido quando se utilizam ervas, cascas ou raízes;

2) método frio ou de maceração, geralmente feito em grandes cascos de carvalho na presença de álcool destilado. Este método é mais utilizado quando se usam frutas e flores, porque o calor pode destruir algumas das substâncias aromáticas mais favoráveis;

3) método de destilação, na qual o álcool e os agentes aromatizantes são misturados antes de serem destilados.

A qualidade desta bebida não depende apenas da mistura correta dos ingredientes, mas, sobretudo do método utilizado para produção (ALMEIDA et al., 2012).

O tempo de extração é um fator importante no processamento de licores para garantir a completa obtenção dos componentes desejáveis. Sabe-se que este varia de acordo com a matéria prima empregada e com o método de extração utilizado (TEIXEIRA et al., 2010).

Trabalhos sobre a produção de licor mostram diferentes tempos de maceração. No preparo do licor da casca de tangerina, os tempos de processamento variaram entre 7 e 14 dias (ALMEIDA et al., 2012); licores de frutos vermelhos foram deixados macerar por 21 dias (SOKÓL-LETOWSKA et al., 2014); licores de graviola foram macerados por um período de 20 dias (OLIVEIRA et al., 2014) e licores baseados em hastes de uva foram deixados macerar por um período de 90 a 180 dias (BARROS et al., 2016). Em geral este tempo de maceração é baseado em dados empíricos e não levam em conta uma característica específica de qualidade do licor.

A maceração baseia-se em uma operação unitária que consiste em extrair de um corpo, certas substâncias que são consideradas princípios ativos por meio da adição de um solvente, durante certo período, tais como compostos aromáticos, pigmentos e componentes nutricionais (OLIVEIRA e

SANTOS, 2011). Uma forma adequada de determinar o tempo de extração para o licor é fazendo o estudo da cinética de extração que é uma operação que permite saber o que ocorre em nível molecular durante a reação, sendo possível assim aumentar o rendimento do processo (GOMES et al., 2013).

Simões et al. (2011), avaliaram a cinética de extração dos compostos do abacaxi que ocorre na etapa de maceração para fabricação de licor. Eles concluíram que oito dias foram suficientes para finalizar a etapa de extração. Teixeira et al. (2011), compararam a cinética de extração dos compostos do café torrado utilizando álcool de cereais e cachaça como soluções extratoras, a fim de estabelecer o tempo necessário para que ocorresse a extração completa dos componentes do pó de café. O estudo de extração foi realizado durante 19 dias com realização de análises a cada três dias. Os resultados indicaram que a cinética de extração é influenciada pelo teor de álcool da solução extratora, sendo que para o extrato elaborado a partir de álcool de cereais (96,5°GL) a estabilização da extração ocorreu a partir do oitavo dia e para o extrato de cachaça (43°GL) a partir do primeiro dia. O estudo da cinética de extração foi determinante para estas definições.

A qualidade dos licores é avaliada pelos testes de pH, acidez titulável, densidade, teor alcóolico e sólidos solúveis. Após o envelhecimento de 30 dias, é realizado o teste de aceitação, para avaliar os principais atributos sensoriais do licor. Geralmente utiliza-se o método da escala hedônica estruturada de nove pontos, sendo o método afetivo mais empregado devido a confiabilidade e a validade de seus resultados, bem como a simplicidade em ser utilizados pelos provadores (VIERA et al., 2010; OLIVEIRA e SANTOS, 2011; ALMEIDA et al., 2012; BARROS et al., 2016).

O consumo moderado de licor pode ter efeito benéfico na saúde humana devido a ação dos compostos fenólicos que são antioxidantes dominantes nas bebidas alcoólicas produzidas a partir de frutas (LI e BETA, 2011). A utilização de frutos para fabricação de licores são uma boa fonte de compostos fenólicos dotados de atividade antioxidante.

Sokól-Lęowska et al. (2014) desenvolveram um estudo com o objetivo de comparar o conteúdo de compostos fenólicos e antocianinas e a capacidade antioxidante de licores feitos de frutos vermelhos. A atividade antioxidante foi avaliada através do método Folin-Ciocalteu e DPPH, e as concentrações de antocianinas, ácidos fenólicos, flavonóis e seus derivados foram quantificadas por cromatografia. Os licores de rosas pretas, chokeberry, sloe e mahonia continham a maioria das substâncias que reagem com o reagente Folin-Ciocalteu (671, 329, 271 e 218 mg de ácido gálico equivalente 100mL⁻¹, respectivamente) e apresentaram maior atividade antioxidante.

As propriedades antioxidantes do licor de “anthograin” feito a partir de grãos de trigo roxos foram avaliadas por Li e Beta (2011) com o propósito de agregar valor no processamento desse grão. A

capacidade antioxidante foi avaliada pelo método DPPH, teor total de antocianinas, conteúdo fenólico total e capacidade de absorção de radicais de oxigênio. Todas as análises realizadas mostraram que o licor produzido apresentou maior capacidade antioxidante em comparação com as três amostras controle avaliadas.

A composição fenólica nas cascas de noz do cultivar Slovenian Elit, que é um material básico para a confecção tradicional de licor de noz, foi investigada por Stampar et al. (2006) através de técnicas cromatográficas a fim de determinar o conteúdo fenólico do cultivar e do licor produzido. Os resultados mostraram que 13 compostos fenólicos foram identificados na casca de noz e compostos similares também foram encontrados no licor.

O setor de bebidas no Brasil é um setor que vem crescendo e representa considerável importância para a economia nacional, principalmente pelo relevante dinamismo que em alguns segmentos é parcialmente responsável pelo notável crescimento de determinados fabricantes que ocupam posição de destaque no país e no exterior (ROSA et al, 2006). O consumo de licores no Brasil cresce 5,1% ao ano e representa considerável importância para a economia nacional, fato que aumenta as oportunidades nesse mercado (ALVES et al., 2010). Este cenário nos remete a uma clara identificação de oportunidades pois o mercado está ávido por novos produtos. Sendo assim, o aproveitamento de resíduos agroindustriais apresenta-se como uma alternativa interessante para o desenvolvimento de licores, a fim de agregar valor a esses subprodutos.

2.4. Massas panificáveis

Os produtos de panificação estão entre os mais consumidos no mundo, sendo o bolo um dos alimentos mais populares. São produtos caracterizados por formulações à base de farinha de trigo, açúcar, ovos e gordura, onde cada ingrediente tem um importante papel na estrutura e qualidade. Ao ser assado, forma uma estrutura arejada assim como forma compostos voláteis, responsáveis pelo sabor e aroma característicos do produto (MATSAKIDOU et al., 2010; RAMOS et al., 2012).

Os consumidores estão cada vez mais interessados em produtos com propriedades benéficas à saúde e o melhoramento da qualidade nutricional dos produtos de panificação, com adição de compostos bioativos ou fibras alimentares, é uma importante estratégia para atender aos interesses destes consumidores (LEBESI e TZIA, 2011; FROTA et al, 2009). Segundo Eswaran et al. (2013), a adição de ingredientes funcionais aos produtos de padaria aumentou em popularidade devido à capacidade de reduzir o risco de doenças crônicas além das funções nutricionais básicas.

O trigo é o alimento com melhor qualidade do glúten, e, portanto, mais utilizado nos produtos de panificação, pois nele estão presentes as proteínas formadoras do glúten (glutenina e gliadina). Estas

proteínas são responsáveis por deixar os bolos com textura macia e superfície lisa. Entretanto, diversos estudos já têm mostrado a possibilidade de substituição da farinha de trigo por farinhas de outros cereais ou, ainda, de leguminosas, inclusive para elaboração de produtos sem glúten, a fim de atender um mercado específico, dos doentes celíacos (SILVA et al., 2009; GULARTE et al., 2012; SOUZA, 2011).

Na busca por substitutos de farinha, os resíduos agroindustriais vêm sendo também estudados como uma alternativa com viabilidade tecnológica e econômica na produção de vários produtos panificáveis.

Santana et al. (2011) desenvolveram biscoitos ricos em fibras com substituição parcial de farinha de trigo por farinha de casca de maracujá. Eles concluíram que a farinha analisada apresentou potencial de aplicação para enriquecimento de alimentos, uma vez que, foi possível elaborar biscoito sensorialmente aceitável e com a presença de 4,27% de fibras em sua composição.

Bitencourt et al. (2014) avaliaram o efeito da adição de diferentes concentrações de farinha da amêndoa de abóbora nas propriedades químicas, físicas e sensoriais de bolos. Eles concluíram que o uso da farinha da amêndoa de abóbora em substituição parcial à farinha de trigo melhorou a qualidade nutricional dos bolos, evidenciada pelo aumento nos teores de fibras, proteínas, minerais e lipídeos. As diferentes formulações obtiveram bons índices de aceitabilidade pelos julgadores.

Miranda et al. (2013) desenvolveram e analisaram bolos enriquecidos com farinha da casca do maracujá como fonte de fibras. Todas as preparações testadas foram aceitas, mostrando que o enriquecimento de bolos com a farinha da casca do maracujá é uma opção de baixo custo, para incorporação de fibras na dieta. Além disso, o uso da farinha contribui para redução de impactos ambientais causados por resíduos agroindustriais.

Ben Jeddou et al. (2017) estudaram o melhoramento da textura e das propriedades sensoriais de bolos com adição de farinha de casca de batata com alto teor de fibras e proteínas alimentares. A inclusão em diferentes concentrações de farinha de batata na formulação de bolos, melhorou as características nutricionais, os aspectos tecnológicos e a estabilidade dos produtos formulados. Os bolos suplementados apresentaram altas classificações de aceitabilidade pelo painel do consumidor. Esse estudo mostrou o potencial de desenvolver bolos ricos em fibras para aumentar a ingestão de fibras alimentares.

O enriquecimento de produtos panificáveis com resíduos da agroindústria como substitutos de farinha confere uma série de vantagens, uma vez que pode realçar o sabor, a cor, além de melhorar o valor nutritivo. Podem também conferir características funcionais aos produtos tendo em vista que alguns resíduos da agroindústria podem ter capacidade antioxidante.

2.4.1. Testes para avaliação das características dos bolos

Dentre as medidas utilizados para avaliar as características de qualidade de bolos estão as análises relacionadas aos padrões tecnológicos (volume, perfil de textura, firmeza e cor) e avaliações sensoriais. As cinéticas de todos estes parâmetros são controladas pela transferência de massa e de calor enquanto os bolos assam. Estes parâmetros variam não apenas devido à alteração da temperatura de forneamento, mas também devido à estrutura do forno e a umidade e velocidade do ar no interior do forno (BAIK et al., 2000).

Quanto aos parâmetros tecnológicos temos que o volume do bolo assado é um indicador do tamanho do bolo e reflete a quantidade de ar inicialmente aprisionado durante a mistura e o ar, a umidade e o CO₂ aprisionados e expandidos durante o cozimento. O perfil de textura nos permite avaliar parâmetros da estrutura interna dos bolos. A dureza dos bolos cozidos está relacionada à densidade dos materiais testados. A adesividade é definida como a área de força negativa entre a primeira e a segunda mordida pelo estudo da análise do perfil de textura. A coesividade expressa a resistência interna da estrutura do bolo. A mastigabilidade denota a quantidade de energia necessária para desintegrar um alimento para engolir. A resiliência expressa a proporção de energia recuperável à medida que a primeira compressão é aliviada. A cor é uma das primeiras características observadas, e, portanto, é um importante atributo sensorial, sendo determinante para a aceitação global de bolos (ESTELLER et al., 2004; SILVA et al., 2010; ZHOU et al., 2011; MAU et al., 2017).

A análise sensorial pode ser utilizada como um método para verificar a aceitação dos bolos. Esta é realizada em função das respostas transmitidas por uma determinada população às várias sensações que se originam de reações fisiológicas, gerando a interpretação das propriedades intrínsecas dos produtos. A verificação da qualidade do bolo por testes sensoriais baseia-se principalmente no julgamento pessoal e na avaliação qualitativa subjetiva. Os resultados não podem ser absolutos, mas refletem as influências das preferências dos consumidores (BEN JEDDOU et al., 2017).

2.4.1.1. Dominância Temporal das Sensações (TDS)

A análise descritiva temporal tem sido utilizada no campo sensorial, uma vez que fornece uma descrição completa das características sensoriais dos produtos. Dentre estes, o método da dominância temporal das sensações (TDS) é usado no campo sensorial para descrever a evolução temporal de diferentes sensações ao longo do tempo durante o consumo de alimentos (LABBE et al., 2009; PINEAU et al., 2009). Durante o teste, os provadores devem indicar o atributo dominante, de uma lista predeterminada de vários atributos, durante o período de avaliação.

Para elaboração da lista de atributos, as amostras são fornecidas aos provadores e estes devem anotar todas as sensações percebidas, em seguida as respostas dos avaliadores são recolhidas e comparadas em uma discussão de grupo, e posteriormente, apenas os atributos mais percebidos são selecionados e mantidos para a análise de TDS (ALBERT et al., 2012; PAULSEN et al., 2014).

Alguns autores sugerem que o painel de provadores deve ser treinado através de várias sessões de formação e ter noção de temporalidade das sensações (PINEAU et al., 2012; LEPAGE et al., 2014). Entretanto, outros sugerem que os provadores não devem ser muito treinados para evitar que os provadores marquem a mesma ordem para todos os produtos (ALBERT et al., 2012; RODRIGUES et al., 2016). Os resultados de TDS são apresentados por curvas de dominância que representam a taxa de dominância percebida de diferentes atributos ao longo do tempo de análise (PINEAU et al., 2009).

2.5 Métodos para avaliação da capacidade antioxidante

A capacidade antioxidante dos produtos pode ser afetada por sua composição e pelas condições do sistema de teste utilizado. Como ambos são influenciados por muitos fatores, os efeitos antioxidantes não podem ser totalmente caracterizados com um único método (SCHINELLA et al., 2010). Logo, a combinação de vários métodos deve ser utilizada para avaliar a capacidade antioxidante. Os ensaios DPPH e FRAP são os métodos mais utilizados para investigar as interações de compostos fenólicos em termos de atividade antioxidante (SKROZA et al., 2015). Outros métodos também dão resultados que podem ser associados a capacidade antioxidante dos compostos.

O ensaio antioxidante DPPH baseia-se na capacidade do DPPH (2,2-difenil-1-picrilidrazilo) descolorir na presença de antioxidantes. O DPPH é um radical livre relativamente estável e centrado no nitrogênio, que na presença de compostos antioxidantes pode aceitar um elétron ou um átomo de hidrogênio para se tornar uma molécula mais estável. Os radicais reagem com agentes redutores adequados, pelo que os elétrons ficam emparelhados para formar a hidrazina correspondente. A solução, portanto, perde a cor estequiometricamente, dependendo do número de elétrons ocupados. Substâncias capazes de doar elétrons ou átomos de hidrogênio podem converter DPPH na forma não radical 1,1-difenil-2-picrilididina (NITHYA e MADHAVI et al., 2017).

O ensaio antioxidante de determinação do poder de redução férrica (FRAP) é baseado na produção do íon Fe^{2+} a partir da redução do íon Fe^{3+} presente no complexo 2,4,6- tripiridil-s-triazina (TPTZ). Quando a redução ocorre, há uma alteração na tonalidade da mistura de reação, passando de roxo claro a um roxo intenso, cuja absorbância pode ser medida no comprimento de onda de 595 nm. Quanto maior a absorbância ou intensidade da coloração, maior será o potencial antioxidante (BENZIE e STRAIN, 1996). Este teste mede o efeito antioxidante de qualquer substância no meio de reação como

sua capacidade de redução, com os valores de atividade expressos como equivalentes de ácido ascórbico no extrato (SCHINELLA et al., 2010).

O sistema β -caroteno/ácido linoleico é um método de oxidação que avalia a capacidade de inibição de radicais livres gerados durante a peroxidação do ácido linoleico. Este método está fundamentado em medidas espectrofotométricas da descoloração (oxidação) do β -caroteno induzida pelos produtos de degradação oxidativa do ácido linoleico (DUARTE-ALMEIDA et al, 2006).

O método Folin-Ciocalteu é comumente utilizado para a determinação do conteúdo total de polifenóis, mas o reagente não é específico. Os resultados das determinações feitas por este método são afetados pela presença de açúcares redutores, amins aromáticas, dióxido de enxofre, ácido ascórbico, ácidos orgânicos e outros compostos, tornando os resultados geralmente exagerados (SOKÓL-LETOWSKA et al., 2014). De acordo com Huang et al. (2005), este método pode ser considerado como um dos métodos para a determinação da atividade antioxidante, pois, baseia-se em reações de oxidação-redução (transferência de elétrons simples).

Referências

- ALADEDUNYE, F. A. Natural antioxidants as stabilizers of frying oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, n. 6, p.688-706, 2014.
- ALBERT, A.; SALVADOR, A.; SCHLICH, P.; FISZMAN, S. Comparison between temporal dominance of sensations (TDS) and key attribute sensory profiling for evaluating solid food with contrasting textural layers: Fish sticks. **Food Quality and Preference**, v. 24, p. 111-118, 2012.
- ALMEIDA, E. L.; LIMA, L. C.; BORGES, V. T. N.; MARTINS, R. N.; BATALINI, C. Elaboração de licor de casca de tangerina (*Citrus reticulata* Blanco) variedade Pokan, com diferentes concentrações de casca e tempos de processamento. **Alimentos e Nutrição**, v. 23, p. 259-265, 2012.
- ALVARENGA, L. M. Fermentados alcoólico e acético de polpa e casca de abacaxi (*Ananas comosus* (L.) Merrill): cinética das fermentações e caracterização dos produtos. 142p. Tese (Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Faculdade de Farmácia) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
- ALVES, J. C. V.; ARAÚJO, A. L. R.; JIMENEZ, H. J.; SILVA, A. D. F.; SILVA, R. M.; DUQUE, D. A.; JÚNIOR, C. R. C.; FIGUEREDO, D. J. Produção de licores de frutas e ervas aromáticas no município de Paulista-PE. In: **X Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão**. Recife. Anais, 2010.
- BAIK, O. D.; MARCOTTE, M.; CASTAIGNE, F. Cake baking in tunnel type multi-zone industrial ovens. Part II. Evaluation of quality parameters. **Food Research International**, v. 33, p. 599–607, 2000.
- BARROS, A.; GOUVINHAS, I.; MACHADO, N.; PINTO, J.; CUNHA, M.; ROSA, E.; DOMÍNGUEZ-PERLES, R. New grape stems-based liqueur: Physicochemical and phytochemical evaluation. **Food Chemistry**, v. 190, p. 896-903, 2016.
- BELSCAK, A.; KOMES, D.; HORZIC, D.; GANIC, K.K.; KARLOVIC, D. Comparative study of commercially available cocoa products in terms of their bioactive composition. **Food Research International**, v. 2, p. 707–716, 2009.
- BEN JEDDOU, K.; BOUAZIZ, F.; ZOUARI-ELLOUZI, S.; CHAARI, F.; ELLOUZ-CHAABOUNI, S.; ELLOUZ-GHORBEL, R.; NOURI-ELLOUZ, Q. Improvement of texture and sensory properties of cakes by addition of potato peel powder with high level of dietary fiber and protein. **Food Chemistry**, v. 217, p. 668–677, 2017.
- BENZIE, I. F. F. e STRAIN, J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: The FRAP assay. **Analytical Biochemistry**, v. 239, p. 70–76, 1996.
- BITENCOURT, C.; DUTRA, F. L. G.; PINTO, V. Z.; HELBIG, E.; BORGES, L. R. Elaboração de bolos enriquecidos com semente de abóbora: avaliação química, física e sensorial. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 32, n. 1, p. 19-32, 2014.
- BRASIL. Decreto nº 6.871, de 04 de junho de 2009. Regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. 2009.
- CARVALHO JUNIOR, J.N.; PIRES, A.J.V.; VELOSO, C.M.; SILVA, F.F.; REIS, R.A.; CARVALHO, G.G.P. Digestibilidade aparente da dieta com capim-elefante ensilado com diferentes aditivos. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 62, n. 4, 2010.
- CUNHA, S. C.; LOPES, R.; FERNANDES, J. O. Biogenic amines in liqueurs: Influence of processing and composition. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 56, p. 147-155, 2017.

- DINIZ, D. de M.; DRUZIAN, J. I.; AUDIBERT, S. Produção de goma xantana por cepas nativas de *Xanthomonas campestris* a partir de casca de cacau ou soro de leite. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 278-281, 2012.
- DUARTE-ALMEIDA, J. M.; SANTOS, R. J.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M. Avaliação da atividade antioxidante utilizando sistema β -caroteno/ácido linoleico e método de sequestro de radicais DPPH. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 446-452, 2006.
- EFRAIM, P.; ALVES, A. B.; JARDIM, D. C. P. Polifenóis em cacau e derivados: teores, fatores de variação e efeitos na saúde. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 14, n. 3, p. 181-201, 2011.
- ESTELLER, M.S.; AMARAL, R.L.; LANNES, S.C.S. Effect of Sugar and fat replacers on the texture of baked goods. **Journal of Texture Studies**, v. 35, p. 383-393, 2004.
- ESTIVAL, K. G. S.; TEIXEIRA, L. R.; TEOTONIO, A. N. A.; CORREA, S. R. S. Da política dos coronéis do cacau aos espaços de participação política: Estudo de caso da Câmara Setorial do Cacau no Brasil. **Revista de Ciências Gerenciais**, v. 18, n. 27, p. 43-52, 2014.
- ESWARAN, S.; MUIR, J.; CHEY, W. D. Fiber and functional gastrointestinal disorders. **The American Journal of Gastroenterology**, v. 108, p. 718-727, 2013.
- EVANGELISTA, J. **Tecnologia de alimentos**. São Paulo: Editora Atheneu, 1998.
- FROTA, K. M. G.; MORGANO, M. A.; SILVA, M. G.; ARAÚJO, M. A. M.; MOREIRA-ARAÚJO, R. S. R. Utilização da farinha de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* L. Walp) na elaboração de produtos de panificação. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 1, p. 44-50, 2009.
- GOMES, A. C. G.; FLEURY, C. S.; ZUNIGA, A. D. G.; PINEDO, A. A.; CARDOSO, I. R. M. Cinética de extração do óleo de babaçu visando a produção de biodiesel. **Enciclopédia Biosfera**, v. 9, n. 17, 2013.
- GONZALES, A. F.; LIMA, J. M.; VITAL, A. V. D.; RODRIGUES, M. B. S. Desenvolvimento sustentável para o resgate da cultura do cacau baseado no aproveitamento de resíduos. **Interfaces Científicas-Saúde e Ambiente**, v. 1, n. 2, p. 41-52, 2013.
- GUEHI, T. S.; ZAHOUALI, I. B.; BAN-KOFFI, L.; FAE, M. A. NEMLIN, J. G. Performance of different drying methods and their effects on the chemical quality attributes of raw cocoa material. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, p. 1564–1571, 2010.
- GULARTE, M. A.; GÓMEZ M.; ROSELL, C. M. Impact of legume flours on quality and *in vitro* digestibility of starch and protein from gluten-free cakes. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 8, p. 3142-3150, 2012.
- HUANG, D.; OU, B.; e PRIOR, R. L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 1841–1856, 2005.
- JAHURUL, M. H. A.; ZAIDUL, I. S. M.; NORULAINI, N. A. N.; SAHENA, F., JINAP, S.; AZMIR, J., SHARIF, K. M.; MOHD OMAR, A. K. Cocoa butter fats and possibilities of substitution in food products concerning cocoa varieties, alternative sources, extraction methods, composition, and characteristics. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 467-476, 2013.
- LABBE, D.; SCHLICH, P.; PINEAU, N.; GILBERT, F.; MARTINL, N. Temporal dominance of sensations and sensory profiling: a comparative study. **Food Quality and Preference**, v. 20, p. 216-221, 2009.
- LEBESI, D. M. e TZIA, C.; Effect of the addition of different dietary fiber and edible cereal bran sources on the baking and sensory characteristics of cupcakes. **Food Bioprocess Technology**, v. 4, p. 710–722, 2011.

- LECUMBERRI, E.; MATEOS, R.; IZQUIERDO-PULIDO, M.; RUPÉREZ, P.; GOYA, L.; BRAVO, L. Dietary fibre composition, antioxidant capacity and physico-chemical properties of a fibre-rich product from cocoa (*Theobroma cacao* L.). **Food Chemistry**, v.104, p. 948–954, 2007.
- LEFEBER, T.; JANSSENS, M.; CAMU, N. e VUYST, L. Kinetic analysis of strains of lactic acid bacteria and acetic acid bacteria in cocoa pulp simulation media toward development of a starter culture for cocoa bean fermentation. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 76, n. 23, p. 7708–7716, 2010.
- LEPAGE, M.; NEVILLE, T.; RYTZ, A.; SCHLICH, P.; MARTIN, N.; PINEAU, N. Panel performance for temporal dominance of sensations. **Food Quality and Preference**, v. 38, p. 24–29, 2014.
- LI, W. e BETA, T. Evaluation of antioxidant capacity and aroma quality of anthograin liqueur. **Food Chemistry**, v. 127, p. 968–975, 2011.
- LIMA, L. J. R.; ALMEIDA, M. H.; ROB NOUT, M. J. e ZWIETERING, M. H. *Theobroma cacao* L., “The Food of the Gods”: Quality determinants of commercial cocoa beans, with particular reference to the impact of fermentation. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 51 n. 8, p.731–761, 2011.
- MANCINI, G.; PAPIRIO, S.; LENS, P. N. L.; ESPOSITO, G. Effect of n-methylmorpholine-n-oxide pretreatment on biogas production from rice straw, cocoa shell, and hazelnut skin. **Environmental Engineering Science**, v. 33, n. 11, p. 843-850, 2016.
- MARTÍNEZ, R.; TORRES, P.; MENESES, M. A.; FIGUEROA, J. F.; PÉREZ-ÁLVAREZ, J. A.; VIUDA-MARTOS, M. Chemical, technological and in vitro antioxidant properties of cocoa (*Theobroma cacao* L.) products. *Food Research International*, v. 49, p. 39–45, 2012.
- MARQUES, T. R. Aproveitamento tecnológico de resíduos de acerola: farinhas e barras de cereais. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, 101p. 2013.
- MARTÍNEZ-CERVERA, S.; SALVADOR, A.; MUGUERZA, B.; MOULAY, L.; FISZMAN, S. M. Cocoa fibre and its application as a fat replacer in chocolate muffins. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p. 729-736, 2011.
- MATSAKIDOU, A.; BLEKAS, G.; PARASKEVOPOULOU, A. Aroma and physical characteristics of cakes prepared by replacing margarine with extra virgin olive oil. **LWT - Food and Science Technology**, v. 43, n. 6, p. 948-957, 2010.
- MAU, J. L.; LEE, C. C.; CHEN, I. P.; LIN, S. D. Physicochemical, antioxidant and sensory characteristics of chiffon cake prepared with black rice as replacement for wheat flour. **LWT - Food Science and Technology**, v. 75, p. 434-439, 2017.
- MENDES, B. A. B. Obtenção, caracterização e aplicação de farinha das cascas de abacaxi e de manga. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 78p. 2013.
- MIGUEL, A.C.A.; ALBERTINI, S.; BEGIATO, G.F.; DIAS, J.R.P.S.; SPOTO, M.H.F. Aproveitamento agroindustrial de resíduos sólidos provenientes do melão minimamente processado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 3, p. 733-737, jul-set. 2008.

- MIRANDA, A. A.; CAIXETA, A. C. A.; FLAVIO, E. F., PINHO, L. Desenvolvimento e análise de bolos enriquecidos com farinha da casca do maracujá (*Passiflora Edulis*) como fonte de fibras. **Alimentos e Nutrição – Brazilian Journal of Food and Nutrition**, v. 24, n. 2, p. 225-232, 2013.
- MURPHY, J. The Principles and practice of bar and beverage management - The Drinks Handbook, Goodfellows Publishing Ltd, Oxford, Inglaterra, pp. 243-247, 2013.
- NITHYA, P. e MADHAVI C. Antioxidant activity of 3-arylidene-4-piperidones in the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl scavenging assay. **Journal of Taibah University for Science**, v. 11, n. 1, p. 40-45, 2017.
- OKIYAMA, D. C. G.; NAVARRO, S. L. B.; RODRIGUES, C. E. C. Cocoa shell and its compounds: Applications in the food industry. **Trends in Food Science & Technology**, v. 63, p. 103-112, 2017.
- OLIVEIRA, E. N. A. e SANTOS, D. C. Processamento e avaliação da qualidade de licor de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 70, p. 534-41, 2011.
- OLIVEIRA, E. N. A.; SANTOS, D. C.; SANTOS, Y. M. G. dos; OLIVEIRA, F. A. A. de. Agroindustrial utilization of soursop (*Annona muricata* L.) for production of liqueurs: Sensory evaluation. **Journal of Biotechnology Biodiversity**, v. 5, n. 1, p. 33-42, 2014.
- ORACZ, J.; ŻYŻELEWICZ, D.; NEBESNY, E. The content of polyphenolic compounds in cocoa beans (*Theobroma cacao* L.), depending on variety, growing region, and processing operations: a review. **Critical Reviews In Food Science and Nutrition**, v. 55, p. 1176–1192, 2015.
- PAULSEN, M. T.; NYS, A.; KVARBERG, R.; HERSLETH, M. Effects of NaCl substitution on the sensory properties of sausages: Temporal aspects. **Meat Science**, v. 98, p. 164-170, 2014.
- ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CACAU. (2016). Production of cocoa beans. ICCO Quarterly Bulletin of Cocoa Statistics, XLII.
- PINEAU, N.; LEPAGE, M.; BOUILLÉ, A. G.; RYTZ, A. Temporal dominance of sensations: What is a good attribute list? **Food Quality and Preference**, v. 26, p. 159-16, 2012.
- PINEAU, N.; SCHLICH, P.; CORDELLE, S.; MATHONNIÈRE, C.; ISSANCHOU, S.;IMBERT, A.; ROGEAUX, M.;ETIÉVANT, P.; KÖSTER, E. Temporal dominance of sensations: Construction of the TDS curves and comparison with time–intensity. **Food Quality and Preference**, v. 20, p. 450-455, 2009.
- RAMOS, N. C.; PIEMOLINI-BARRETO, L. T.; SANDRI, I. G. Elaboração de pré-mistura para bolo sem glúten. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara v. 23, n. 1, p. 33-38, 2012.
- RIBAS, M. C., ADEBAYO, M. A., PROLA, L. D. T., LIMA, E. C., CATALUNA, R., FERIS, L. A., PUCHANA-ROSETO, M. J.; MACHADO, F. M.; PAVAN, F. A.; CALVETE, T. Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 315-326, 2014.
- ROCHA NETO, A. L.; VELOSO, C. M.; SILVA, F. F.; MENEZES, D. R.; OLIVEIRA, H. C.; AZEVÊDO, S. T.; PINHEIRO, A. A.; OLIVEIRA, A. C.; COSTA, L. T.; SOUZA, D. R. Avaliação econômica do confinamento de novilhas leiteiras alimentadas com farelo de cacau na dieta. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, v. 11, p. 1068-1080, 2010.
- RODRIGUES, J. F.; SOUZA, V. R.; LIMA, R. R.; CARNEIRO, J. D. S.; NUNES, C. A.; PINHEIRO, A. C. M. Temporal dominance of sensations (TDS) panel behavior: A preliminary study with chocolate. **Food Quality and Preference**, v. 54, p. 51-57, 2016.
- ROSA, S. E. S.; COSENZA, J. P.; LEÃO, L. T. de S. Panorama do setor de bebidas no Brasil. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 23, p. 101-150, mar. 2006. Disponível em: <file:///D:/Downloads/panorama%20bebidas%202006.pdf>. Acesso em: 04 jun. 2016.

- SANTANA, F.C.; SILVA, J. V.; SANTOS, A. J. A. O.; ALVES, A. R.; WARTHA, E. R. S. A.; MARCELLINI, P. S.; SILVA, M. A. A. P. Desenvolvimento de biscoito rico em fibras elaborado por substituição parcial da farinha de trigo por farinha da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis* Flavicarpa) e fécula de mandioca (*Manihot Esculenta* Crants). **Alimentos e Nutrição**, v. 22, p. 391-399, 2011.
- SCHINELLA, G.; MOSCA, S.; CIENFUEGOS-JOVELLANOS, E.; PASAMAR, M. A.; MUGUERZA, B.; RAMÓN, D.; RÍOS, J. L. Antioxidant properties of polyphenol-rich cocoa products industrially processed. **Food Research International**, v. 43, p. 1614–1623, 2010.
- SILVA, G. J. F.; CONSTANT, P. B. L.; FIGUEIREDO, R. W.; MOURA, S. M. Formulação e estabilidade de corantes de antocianinas extraídas das cascas de jabuticaba (*Myrciaria* spp.). **Alimentos e Nutrição**, v. 21, n. 3, p. 429-436, 2010.
- SILVA, R. F.; ASCHERI, J. L. R.; PEREIRA, R. G. F. A.; MODESTA, R. D. C. Aceitabilidade de biscoitos e bolos à base de arroz com café extrusados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 815-819, 2009.
- SIMÕES, L. S.; TEIXEIRA, L. J. Q.; SARAIVA, S. H.; JUNQUEIRA, M. S.; CARNEIRO, J. C. S. Estudo da cinética de extração alcoólica do processamento do licor de abacaxi. **Enciclopédia Biosfera**, v. 7, n. 13, 2011.
- SKROZA, D.; MEKINIĆ, I.G.; SVILOVIĆ, S.; ŠIMAT, V.; KATALINIĆ V. Investigation of the potential synergistic effect of resveratrol with other phenolic compounds: A case of binary phenolic mixtures. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 38, p. 13-18, 2015.
- SOKÓL-LETOWSKA, A.; KUCHARSKA, A. Z.; WINSKA, K.; SZUMNY, A.; NAWIRSKA-OLSZANSKA, A.; MIZGIER, P.; WYSPIANSKA, D. Composition and antioxidant activity of red fruit liqueurs. **Food Chemistry**, v. 157, p. 533–539, 2014.
- SOUSA, M. S. B.; VIEIRA, L. M.; SILVA, M. J. M.; LIMA, A. Caracterização nutricional e compostos antioxidantes em resíduos de polpas de frutas tropicais. **Ciência Agrotécnica**, v. 35, n. 3, p. 554-559, 2011.
- SOUZA, T. A. C. Segurança microbiológica dos resíduos sólidos de fecularia e aplicação em bolos para a alimentação humana. 2011. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)-Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2011.
- STAMPAR, F.; SOLAR, A.; HUDINA, M.; VEBERIC, R.; COLARIC, M. Traditional walnut liqueur – cocktail of phenolics. **Food Chemistry**, v. 95, n. 4, p. 627-631, 2006.
- TEIXEIRA, L. J. Q.; ROCHA, C. T.; JUNQUEIRA, M. S.; SARAIVA, S. H. Determinação da cinética de extração alcoólica no processamento de licor de café. **Enciclopédia Biosfera**, v. 6, p. 1-9. 2010.
- TEIXEIRA, L. J. Q.; ROCHA, C. T.; SARAIVA, S. H.; PEÑA, W. E. L.; SARTORI, M. A. Comparação da cinética de extração em licores de café utilizando diferentes fontes alcoólicas: álcool de cereais e cachaça. **Enciclopédia biosfera**, v. 7, n. 12, 2011.
- VIERA, V. B.; RODRIGUES, J. B.; BRASIL, C. C. B.; ROSA, C. S. da. Produção, caracterização e aceitabilidade de licor de camu-camu (*Myrciaria dúbia* (H.B.K.) Mcvaugh). **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 21, n. 4, p. 519-522, 2010.
- WOLLGAST, J. e ANKLAM, E. Review on polyphenols in *Theobroma cacao*: changes in composition during the manufacture of chocolate and methodology for identification and quantification. **Food Research International**, v. 33, p. 423-447, 2000.

ZHOU, J.; FAUBION, J. M.; WALKER, C. E. Evaluation of different types of fats for use in high-ratio layer cakes. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 802-1808, 2011.

II – OBJETIVOS

1. Objetivo geral

Utilizar a casca da amêndoa de cacau para desenvolvimento de licor e bolo.

2. Objetivos específicos

- ✓ Obter extrato alcoólico da casca da amêndoa de cacau;
- ✓ Avaliar a cinética de extração para determinar o tempo de maceração do extrato;
- ✓ Avaliar as propriedades antioxidantes do extrato;
- ✓ Produzir licor utilizando o extrato alcoólico obtido;
- ✓ Avaliar as características de qualidade do licor (pH, índice de acidez, sólidos solúveis e teor alcoólico) e atividade antioxidante;
- ✓ Produzir bolo de chocolate utilizando a casca da amêndoa de cacau em pó;
- ✓ Avaliar a capacidade antioxidante do bolo desenvolvido;
- ✓ Avaliar as propriedades funcionais do bolo desenvolvido;
- ✓ Fazer testes sensoriais dos produtos desenvolvidos.

III - CAPÍTULO I - Desenvolvimento de licor a partir da casca da amêndoa de cacau: caracterização química, potencial antioxidante e análise sensorial

RESUMO

A casca da amêndoa de cacau é um resíduo da indústria cacaujeira que apresenta características nutricionais e funcionais interessantes devido à presença de compostos bioativos. Em virtude disto objetivou-se com este trabalho produzir licor da casca da amêndoa de cacau como uma alternativa de uso deste resíduo para o processamento de alimentos. Fez-se um estudo da cinética de extração para determinar o tempo necessário de maceração alcoólica visando que o licor apresentasse características antioxidantes. O tempo determinado foi de 12 dias. O extrato obtido pela maceração dos compostos em álcool de cereais apresentou atividade antioxidante evidenciada pelo método DPPH ($14,1 \pm 4,7 \mu\text{g.mL}^{-1}$), pelo método FRAP ($28,0 \pm 6,4 \mu\text{mol}$ de sulfato ferroso.g de amostra⁻¹). Evidenciou-se a presença de compostos fenólicos totais ($133,6 \pm 20,4 \mu\text{g.L}^{-1}$), teor de teobromina ($210,0 \text{ mg.L}^{-1}$) e cafeína ($231,6 \text{ mg.L}^{-1}$). Os resultados para as características físico-químicas analisadas (pH, acidez titulável sólidos solúveis, teor alcoólico) mostraram teor alcoólico e quantidade de açúcares de acordo com os parâmetros de identidade e qualidade de licores, as demais características físico-químicas avaliadas conferiram ao licor características sensoriais e de composição desejáveis. Quanto as características sensoriais (aparência, aroma, sabor, viscosidade, cor e impressão global) e intenção de compra os resultados reforçaram que o licor da casca da amêndoa de cacau obteve bons índices de aceitação sensorial. A avaliação da capacidade antioxidante do licor também foi confirmada. O estudo mostrou que a casca da amêndoa de cacau tem potencial como ingrediente para utilização na indústria de alimentos.

Palavras-chave: indústria cacaujeira; resíduo agroindustrial; compostos fenólicos; bebidas alcoólicas

ABSTRACT

Cocoa nut cocoa is a residue of the cocoa industry that presents the nutritional ingredients and the negative effects due to the presence of bioactive compounds. In outreach distant was aimed at cultivating working liquor from the cocoa nut shell as an alternative of using this method for food processing. An extraction kinetics study was carried out to determine the time required for alcoholic maceration in order to bid for the presence of antioxidants. The controlled time was 12 days. The antioxidant method DPPH ($14,1 \pm 4,7 \mu\text{g.mL}^{-1}$) was tested by the FRAP method ($28,0 \pm 6,4 \mu\text{mol}$ of ferrous sulphate. g of sample⁻¹). It was observed a total phenolic head ($133.6 \pm 20.4 \mu\text{g.L}^{-1}$), theoretic of theobromine (210.0 mg.L^{-1}) and caffeine (231.6 mg.L^{-1}). The results for the analyzed physico-chemical analyzes (pH, titratable acidity are soluble, alcoholic content) and alcohol content and quantity of sugars according to parameters of quality and quality of liqueurs, as other physical and chemical characteristics, conferred to the sensorial liquor and sculpture. The more sensorial characteristics (appearance, taste, viscosity, color and overall impression) and intention to buy the results reinforce that the liquor of the cocoa almond bark promoted good sensory acceptance rates. The evaluation of the antioxidant capacity of the liquor was also confirmed. The study was made with a cocoa nut shell as an ingredient for use in the food industry.

Keywords: cocoa industry; agroindustrial waste; phenolic compounds; alcoholic beverages

INTRODUÇÃO

A casca da amêndoa de cacau é considerada um subproduto da indústria cacaujeira, que é extraída do grão de cacau durante o processamento, após a etapa de torrefação. Este subproduto apresenta alto

valor nutricional devido à presença de uma variedade de biocompostos, tais como, compostos fenólicos, fibras dietéticas e teobromina (OKIYAMA et al., 2017). MARTÍNEZ et al. (2012), mostram que a casca da amêndoa de cacau apresenta alto teor de carboidratos ($178,0 \pm 0,9 \text{ g.Kg}^{-1}$) e proteína ($150 \pm 2 \text{ g.Kg}^{-1}$), baixo teor de lipídeos ($20,2 \pm 0,3$). Além disso, esse resíduo apresenta em sua composição compostos fenólicos (polifenóis solúveis e taninos) que foram associados à sua capacidade antioxidante (LECUMBERRI et al., 2007).

Alguns estudos e patentes vem sendo desenvolvidas com o propósito de dar um fim adequado para a casca da amêndoa de cacau em várias áreas (CARVALHO JUNIOR et al., 2010; RIBAS et al., 2014; MANCINI et al., 2016). Na área de alimentos estudos apontam o uso da casca da amêndoa de cacau como substituto de gordura, como ingrediente intermediário para alimentos funcionais, como substituto de antioxidantes sintéticos em óleos para fritura (MARTÍNEZ-CERVERA et al., 2011; MARTÍNEZ et al., 2012; ALADEDUNYE, 2014). A área de bebidas também é uma alternativa para aplicação da casca da amêndoa de cacau como matéria prima ou ingrediente.

Os licores são bebidas alcoólicas populares, apresentam gosto doce, elevado teor alcoólico, e geralmente são consumidos após as refeições como digestivo, além de serem utilizados também no preparo de drinks e sobremesas. Alguns licores são feitos da extração direta de algumas plantas, frutas ou ervas (ALMEIDA et al., 2012; SOKÓL-LETOWSKA et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2014; BARROS et al., 2016). O principal processo de produção dos licores inclui a colheita de plantas frescas, fatiamento, imersão em álcool alimentício e repouso (MURPHY, 2013). Durante o período de imersão, os antioxidantes endógenos das plantas são transferidos para o álcool podendo conferir aos licores capacidade antioxidante que está associada a efeitos benéficos a saúde humana tal como a capacidade de sequestrar radicais livres (LI & BETA, 2011; ALMEIDA et al., 2012). Sendo assim o uso da casca da amêndoa de cacau como matéria prima pode produzir licores com características antioxidantes.

Neste trabalho objetivou-se utilizar a casca da amêndoa de cacau para o desenvolvimento de licor a fim de apresentar uma alternativa de aproveitamento deste resíduo da indústria cacaeira.

MATERIAL E MÉTODOS

Coleta do material

A casca após ser retirada da amêndoa foi coletada, guardada em sacos plásticos e armazenada a temperatura ambiente ($27 \pm 3^\circ\text{C}$) até o momento da utilização. O tipo do cacau bem como o período da

produção não foi considerado para coleta das cascas. Foram utilizadas cascas de três produções distintas de chocolate configurando assim três repetições.

Estudo da cinética de extração

O estudo da cinética de extração visou determinar o tempo necessário para obtenção de compostos antioxidantes a partir de uma extração sólido-líquido (maceração) entre a casca da amêndoa de cacau e álcool de cereais 96,5 °GL.

A casca da amêndoa de cacau e o álcool de cereais foram misturados na proporção de 0,5:1,0 (p.v⁻¹) e deixados em repouso por 15 dias sob temperatura ambiente ($27 \pm 3^\circ\text{C}$). A atividade antioxidante foi avaliada pelo método do radical DPPH. Para o estudo da cinética de extração, no primeiro dia a medida da capacidade antioxidante foi realizada a cada 2 horas de repouso até o total de 18 horas, em seguida as análises foram realizadas após 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 12 e 15 dias de repouso. O experimento foi realizado em triplicata para duas repetições e o modelo foi ajustado por meio da minimização de quadrados dos desvios usando regressão não linear.

Caracterização da capacidade antioxidante do extrato

Determinação da capacidade antioxidante total pelo método de DPPH

Uma alíquota (0,1 mL) das diluições do extrato alcóolico (750, 500, 250, 200, 150, 100, 50 µg. mL⁻¹) foi misturada com 3,9 mL de DPPH 0,06 mM em metanol a 80%. A mistura foi vigorosamente agitada em agitador de tubos durante 1 minuto e depois foi deixada em repouso à temperatura ambiente no escuro por 50 min. A absorbância foi lida a 515 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-VIS. O equipamento foi zerado com metanol 80% (BYUN et al., 2010). A partir das absorbâncias obtidas das diferentes diluições dos extratos determinou-se a equação da reta e encontrou-se o resultado que corresponde à quantidade de amostra necessária para reduzir em 50% a concentração inicial do radical DPPH (Ec₅₀). Os testes de atividade de eliminação de radicais livres DPPH foram todos realizados em triplicata.

Ensaio do Poder Antioxidante de Redução Férrica (FRAP)

A metodologia do poder redutor dos íons ferro foi realizada como descrito por RUFINO et al. (2006). Em ambiente escuro, transferiu-se uma alíquota de 90 µL de cada diluição (750, 500, 250, 200, 150, 100, 50 µg. mL⁻¹) do extrato para tubos de ensaio, acrescentou-se 270 µL de água destilada, misturou com 2,7 mL do reagente FRAP, homogeneizou em agitador de tubos e manteve em banho-maria a 37 °C.

Realizou-se a leitura (595 nm) após 30 min da mistura preparada e utilizou-se o reagente FRAP como branco para calibrar o espectrofotômetro. Construiu-se a curva padrão com soluções de sulfato ferroso, nas concentrações de 500 a 1500 μM . A partir da equação da reta ($y = 0,000637x + 0,029333$, $R^2 = 0,994$) obtida pela curva padrão realizou-se o cálculo e os resultados foram expressos em μmol de sulfato ferroso.g de extrato⁻¹.

Composição fenólica

O conteúdo fenólico total foi determinado por análise espectrofotométrica utilizando o reagente Folin-Ciocalteu (MARINOVA et al., 2005). Em tubo de ensaio foram adicionados 1 mL da amostra e 5 mL do reagente Folin-Ciocalteu (10%). A solução foi homogeneizada e, após 8 min, acrescentou-se 4 mL de solução saturada de carbonato de sódio (Na_2CO_3). Decorrida 1 hora de repouso, foram realizadas as leituras em triplicata das absorbâncias em espectrofotômetro a 750 nm. O branco foi realizado nas mesmas condições, substituindo a amostra por água destilada. A partir da equação da reta ($y = 0,010578x + 0,003586$, $R^2 = 0,999$) obtida pela curva de calibração realizou-se o cálculo do teor de fenólicos totais, expresso em miligramas de ácido gálico por 100 mL de licor.

Avaliação dos teores de metilxantinas

Os teores de teobromina e cafeína foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência usando um sistema HPLC-SHIMADZU CLASS-VP. Foi utilizado um sistema cromatográfico composto de coluna Shim-Pack Prep-ODS (H) (octadecilsilano) de 25 cm e 4,6 mm, mantida a $30^\circ\text{C} \pm 2$, fase móvel mistura ácido acético 0,3% e metanol Panreac grau HPLC (95: 5 V/V), razão de fluxo $0,5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As substâncias eluídas foram detectadas no espectro do ultravioleta à 280nm. Os sinais obtidos foram integrados, obtendo-se a área de cada um pelas seguintes equações $y = 1,096 \times 10^{-5}$ para teobromina e $y = 8,75 \times 10^{-6}$ para cafeína, os resultados encontrados foram comparados com aqueles obtidos com solução padrão contendo teobromina e cafeína (RISNER, 2008).

Caracterização do licor

Fabricação do licor

A fabricação do licor da casca da amêndoa de cacau foi adaptada de várias metodologias para processamento de licor (STAMPAR et al., 2006; TEIXEIRA et al., 2011; SOKÓL-LETOWSKA et al., 2014). Foi utilizado álcool de cereais (96,5 ° GL), resíduo de cacau, xarope de açúcar e água potável de forma a obter um produto com 18°GL em álcool e 30 % p/v de açúcares totais adicionados.

A casca da amêndoa de cacau foi misturada, peneirada e pesada, a obtenção do extrato foi pelo processo de maceração alcóolica. Os resíduos do cacau foram colocados em infusão em álcool de cereais durante 12 dias (tempo determinado no estudo da cinética de extração). Decorrido o tempo de extração, o líquido foi filtrado obtendo-se assim, o extrato alcoólico do resíduo de cacau. Foi utilizado açúcar refinado na proporção de 3 partes de açúcar para 2 partes de água. O açúcar adicionado de água foi levado à ebulição e o xarope foi concentrado até se obter o teor de sólidos solúveis de aproximadamente 65 °Brix. O xarope foi preparado com 24 h de antecedência a etapa de mistura, em um tacho a vapor e armazenado em seguida em recipientes de vidro até o momento da mistura, para que chegasse a temperatura de $21 \pm 4^{\circ}\text{C}$, evitando assim que ocorresse aumento da temperatura do licor com consequente perda de álcool por evaporação. O licor foi armazenado a temperatura ambiente nos próprios frascos e deixados em repouso (sem agitação) durante 30 dias.

Determinação dos parâmetros físico-químicos

O licor foi avaliado quanto aos parâmetros de qualidade para bebidas (pH, sólidos solúveis totais, acidez titulável, teor alcóolico e densidade) de acordo com as normas analíticas da AOAC (2010). Os valores de pH foram medidos utilizando um pHmetro (Quimis – Q400MT). Os conteúdos de sólidos solúveis totais foram registrados em um refratômetro digital com valores expressos como °Brix. A acidez titulável foi determinada por titulação de 10 mL do licor com NaOH 0,1 M e os resultados foram expressos em gramas de ácido acético por 100 mL de licor. O teor alcóolico (GL) foi determinado de acordo com o método descrito no Manual Operacional de Bebidas e Vinagres (BRASIL, 2005). A densidade foi medida utilizando um densímetro digital (Anton Paar – DMA 5000 M). As medições foram realizadas três vezes para cada repetição.

Avaliação da capacidade antioxidante e composição fenólica

As análises de eliminação de radicais livres DPPH, determinação do poder antioxidante de redução férrica (FRAP) e composição fenólica foram determinadas como descrito anteriormente para o extrato alcoólico.

Análise sensorial

Foram efetuados testes de aceitação sensorial e intenção de compra com potenciais consumidores de licor. Os testes de aceitação sensorial foram realizados utilizando-se escala hedônica estruturada de 9 pontos, variando de desgostei muitíssimo (1) a gostei muitíssimo (9). A avaliação de intenção de compra

do produto foi feita por meio de uma ficha de avaliação, contendo uma escala hedônica verbal com cinco categorias, variando de certamente compraria (1) a certamente não compraria (5). As amostras foram servidas em copos plásticos codificados com números de três dígitos e avaliadas sob luz branca em cabines individuais.

Delineamento estatístico

Os resultados foram expressos como média \pm desvio padrão de três repetições independentes. Foram obtidos três extratos alcóolicos com casca da amêndoa de cacau de diferentes produções de chocolate, em seguida foram produzidos três licores, um para cada extrato obtido. Foi feita análise descritiva dos resultados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cinética de extração

O estudo da cinética de extração (Figura I) mostrou que o tempo ideal de maceração para obtenção de compostos com atividade antioxidante no extrato é de 12 dias.

Considerando o modelo geral da Equação 1 para explicar o efeito da atividade antioxidante no tempo de maceração para obtenção do extrato:

$$\widehat{DPPH} = DPPH_{eq} + (DPPH_0 - DPPH_{eq}) e^{-k t} \quad \text{Equação 1}$$

Em que \widehat{DPPH} é o valor estimado do DPPH após t horas de maceração e $DPPH_0$, $DPPH_{eq}$, e k são parâmetros do modelo, sendo que $DPPH_0$ corresponde ao valor estimado do DPPH no início do processo (tempo zero), $DPPH_{eq}$ representa o valor estimado do DPPH após o processo de transferência de massa atingir o equilíbrio e k está relacionado com a taxa de variação do DPPH durante o processo.

O modelo da Equação 2 mostrou que o tempo de extração interfere na avaliação da atividade antioxidante do extrato obtido, sendo este significativo ($p < 0,05$) pela análise de variância da regressão e todos os parâmetros foram significativos pelo teste t de Student.

$$\widehat{DPPH} = 0,08488 + (0,3019 - 0,08488) e^{-0,01598 t} \quad \text{Equação 2}$$

$$r^2 = 0,7056$$

A estimativa do tempo final do processo de transferência de massa com base na estabilização do DPPH considerou que:

No equilíbrio a razão $\frac{DPPH - DPPH_{eq}}{DPPH_0 - DPPH_{eq}} = e^{-k t} = 0$, porém o valor zero é um valor assintótico, ou seja, se considerar que o tempo final do processo é aquele no qual essa razão fosse nula, o tempo seria infinito. Assim, definiu-se como critério para o tempo final do processo o tempo no qual a razão de DPPH fosse um valor suficientemente pequeno, mas não nulo. Nesse trabalho considerou-se o valor final da razão de DPPH como sendo 0,01. Assim, o tempo final pode ser estimado pela seguinte equação:

$$t_f = \frac{\ln(0,01)}{-k} = 288,22h = 12,01 \text{ dias.}$$

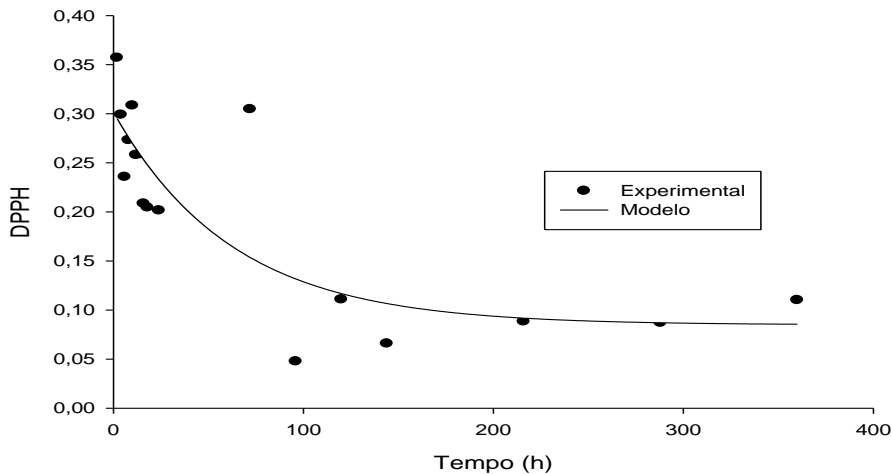


Figura I- Estudo da Cinética de Extração

Caracterização do perfil antioxidante do extrato e do licor da casca da amêndoa de cacau

Segundo SOUSA et al. (2011), não existe um método conclusivo para determinação da capacidade antioxidante em alimentos de origem vegetal e seus subprodutos, tendo em vista os vários mecanismos antioxidantes que podem ocorrer, bem como a diversidade de compostos bioativos. Vários métodos podem ser utilizados para avaliar a capacidade antioxidante, cada um com seu princípio distinto. Sendo assim, foram utilizadas as metodologias de DPPH e FRAP para inferir com maior segurança qual o mecanismo antioxidante do extrato e do licor obtidos (Tabela I).

O método DPPH apresentou para o extrato concentrado EC_{50} de $14,11 \pm 4,68 \mu\text{g.mL}^{-1}$ e para o licor sem diluições $52,02 \pm 6,02 \mu\text{g.mL}^{-1}$ indicando capacidade de sequestrar o radicais pelo mecanismo de transferência de átomos de hidrogênio. O método FRAP apresentou para o extrato concentrado $28,03 \pm 6,38 \mu\text{mol de sulfato ferroso. g de amostra}^{-1}$ e para o licor sem diluições $16,94 \pm 4,71 \mu\text{mol de sulfato ferroso.g de amostra}^{-1}$, indicando habilidade de reagir com íon Fe^{3+} . Desta forma extrato e licor apresentaram capacidade antioxidante e dois mecanismos de ação distintos. Indicação de menor

capacidade antioxidante já eram esperadas para o licor, uma vez que foi obtido pela diluição do extrato. Esta capacidade antioxidante provavelmente está associada a presença de compostos fenólicos no extrato e no licor, tal como reportado por LI & BETA (2011), SOKÓL-LETOWSKA et al. (2014) e BARROS et al. (2016) em seus estudos com diferentes matérias-primas.

Tabela I - Valores (média e desvio padrão) da capacidade antioxidante do extrato alcoólico e do licor da casca de amêndoa de cacau mensurado através de dois métodos

Concentrações $\mu\text{g.mL}^{-1}$	Parâmetros Analisados			
	Ec_{50} ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)		FRAP ($\mu\text{mol de sulfato ferroso.g de amostra}^{-1}$)	
	Extrato	Licor	Extrato	Licor
750	14,1 \pm 4,7	52,0 \pm 6,0	28,0 \pm 6,4	16,9 \pm 4,7
500	30,3 \pm 4,7	84,8 \pm 5,4	23,0 \pm 5,0	12,5 \pm 5,0
250	48,2 \pm 4,4	96,8 \pm 4,4	14,9 \pm 5,7	14,9 \pm 5,7
200	63,2 \pm 5,7	113,1 \pm 5,0	12,6 \pm 5,0	7,9 \pm 5,7
150	87,6 \pm 5,4	145,1 \pm 5,7	9,5 \pm 4,4	4,1 \pm 4,4
100	102,9 \pm 5,0	221,0 \pm 5,0	6,8 \pm 5,4	2,7 \pm 4,7
50	119,7 \pm 4,7	257,0 \pm 6,4	4,9 \pm 6,0	1,8 \pm 4,7

Ec_{50} = concentração necessária para obter um efeito antioxidante 50%; FRAP = poder antioxidante de redução férrica.

Os resultados encontrados para o teste de Folin-Ciocalteu confirmam a presença de compostos fenólicos totais para as duas amostras, sendo $133,63 \pm 20,37 \mu\text{g L}^{-1}$ para o extrato e $123,63 \pm 20,07 \mu\text{g L}^{-1}$ para o licor. OKIYAMA et al. (2017) reporta que os compostos fenólicos que estão presentes no cacau e em seus derivados podem migrar para a casca da amêndoa de cacau, gerando um produto rico em biocompostos. Estudos realizados por LECUMBERRI et al. (2007), BRUNA et al. (2009) e MARTÍNEZ et al. (2012) observaram a capacidade antioxidante positiva na casca da amêndoa de cacau e associaram a presença de compostos fenólicos tais como polifenóis solúveis, antocianinas, taninos e procianidinas.

Teores das metilxantinas teobromina (210 mg.L^{-1}) e cafeína (232 mg.L^{-1}) foram encontrados no extrato da casca da amêndoa de cacau e provavelmente estão presentes no licor. Segundo OKIYAMA et al. (2017), o cacau e seus derivados são ricos em metilxantinas, cafeína, teobromina e teofilina. A teobromina, por exemplo, migra do grão para a casca durante o processamento, principalmente no estágio de fermentação.

Os compostos fenólicos apresentam efeito benéficos à saúde, devido a suas propriedades antioxidantes que podem proteger os componentes celulares de danos oxidativos e, portanto, podem reduzir o risco de doenças degenerativas associadas ao estresse oxidativo (SCALBERT et al., 2005). As metilxantinas apresentam efeitos fisiológicos no corpo, como estimulação do sistema nervoso central, músculo cardíaco e músculo esquelético, relaxamento do músculo liso e efeitos diuréticos (OKIYAMA et al., 2017). Segundo LI & BETA, 2011, a presença de antocianinas, ácidos fenólicos e alta capacidade antioxidante fazem com que uma moderada dose do licor tenha efeitos benéficos potenciais na saúde.

Avaliação dos parâmetros físico-químicos do licor

Os resultados das análises físico-químicas estão apresentados na Tabela II. O licor do presente estudo apresentou teor alcoólico semelhante a maioria dos licores industriais de frutas, que possuem teor alcoólico, declarado em rótulo, entre 18° e 25° GL (VIERA et al., 2010). Em relação aos teores de acidez titulável total o licor da casca da amêndoa de cacau apresentou baixa acidez, o que é preferível pelos consumidores, pois segundo ALMEIDA et al. (2012) quanto menor a presença de ácidos, mais agradável e melhor será o produto ao paladar dos provadores. O licor da casca da amêndoa de cacau apresentou pH 4,47. Segundo VIERA et al. (2010) a condição ácida faz com que algumas fontes de fenóis tenham maior estabilidade, além disto, produtos com valores de pH próximos à 4,5 apresentam boa conservação. O licor desenvolvido apresentou densidade de 1224,22 kg.m⁻³. A densidade é proporcional aos teores de sólidos solúveis, uma vez que os componentes álcool e açúcar encontram-se ajustados (ALMEIDA et al., 2012). Na presente pesquisa, o licor apresentou teor de sólidos solúveis de 55 °Brix, valor superior ao reportado por VIERA et al. (2010), que encontraram valores de sólidos solúveis em licor de camu-camu de 33°Brix, entretanto, a legislação (BRASIL, 2009) permite extensa faixa de utilização de açúcar.

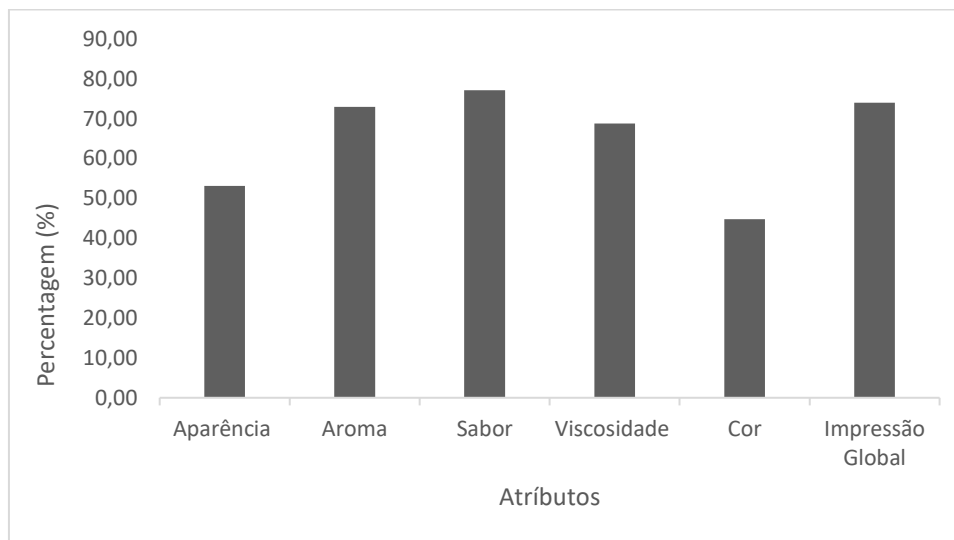
Tabela II - Resultados das análises físico-químicas do licor

Parâmetros analisados	Resultados
Teor alcoólico °GL	17,3 ± 0,0
Acidez (mg de ácido acético.mL ⁻¹)	0,3 ± 0,0
pH	4,5 ± 0,2
Densidade (kg.m ⁻³)	1224,2 ± 5,3
Sólidos solúveis (°Brix)	55,4 ± 0,4

Os resultados mostraram algumas diferenças quando comparados ao estudo realizado por ALMEIDA et al. (2012), que avaliaram licores desenvolvidos com resíduos de tangerina e encontraram pH variando entre 4,66 a 4,9, sólidos solúveis de aproximadamente 24 °Brix, densidade entre 1120 a 1125 kg.m⁻³ e teor alcoólico de 18°GL. A composição da casca da amêndoa de cacau é muito variável como a do grão do cacau e depende, além de outros fatores, da sua origem e do processamento na qual ele foi submetido (OKIYAMA et al., 2017); estes fatores podem ter influenciado nos parâmetros físico-químicos do licor elaborado a base do extrato da casca da amêndoa de cacau.

Análise sensorial

Os atributos avaliados no teste de aceitabilidade obtiveram escores entre 6,17 e 7,33; considerando a média de todas as notas atribuídas pelos julgadores. ALMEIDA et al. (2012), notaram que houve boa aceitação sensorial nos licores de casca de tangerina quanto aos atributos avaliados, devido à nota média encontrada ser sempre acima de 7,0. Considerando a nota 7,0 como a ideal observou-se que os atributos sabor, aroma e impressão global com notas 7,22; 7,33 e 7,07, respectivamente, tiveram melhor aceitação. Este fato pode ser evidenciado na Figura II que apresenta a percentagem de provadores que deram notas acima de 7,0 para cada atributo. A presença de partículas da casca da amêndoa de cacau em suspensão no licor causou a turbidez do mesmo o que pode explicar a insatisfação quanto ao atributo aparência e cor. Processos de decantação e filtração mais adequados podem ser utilizados para eliminar esta característica indesejável.



Número de provadores: 96.

Figura II – Percentual de julgadores que deram notas acima de 7,0 para cada atributo

O teste de intenção de compra do licor da casca da amêndoa de cacau revelou resultado satisfatório, pois 64,94% dos julgadores assinalaram que provavelmente ou certamente comprariam o licor. Esse resultado está próximo ao de OLIVEIRA et al. (2014) que verificaram que mais de 65% dos provadores provavelmente ou certamente comprariam os licores de graviola processados em seu estudo. Esta avaliação mostra que o licor da casca de amêndoa do cacau tem potencial para comercialização.

CONCLUSÃO

O cálculo da cinética de extração é uma ferramenta adequada para determinar o tempo de extração de licores, com base em dados científicos.

As análises físico-químicas e sensoriais mostram que o licor da casca da amêndoa de cacau apresenta características de qualidade adequadas e bons índices de aceitação, podendo ser produzidos visando agregar valor à cadeia produtiva do cacau.

O licor manteve as características antioxidantes observadas para o extrato. Neste estudo além dos compostos fenólicos, foi evidenciado também a presença das metilxantinas, cafeína e teobromina, revelando assim potencial valor funcional do licor da casca da amêndoa de cacau.

Esses resultados evidenciam que o extrato da casca da amêndoa de cacau revela-se como uma opção de ingrediente para ser utilizado de forma promissora na indústria de bebidas.

NOTA: O projeto do qual o trabalho foi gerado, foi submetido e aprovado por Conselho de Ética e encontra-se cadastrado na Plataforma Brasil com número de protocolo CAAE: 69615817.9.0000.5578.

REFERÊNCIAS

ALADEDUNYE, F.A. Natural antioxidants as stabilizers of frying oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, n. 6, p. 688-706, 2014.

ALMEIDA, E.L. et al. Elaboração de licor de casca de tangerina (*Citrus reticulata* Blanco) variedade Pokan, com diferentes concentrações de casca e tempos de processamento. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 23, n. 2, p. 259-265, 2012.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. Official methods of analysis. 20th Ed. Arlington: AOAC, 2010.

BARROS, A. et al. New grape stems-based liqueur: Physicochemical and phytochemical evaluation. **Food Chemistry**, v. 190, p. 896-903, 2016.

BRASIL. Decreto nº 6.871, de 04 de junho de 2009. Regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. 2009.

BRASIL. Instrução Normativa nº 24, de 08 de setembro de 2005. Aprova o Manual Operacional de Bebidas e Vinagres. DOU, 24/08/2005, DF, Seção 1, p. 11, 2005.

BRUNA, C. et al. Bioactive compounds and antioxidant activity of cocoa hulls (*Theobroma cacao* L.) from different origins. **Journal of Applied Botany and Food Quality**, v. 83, p. 9-13, 2009.

BYUN, Y. et al. Characterization of an antioxidant polylactic acid (PLA) film prepared with α -tocopherol, BHT and polyethylene glycol using film cast extruder. **Journal of Food Engineering**, v. 100, n. 2, p. 239-244, 2010.

CARVALHO JUNIOR, J.N. et al. Digestibilidade aparente da dieta com capim-elefante ensilado com diferentes aditivos. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, Belo Horizonte, v. 62, n. 4, p. 889-897, 2010.

LECUMBERRI, E. et al. Dietary fibre composition, antioxidant capacity and physico-chemical properties of a fibre-rich product from cocoa (*Theobroma cacao* L.). **Food Chemistry**, v. 104, n. 3, p. 948-954, 2007.

LI, W.; BETA, T. Evaluation of antioxidant capacity and aroma quality of anthograin liqueur. **Food Chemistry**, v. 127, n. 3, p. 968-975, 2011.

MANCINI, G. et al. Effect of n -methylmorpholine-n-oxide pretreatment on biogas production from rice straw, cocoa shell, and hazelnut skin. **Environmental Engineering Science**, v. 33, p. 843-850, 2016.

MARINOVA, D. et al. Total phenolics and total flavonoids in bulgarian fruits and vegetables. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 40, p. 255-260, 2005.

MARTÍNEZ, R. et al. Chemical, technological and in vitro antioxidant properties of cocoa (*Theobroma cacao* L.) co-products. **Food Research International**, v. 49, n. 1, p. 39-45, 2012.

MARTÍNEZ-CERVERA, S. et al. Cocoa fibre and its application as a fat replacer in chocolate muffins. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 3, p. 729-736, 2011.

MURPHY, J. The Principles and Practice of Bar and Beverage Management - The Drinks Handbook, Goodfellows Publishing Ltd, Oxford, Inglaterra, p. 243-247, 2013.

OKIYAMA, D.C.G. et al. Cocoa shell and its compounds: Applications in the food industry. **Trends in Food Science & Technology**, v. 63, p. 103-112, 2017.

OLIVEIRA, E.N.A. et al. Aproveitamento agroindustrial da graviola (*Annona muricata* L.) para produção de licores: Avaliação sensorial. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 5, p. 33-42, 2014.

- RIBAS, M.C. et al. Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 315-326, 2014.
- RISNER, C.H. Simultaneous determination of theobromine, (+)-catechin, caffeine and (-)-epicatechin in standard reference material baking chocolate 2384, cocoa, cocoa beans, and cocoa butter. **Journal of Chromatographic Science**, v. 46, p. 892-899, 2008.
- RUFINO, M.S.M. et al. Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pelo Método de Redução do Ferro (FRAP). **Embrapa Agroindústria Tropical**, 1ª edição on line, 2006.
- SCALBERT, A. et al. Dietary polyphenols and the prevention of diseases. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 45, p. 287-306, 2005.
- SOKÓL-LETOWSKA, A. et al. Composition and antioxidant activity of red fruit liqueurs. *Food Chemistry*, v. 157, p. 533–539, 2014. STAMPAR, F. et al. Traditional walnut liqueur – cocktail of phenolics. **Food Chemistry**, v. 95, p. 627-631, 2006.
- SOUSA, M.S.B. et al. Caracterização nutricional e compostos antioxidantes em resíduos de polpas de frutas tropicais. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 3, p. 554-559, 2011.
- STAMPAR, F. et al. Traditional walnut liqueur – cocktail of phenolics. **Food Chemistry**, v. 95, p. 627-631, 2006.
- TEIXEIRA, L.J.Q. et al. Comparação da cinética de extração em licores de café utilizando diferentes fontes alcoólicas: álcool de cereais e cachaça. **Enciclopédia biosfera**, Goiânia, v. 7, p. 329-346, 2011.
- VIERA, V.B. Produção, caracterização e aceitabilidade de licor de camu-camu (*Myrciaria dúbia* (H.B.K.) Mcvaugh). **Alimentos e Nutrição, Araraquara**, v. 21, n. 4, p. 519-522, 2010.

IV - CAPÍTULO II – Características antioxidantes, tecnológicas e sensoriais do bolo de chocolate preparado com casca da amêndoa de cacau em pó como substituinte da farinha de trigo

RESUMO

A casca da amêndoa de cacau é um resíduo da indústria cacaeira gerado após a torra da amêndoa. Seu uso como ingrediente na indústria de alimentos mostra-se como uma alternativa que vem sendo estudada, sendo a área de panificação uma boa opção para aplicação da mesma. Este trabalho teve como objetivo propor a elaboração de bolo de chocolate com substituições da farinha de trigo por casca da amêndoa de cacau em pó. Foram utilizadas cinco formulações com diferentes percentuais de substituição da farinha de trigo pela casca da amêndoa de cacau em pó, com níveis de substituição de 25%, 50%, 75%, 100% e 0% (controle). Os bolos obtidos foram avaliados por características tecnológicas (volume, perfil de textura, firmeza e cor), perfil antioxidante (DPPH, sistema β -caroteno/ácido linoleico, compostos fenólicos, antocianinas e taninos) e testes sensoriais (Dominância Temporal das Sensações-TDS e aceitação). Quanto às características tecnológicas e a atividade antioxidante, os bolos foram influenciados pelas diferentes concentrações da casca da amêndoa de cacau, quando comparados ao controle. Os bolos contendo até 75% da casca da amêndoa de cacau em pó apresentaram aceitação sensorial satisfatória. A casca da amêndoa de cacau em pó mostra-se como uma alternativa de substituto de ingredientes a ser utilizado de forma promissora na indústria de alimentos.

Palavras-chave: Resíduo agroindustrial, Compostos fenólicos, TDS, Produtos de panificação.

ABSTRACT

Cocoa seed shell is a residue of the cocoa industry generated after bean toast. Its use as an ingredient in the food industry is an alternative that has been studied, being the baking area a good option for its application. This work had the objective of proposing the elaboration of chocolate cake with substitutions of wheat flour by cocoa seed shell powder. Five formulations with different percentages of substitution of wheat flour by cocoa seed shell powder were used, with substitution levels of 25%, 50%, 75%, 100% and 0% (control). The cakes were evaluated by technological characteristics (volume, texture profile, firmness and color), antioxidant profile (DPPH, β -carotene system/linoleic acid, phenol compounds, anthocyanins and tannins) and sensorial tests -TDS and acceptance). Regarding the technological characteristics and the antioxidant activity, the cakes were influenced by the different concentrations of the cocoa seed shell when compared to the control. The cakes containing up to 75% of cocoa seed shell powder presented satisfactory sensorial acceptance. The cocoa seed shell powder is shown as an alternative substitute ingredient to be used promisingly in the food industry.

Keywords: Agroindustrial waste, Phenolic compounds, TDS, Bakery products.

1. INTRODUÇÃO

A indústria de alimentos produz ao longo de sua cadeia uma grande quantidade de resíduos agroindustriais. As indústrias processadoras de frutos geram resíduos (casca, sementes e bagaços) que constituem cerca de 65% a 70% da massa total dos frutos, com algumas variações, conforme a espécie do fruto (Sousa, Vieira, Silva, Lima & 2011). Nos últimos anos, vários pesquisadores estudaram o

aproveitamento de resíduos, como as cascas e sementes de frutos, gerados pelas agroindústrias para a produção de alimentos ou ingredientes como por exemplo farinhas (Ajila, Aalami, Leelavathi, Rao & 2010; Aziz, Wong, Bhat, Cheng & 2012; Coelho & Wosiacki, 2010; Pelissari, Mahecha, Sobral & Menegalli, 2012) evitando o descarte inapropriado e desperdício dessas partes usualmente não consumíveis.

Na cadeia produtiva do cacau é gerado uma grande quantidade de resíduo vegetal, que é subaproveitado. Novas tecnologias tais como a utilização dos resíduos do cacau para produção de biofertilizantes, biogás, briquetes e enzimas microbianas para acelerar a produção de biocombustível tem sido estimulada para o emprego e a redução destes resíduos e assim, aproveitar integralmente o fruto do cacau (*Theobroma cacao* L.) (Gonzales, Lima, Vital & Rodrigues, 2013). Em geral os resíduos da agroindústria cacauí são destinados para fins não alimentícios (Diniz, Druzian & Audibert, 2012; Rocha Neto et al., 2010), desta forma, o desenvolvimento de produtos destinados a alimentação humana a base destes subprodutos, e que não contenham fatores que impeçam o seu consumo, são também uma alternativa para agregar valor à essa cadeia produtiva.

A casca (tegumento) do cacau é o resíduo gerado após a torra da amêndoa do cacau e geralmente é subutilizado ou considerado como detrito da indústria cacauí. Alguns estudos e patentes vem sendo desenvolvidas com o propósito de dar um fim adequado para esse produto em várias áreas (Jahurul et al., 2013; Mancini, Papirio, Lens & Esposito, 2016; Ribas et al., 2014). Na área de alimentos estudos apontam o uso da casca da amêndoa de cacau como substituto da amêndoa de cacau (Medeiros & Lannes, 2009), substituto de gordura em bolos de chocolate (Martínez-Cervera, Salvador, Muguerza, Moulay & Fiszman 2011), ingrediente intermediário para alimentos funcionais (Martínez et al., 2012) e substituto de antioxidantes sintéticos em óleos para fritura (Aladedunye, 2014). Segundo Okiyama, Navarro & Rodrigues (2017), a casca da amêndoa de cacau pode ser aplicada na indústria de alimentos como um ingrediente de grande versatilidade, que inclusive pode ser considerado um ingrediente funcional de grande valor por poder adicionar sabor e características bioativas ao alimento ao qual for adicionado.

Os produtos de panificação são amplamente difundidos e apreciados em todo o mundo e têm se mostrado como ótima opção para se utilizar ingredientes obtidos por meio de resíduos agroindustriais. Face ao exposto, esta pesquisa teve como meta avaliar a casca da amêndoa de cacau, e sua posterior aplicação no desenvolvimento de bolos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os resíduos da indústria de cacau utilizados para elaboração dos licores, casca da amêndoa de cacau, foram obtidos por doações de produtores de chocolate de uma empresa cacaeira da região de Ilhéus-BA. A casca após ser retirada da amêndoa foi coletada, guardada em sacos plásticos e armazenada a temperatura ambiente até o momento da utilização. O tipo do cacau bem como o período da produção não foi considerado para coleta das cascas. Foram utilizadas cascas de três produções distintas de chocolate configurando assim três repetições.

Para obtenção da casca da amêndoa de cacau em pó, a casca foi triturada em moinho de bola com câmara fechada, modelo MA350 - Marconi e posteriormente peneirados e armazenados em embalagens a vácuo, em temperatura ambiente, até o momento do uso.

2.1. Caracterização da casca da amêndoa de cacau em pó

Para caracterização da casca da amêndoa de cacau em pó foram realizadas análises de umidade, cinzas, acidez total, carboidratos, lipídeos e proteínas, todas conforme as Normas Analíticas da AOAC (2010). Foram também feitas as análises de açúcar solúvel total, composição mineral, perfil de ácidos graxos, determinação de antocianinas e taninos. As análises foram realizadas em triplicata para três diferentes repetições de casca da amêndoa de cacau em pó.

2.1.1. Determinação de açúcar solúvel total

Os teores de açúcares solúveis totais foram determinados pela reação com o reagente de antrona (Hodge & Hodfreiter, 1962). Utilizou-se 1 g da amostra, na qual foi adicionado 80 mL de álcool 95% em seguida foi levado a ebulição por 1 h em banho maria. Foi deixado em repouso por 16 h e depois foi filtrado em papel de filtro. O filtrado foi colocado em um erlenmeyer de 250 mL, lavado com 25 mL de álcool 95% e levado a chapa aquecedora, para que ocorresse a evaporação do líquido. Posteriormente, o extrato foi colocado em uma proveta de 100 mL e completou-se o volume. Para determinação dos teores de açúcares solúveis totais, 1 mL do extrato diluído foi adicionado a 2 mL de antrona, e levados em banho maria fervente, por 8 min. Em seguida as amostras foram resfriadas em banho de gelo e a leitura foi feita a 620nm. As análises foram realizadas em triplicata para três diferentes repetições de casca da amêndoa de cacau em pó.

2.1.2. Composição mineral

A composição mineral das amostras da casca da amêndoa de cacau em pó, foram realizadas em triplicata, de acordo com a metodologia proposta por Malavolta, Vitti & Oliveira (1997). Foram preparados extratos de digestão nitroperclórica, através dos quais se determinou os teores médios de P, K, Ca, Mg, S, B, Cu, Mn, Zn e Fe. Em extrato de digestão nitroperclórica o K foi analisado por fotometria de chama, o P por colorimetria pelo método molibdovanadato, o S por turbidimetria e o Ca, Mg, B, Cu, Zn, Mn e Fe, por espectrometria de absorção atômica.

2.1.3. Perfil de ácidos graxos

Os ácidos graxos da casca da amêndoa de cacau em pó foram extraídos pelo método Soxhlet (IAL, 2008). Posteriormente, foram preparados os ésteres metílicos de ácidos graxos de acordo com a metodologia proposta por o Instituto Adolfo Lutz (2008). Os ésteres de ácidos graxos foram analisados com um cromatógrafo a gás Thermo Finnigan, modelo Trace-GC-Ultra, equipado com detector de ionização de chama (DIC) e coluna capilar de sílica fundida BPX-70 (120 mm, 0,25 mm d.i). As vazões dos gases (White Martins) foram de 6,5 mL.min⁻¹ para o gás de arraste (H₂); 30 mL.min⁻¹ para o gás auxiliar (N₂); 30 mL.min⁻¹ para o H₂ e 250 mL.min⁻¹ para o ar sintético da chama. A razão da divisão da amostra foi de 90:10. Os parâmetros de funcionamento foram estabelecidos após verificação da condição de melhor resolução. As temperaturas do injetor e detector foram 250°C e 280°C, respectivamente. A temperatura da coluna foi programada a 140°C por 10 min, seguido por uma primeira rampa de 15°C/min até atingir 200°C, permanecendo por 1 min. A segunda rampa foi de 10°C/min até atingir 230°C, permanecendo 1 min nesta temperatura. A terceira rampa de 0,4°C/min até atingir 233°C por 3 min. A última rampa foi de 0,5°C/min até atingir 238°C por 2 min. O tempo total de análise foi de 41,50 min. As injeções foram realizadas em triplicata e os volumes das injeções foram de 1,2 µL. As áreas dos picos dos ésteres metílicos de ácidos graxos foram determinadas através do software ChromQuest 4.1. A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada por comparação dos tempos de retenção de padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos e a quantificação feita por curvas padrões obtidos com esses padrões.

2.2. Avaliação da capacidade antioxidante da casca da amêndoa de cacau em pó

2.2.1. Determinação da capacidade antioxidante total pelo método de DPPH

Uma alíquota do sobrenadante (0,1 mL) foi misturada com 3,9 mL de DPPH (2,2-difenil-1-picrilidrazilo) 0,06 mM em metanol a 80%. A mistura foi vigorosamente agitada em agitador de tubos durante 1 min e depois foi deixada em repouso à temperatura ambiente no escuro por 50 min. A absorbância foi lida a 515 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-VIS. O equipamento foi zerado com metanol 80% (Byun, Kim & Whiteside, 2010).

A partir das absorbâncias obtidas das diferentes diluições dos extratos, plotou-se a absorbância no eixo Y e a concentração (mg.L^{-1}) no eixo X e determinou-se a equação da reta (Equação 1). Para calcular a capacidade antioxidante substituiu-se a absorbância equivalente a 50% da concentração do DPPH pelo y (Equação 1) e encontrou-se o resultado que corresponde à quantidade de amostra necessária para reduzir em 50% a concentração inicial do radical DPPH (CE_{50}).

Cálculo do CE_{50}

$$y = -ax + b \quad \text{Equação (1)}$$

$y = \text{Absorbância inicial do controle} \cdot 2^{-1}$

$x = \text{CE}_{50} (\text{mg.L}^{-1})$.

Os testes de atividade de eliminação de radicais livres DPPH foram todos realizados em triplicata.

2.2.2 Determinação da capacidade antioxidante total pelo sistema β -caroteno/Ácido Linoleico

A determinação da atividade antioxidante total pelo sistema β -caroteno/ácido linoleico, foi determinada espectrofotometricamente de acordo com a metodologia apresentada por Lopes-Lutz, Alviano, Alviano & Kolodziejczyk, (2008) com modificações. Inicialmente, foi preparada uma solução contendo 40 μL de ácido linoleico, 600 mg de Tween 20, 6 mg de β -caroteno e 30 mL de clorofórmio. Todo o clorofórmio foi removido, utilizando um rotavaporador, e depois disso, 150 mL de água destilada saturadas com oxigênio foram adicionadas à mistura sob agitação constante. No tubo de ensaio, foram adicionados 2,7 mL desta solução a 0,3 mL do extrato e o controle negativo foi adicionado 0,3 mL de etanol. Para comparar as atividades, o BHT padrão (controle positivo) foi avaliado. Absorbância foi medida imediatamente a 470 nm em um espectrofotômetro. Após a absorbância inicial leitura, os tubos foram incubados em banho-maria a 50°C sob a luz para a reação de oxidação, e a segunda leitura foi realizada após 60 min de incubação. Todas as leituras foram realizadas em triplicado. A capacidade

antioxidante equivalente à BHT (BHT mg equivalente. g de amostra⁻¹) foi determinada pela equação $y = 4,0421x + 76,369$, $R^2 = 0,9208$.

2.3. Determinação dos compostos fenólicos da casca da amêndoa de cacau em pó

2.3.1. Determinação de antocianinas

A determinação de antocianinas totais foi realizada segundo o método descrito por Lees & Francis (1972), com algumas adaptações de Barcia, Pertuzatti, Jacques, Godoy & Zambiasi, (2012). Utilizou-se 1 g da amostra, na qual foi adicionado 25 mL da solução extratora a base de etanol acidificado com ácido clorídrico e foram deixadas em repouso por 1 h a temperatura ambiente. Após esse período as amostras foram filtradas e os filtrados foram coletados em balões volumétricos de 50 mL, aferidos com a solução extratora. Em seguida, foi efetuada a leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda de 535 nm. A quantificação de antocianinas foi feita por meio da equação descrita abaixo, e o resultado expresso em miligramas de cianidina-3-glucosídeo por 100g da amostra.

$$AT = \left(\frac{Abs \times PM \times FD}{\varepsilon} \right) \times 100$$

Onde:

AT = antocianinas totais expressas em mg da antocianina em 100 g de amostra;

Abs = absorvância do extrato filtrado lida a 535 nm;

PM = peso molecular da cianidina-3-glucosídeo (449,2 g.mol⁻¹);

FD = fator de diluição dado pela razão entre o volume final da solução após a adição do tampão e pelo volume da alíquota da amostra;

ε = coeficiente de extinção molar da cianidina-3-glicosídeo em solução etanólica acidificada à 535nm, cujo valor é 26900 L.(cm.mg)⁻¹ e 100 é utilizado para expressar o valor por 100 gramas de amostra.

2.3.2. Determinação de taninos

A determinação de taninos foi realizada de acordo com o método colorimétrico de Folin-Denis, conforme AOAC (1990) e Deshpande, Cheryan & Salunke (1986). Colocou-se 1 g da amostra em Erlenmeyer, no qual foi adicionado 80 mL de metanol a 50% e levados a ebulição por 15 min em banho-maria. Em seguida a amostra foi filtrada e o resíduo do filtro foi transferido para o mesmo Erlenmeyer de uso inicial, onde foram adicionados novamente 80 mL de metanol a 50% e submetidos a banho-maria por 15 minutos. Este procedimento foi realizado por três vezes. Em seguida o filtrado foi colocado em

chapa elétrica quente para evaporar o material até aproximadamente 5 mL. O material foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL e o volume foi completado com água destilada. As leituras das amostras foram feitas em espectrofotômetro no comprimento de onda de 760 nm. O resultado equivalente a mg de ácido tânico. 100g^{-1} foi determinado pela equação $y = 4,3095x + 0,0225$, $R^2 = 0,9956$.

2.3.3. Determinação dos compostos fenólicos utilizando o reagente Folin-Ciocalteu

O conteúdo fenólico total foi determinado por análise espectrofotométrica utilizando o reagente Folin-Ciocalteu (Marinova, Ribarova & Atanassova, 2005). Em tubo de ensaio foram adicionados 0,5 mL da amostra e 2,5 mL do reagente Folin-Ciocalteu (10%). A solução foi homogeneizada e, em seguida acrescentou-se 2 mL de solução saturada de carbonato de sódio (Na_2CO_3). Decorridas 2h de repouso foram realizadas as leituras em triplicata das absorvâncias em espectrofotômetro a 750 nm. O branco foi realizado nas mesmas condições, substituindo a amostra por água destilada. A partir da equação da reta ($y = 0,0113x + 0,058$, $R^2 = 0,9888$), obtida através de curva de calibração, realizou-se o cálculo do teor de fenólicos totais, expresso em miligramas de ácido gálico por 100g de amostra.

2.3.4. Determinação dos compostos fenólicos utilizando o reagente Fast Blue BB

Foram utilizados 4 mL da solução padrão e de amostras. Estes foram colocados em tubos contendo 0,4 mL de Fast Blue BB 0,01% (p:v), agitados durante 1 min em vortex, sendo adicionado em seguida 0,4 mL de NaOH a 5% (p:v) e deixado em repouso em temperatura ambiente por 1 h. Em seguida mediu-se a absorvância a 420 nm em espectrofotômetro. O ácido gálico foi utilizado como padrão. A partir da equação ($y = 54,612x + 175,54$, $R^2 = 0,6413$) realizou-se o cálculo do teor de fenólicos expressos em miligramas de ácido gálico para cada 100g de amostra.

2.3.5. Perfil de fenólicos

Os extratos foram preparados seguindo-se a metodologia descrita por Ramaiya, Bujang, Zakaria, King & Sahrir, (2013). Para a extração foram utilizados 2,5 g de amostra, homogeneizada em 20 mL de metanol grau HPLC 70% (v/v), durante 1 h em banho ultrassônico, à temperatura ambiente. O extrato obtido foi centrifugado a 1500 rpm durante 15 min à 4°C e filtrado em papel de filtro com porosidade 14 μm . Para a injeção das amostras, os extratos foram novamente filtrados utilizando-se filtros de membrana porosa com 0,45 μm . Para identificação e quantificação dos compostos fenólicos foi utilizado cromatógrafo líquido de alta eficiência com detecção de diodo (HPLC-DAD/UV-Vis), coluna C18, 5 μm (250 mm x 4,6 mm), mantida a 35°C, fase móvel solução de metanol:água:ácido acético (70:28:2 %v/v)

e razão de fluxo $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As equações para determinação dos compostos foram: $y = (7 \times 10^9) x + 739,34$, $R^2 = 0,9969$ (ácido gálico); $y = (3 \times 10^9) \cdot x - 233,23$, $R^2 = 0,9968$ (catequina); $y = (7 \times 10^9) x - 1844,4$, $R^2 = 0,9844$ (ácido clorogênico); $y = (1 \times 10^{10}) \cdot x - 2181,2$, $R^2 = 0,9918$ (ácido cafeico) e $y = (1 \times 10^{10}) \cdot x - 23,522$, $R^2 = 0,9989$ (vanilina).

2.4. Processamento do bolo de chocolate a partir da casca da amêndoa de cacau em pó

A formulação padrão do bolo foi elaborada com base nos seguintes ingredientes básicos (farinha de trigo, ovos, óleo de soja, leite, açúcar refinado e fermento em pó) com ingredientes adicionais, como casca da amêndoa de cacau em pó, chocolate em pó (50% de cacau) e essência de chocolate.

A partir da formulação padrão foram elaborados bolos com substituição da farinha de trigo por casca da amêndoa de cacau em pó. Foram elaboradas cinco formulações dos bolos, sendo: F0 = padrão (0%) – sem adição da casca da amêndoa de cacau em pó e as demais com substituição de 25% (F1), 50% (F2), 75% (F3) e 100% (F4). Estes níveis foram definidos através de testes preliminares realizados com o produto.

Primeiro foram misturados o leite, o óleo e os ovos em liquidificador doméstico. Em seguida, foi realizada a inclusão dos ingredientes secos, previamente reunidos, na mistura líquida e a massa foi mexida manualmente até a completa homogeneização. A massa foi colocada em formas unitárias. Em seguida, foi levada ao forno a gás, à temperatura de 110°C , por 45 minutos. Após assados, os bolos foram resfriados em temperatura ambiente para, então, serem realizadas a análises. Foram realizadas três repetições de cada formulação.

2.5. Avaliação das propriedades tecnológicas do bolo

As propriedades tecnológicas dos bolos cozidos foram analisadas seguindo o método utilizado em Lu, Lee, Mau & Lin (2010).

- Cor

A análise de cor foi realizada em triplicata em um espectrofotômetro modelo Spectrophotometer CM-5. Utilizou-se o sistema CIE- $L^*a^*b^*$ (L^* = luminosidade; a^* = vermelho/ verde; b^* = amarelo/azul), sendo também obtidos os valores de croma (C^*) e tonalidade cromática (H^*), com ângulo do observador de 10° e iluminante D65.

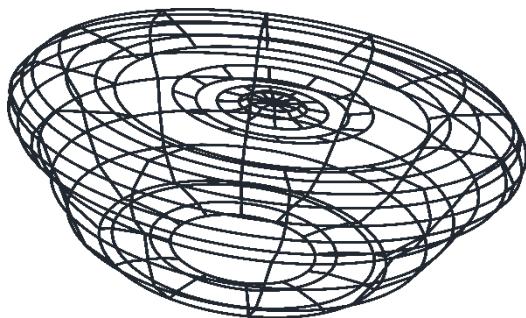
- Perfil de textura e firmeza

A firmeza dos bolos foi avaliada através da força de perfuração na sua superfície e do perfil de textura (TPA) no seu interior. As análises foram realizadas utilizando-se o texturômetro de bancada TAXT Plus (Stable Micro Systems). Os parâmetros utilizados para determinar a firmeza, foram: velocidade de pré-teste de 1 mm.s^{-1} ; velocidade de teste de $1,7 \text{ mm.s}^{-1}$, velocidade de pós-teste de 10 mm.s^{-1} ; compressão de 40% da altura da amostra; probe cilíndrico de alumínio com diâmetro de 20 mm. Para análise de perfil de textura (TPA): velocidade pré-teste de $2,0 \text{ mm.s}^{-1}$; velocidade de teste de $1,0 \text{ mm.s}^{-1}$; velocidade pós-teste de $5,0 \text{ mm.s}^{-1}$; tempo entre as duas compressões de 5 s; probe cilíndrico de alumínio com diâmetro de 36 mm. Foram avaliados os parâmetros dureza, adesividade, flexibilidade, coesividade, gomosidade, mastigabilidade e resiliência. Foram realizadas três repetições para cada amostra.

- Volume

Os volumes das amostras foram obtidos por um método computacional, onde fotos em diferentes posições eram produzidas de cada bolo utilizando uma câmera digital (16.0 Megapixels). Em seguida, importaram-se as imagens para o programa AutoCAD® 2018 e ajustaram-se as imagens digitais na escala 1:1 por meio da aplicação do comando *Scale*. Logo em seguida, contornaram-se as imagens das amostras com uma *Polyline*, as quais foram divididas em dois planos imaginários perpendiculares entre si. Assim, aplicou-se o comando *Rotate*, transformando os contornos das imagens digitais em figuras tridimensionais (Figura 1). Os valores do volume dos bolos foram adquiridos pelo método computacional aplicando-se o comando *Properties* nas imagens tridimensionais.

Figura 1 - Representação tridimensional do bolo



2.6. Avaliação da capacidade antioxidante do bolo

A avaliação da capacidade antioxidante do bolo foi realizada pelos métodos de DPPH e pelo sistema β -caroteno/ácido linoléico, utilizando a mesma metodologia descrita para a casca da amêndoa de cacau em pó no item 2.2.

2.7. Determinação dos compostos fenólicos do bolo

A determinação de antocianinas, a determinação do conteúdo fenólico total utilizando os reagentes Folin-Ciocalteu e Fast Blue, e a determinação do perfil de fenólicos foram realizados como descrito para análise da casca da amêndoa de cacau em pó, no item 2.3.

2.8. Análise sensorial

2.8.1. Teste de aceitação

Foi realizado o teste de aceitação das amostras de bolo em relação aos atributos: aparência, textura, aroma, sabor e impressão global utilizando escala hedônica estruturada de 9 pontos (1= desgostei extremamente a 9= gostei extremamente) (Mau et al., 2015).

2.8.2. Análise Descritiva - Dominância temporal das Sensações (TDS)

A análise de TDS foi conduzida de acordo com Pineau et al. (2009), utilizando o programa de aquisição de dados Sensomaker (Nunes & Pinheiro, 2012) nas seguintes condições: duração total da análise de 40 s com um "tempo de atraso" de 2 s. Essas condições foram determinadas por um grupo de foco, considerando o tempo gasto para cada provador para avaliar as amostras de bolo. A lista de atributos também foi definida pelo grupo de foco. Para isto, as amostras foram fornecidas aos provadores e estes anotaram todas as sensações percebidas, em seguida as respostas dos avaliadores foram recolhidas e comparadas em uma discussão do grupo. Posteriormente, apenas os atributos mais percebidos foram selecionados e mantidos para a análise de TDS, isto é: areosidade, sabor doce, sabor de chocolate amargo, sabor amanteigado e o sabor de cacau.

Antes de realizar a análise, os provadores receberam treinamento para familiarizar-se com a metodologia TDS e com o teste sensorial. Em seguida, avaliaram as amostras em três repetições. Para que não houvesse nenhum equívoco, os provadores foram instruídos que o gosto dominante é aquele que se percebeu ter com maior clareza e predominância; ou seja, a percepção mais marcante em um

determinado momento (Pineau et al., 2009). As amostras (aproximadamente 5 g) foram equilibradas e codificadas em copos de plástico branco descartáveis codificados com números de três dígitos. Os avaliadores foram instruídos a provar e avaliar cada amostra e a enxaguar a boca com água entre amostras.

2.9. Delineamento estatístico

O experimento foi conduzido no delineamento inteiramente casualizado (DIC) com três repetições. Os resultados foram avaliados pela análise de variância (ANOVA) com posterior comparação das médias pelo teste Tukey, ao nível de 5% de significância ($p < 0,05$). Um mapa de preferência interno foi construído usando o software SensMaker. Para avaliar os resultados da análise sensorial, foi realizada uma matriz de correlação dos escores dos atributos entre os membros do painel que replica as características que discriminaram significativamente entre as amostras. Para calcular as curvas do TDS foi utilizado o software SensMaker. As curvas foram suavizadas e o nível de chance e o nível de significância foram calculados. O nível de chance foi definido como a taxa de dominância de um atributo que ocorreria por acaso. O nível de significância, ou seja, o valor mínimo de uma taxa de dominância que provavelmente não ocorreria por acaso, foi calculado usando o intervalo de confiança de uma proporção binomial com base em uma aproximação normal (Pineau et al., 2009).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação da casca da amêndoa de cacau em pó

A composição aproximada da casca da amêndoa de cacau em pó está apresentada na Tabela 1. Os resultados mostram alto teor de carboidratos, sendo estes principalmente não solúveis, aproximadamente 61,3%. Apresentaram também na sua constituição minerais que devem ser consumidos diariamente pelos indivíduos Mg, P, Cu, Fe, Mn, Zn e Ca. O perfil de ácidos graxos (Tabela 2), mostrou em geral ácidos graxos saturados de cadeia longa.

Outros estudos mostram a composição da casca da amêndoa de cacau, estando alguns valores em acordo com os encontrados neste estudo. Medeiros & Lannes (2009), avaliaram cacau em pó e alguns dos seus substitutos dentre eles o composto de cacau tendo encontrado valores de umidade ($8,10 \pm 0,06$ %), lipídeos ($7,44 \pm 0,05$ %), proteínas ($13,30 \pm 0,28$ %), carboidratos (64,05 %) e cinzas ($7,11 \pm 0,05$ %). Martínez et al. (2012) encontraram umidade de 77 ± 1 g/kg, proteína 150 ± 2 g/kg, lipídeos $20,2 \pm 0,3$, carboidratos $178,0 \pm 0,9$ g/kg e cinza 73 ± 1 g/kg. A composição da casca da amêndoa de cacau é

muito variável como a do grão do cacau e depende, além de outros fatores, da sua origem e do processamento na qual ele foi submetido (Okiyama, Navarro & Rodrigues, 2017).

A casca da amêndoa de cacau apresentou alguns dos minerais em quantidades acima ou muito aproximadas as quantidades de ingestão diárias recomendadas (IDR) como por exemplo, Mg 260 mg, P 700 mg, Cu 900 µg, Fe 14 mg, Mn 2,3 mg, Zn 7 mg.

Em relação a composição dos ácidos graxos da casca da amêndoa de cacau, pode-se observar a presença de ácidos graxos saturados e insaturados de cadeia longa e predominância dos ácidos esteárico, oleico e palmítico. Segundo Okiyama, Navarro & Rodrigues (2017), a temperatura na qual o grão do cacau é submetido durante o processo de torra pode influenciar no perfil dos ácidos graxos da casca da amêndoa de cacau, uma vez que pode causar a hidrólise dos triacilgliceróis.

Tabela 1 - Composição química da casca da amêndoa de cacau em pó

Componentes	Resultado
Acidez total (g.100g ⁻¹)	11,4 ± 0,02
Umidade (g.100g ⁻¹)	7,63 ± 0,11
Lipídios Totais (g.100g ⁻¹)	8,42 ± 0,78
Proteína Totais (g.100g ⁻¹)	16,5 ± 0,18
Carboidratos (g.100g ⁻¹)	61,8 ± 0,27
Açúcar solúvel total (g.100g ⁻¹)	0,50 ± 0,02
Cinzas (g.100g ⁻¹)	5,69 ± 0,02
P (% p/p)	0,55 ± 0,05
K (% p/p)	1,96 ± 0,19
Ca (% p/p)	0,09 ± 0,02
Mg (% p/p)	0,65 ± 0,07
S (% p/p)	0,19 ± 0,02
B (ppm)	32,0 ± 1,66
Cu (ppm)	29,2 ± 2,83
Mn (ppm)	36,2 ± 4,16
Zn (ppm)	66,5 ± 7,03
Fe (ppm)	132 ± 15,76

P= fósforo; K= potássio; Ca= cálcio; Mg= magnésio; S= enxofre; B= boro; Cu= cobre; Mn= manganês; Zn= zinco; Fe= ferro.

Tabela 2 - Perfil de ácidos graxos da casca da amêndoa de cacau em pó

Ácido Graxo	Tempo de retenção	% Área
Ácido mirístico (C 14:0)	17,1	0,11
Ácido palmítico (C16:0)	20,6	28,0
Ácido palmitoleico (16:1)	21,8	0,22
Ácido heptadecanóico (C 17:0)	22,2	0,21
Ácido esteárico (C 18:0)	24,0	34,7
Ácido oleico (C 18:1)	25,0	32,1
Ácido linoleico (C 18:2)	26,4	3,21
Ácido araquídico (C 20:0)	27,4	1,03
Ácido beénico (C 22:0)	29,8	0,28
Ácido lignocérico (C 24:0)	32,6	0,15

A capacidade antioxidante da casca da amêndoa de cacau em pó foi avaliada por sua habilidade de sequestrar radicais livres e também avaliando a presença de constituintes que estão associados a características antioxidantes de compostos naturais (Tabela 3). Em geral vários fatores podem interferir na capacidade antioxidante, logo, para que se obtenha resultados confiáveis, mais de um teste deve ser realizado para levar em consideração vários mecanismos de ação antioxidante (Schinella et al., 2010). Os resultados mostraram valores positivos quanto à capacidade de sequestrar o radical 2,2-difenil-1-picrilidrazilo e também quanto à proteção a oxidação do β -caroteno. Observou-se a presença de compostos fenólicos sendo estes representados pelas antocianinas, taninos, ácido gálico, ácido clorogênico e ácido cafeico.

Martínez et al. (2012), avaliaram a capacidade antioxidante de extratos obtidos com diferentes solventes a partir da casca da amêndoa de cacau e, assim como neste estudo, encontrou capacidade antioxidante para os mesmos. Segundo este autor a capacidade antioxidante pode estar associada a presença de compostos fenólicos. Lecumberri et al. (2007) observaram a presença de compostos fenólicos (polifenóis solúveis e taninos), e associaram este fato a capacidade antioxidante exibida pela casca da amêndoa de cacau. Desta forma a capacidade antioxidante avaliado neste estudo, pode também, estar relacionada a presença dos compostos fenólicos anteriormente apresentados.

Tabela 3 - Capacidade antioxidante da casca da amêndoa de cacau em pó

Parâmetros	Resultados	
DPPH (g amostra/g DPPH)	47,9 ± 0,00	
β-caroteno/ácido linoleico (% proteção)	93,6 ± 3,81	
Fenólicos totais – Folin-Ciocalteu (mg ác. Gálico.100g ⁻¹)	95,0 ± 2,74	
Fenólicos totais – Fast Blue (mg ác. Gálico.100g ⁻¹)	173 ± 5,01	
Antocianinas totais (g.100g ⁻¹)	4,70 ± 0,26	
Taninos (mg ác. Tânico.100g ⁻¹)	670 ± 34,98	
Perfil de fenólicos		
Composto	Tempo de retenção (min)	Quantidade (mg ácido.100g⁻¹)
Ácido gálico	6,78	2,02x10 ⁻⁶
Ácido clorogênico	12,2	1,58x10 ⁻⁶
Ácido cafeico	14,0	1,57x10 ⁻⁴

DPPH= 2,2-difenil-1-picrilidrazilo.

A casca da amêndoa de cacau em pó apresentou características químicas adequadas para ser utilizada como ingrediente em formulações de massas panificáveis. Chama atenção o alto teor de carboidratos não solúveis e também a capacidade antioxidante devido à presença em sua composição de compostos fenólicos que podem inferir em propriedades funcionais aos produtos desenvolvidos.

3.1. Elaboração de bolo de chocolate a base da casca da amêndoa de cacau em pó

3.1.1. Avaliação das propriedades tecnológicas do bolo

Os resultados do volume, perfil de textura (dureza, adesividade, coesividade, mastigabilidade e resiliência) firmeza e cor do bolo elaborado com diferentes concentrações da casca da amêndoa de cacau em pó, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades tecnológicas do bolo

Parâmetro	Formulações *					Anova		Análise de Regressão	Coeficiente de Regressão
	F0	F1	F2	F3	F4	F	P		
Volume (cm ³)	89.8 ^a	86.9a	87.9 ^a	88.1a	88.7a	0.37	0.8240		
Dureza (g)	1322 ^a	1760ab	2464bc	3035c	2960c	16.4	0.0002	$y = 455.13x + 942.9$	R ² =0,921
Adesividade (g.s)	-2.88 ^a	-31.3a	2.81 ^a	-0.72a	-1.28a	1.49	0.2757		
Coesividade	0.42c	0.30b	0.24 ^a	0.22a	0.21a	71.4	2.57x10 ⁻⁷	$y = -0.05x + 0.428$	R ² = 0,831
Mastigabilidade (g)	369 ^a	347a	274 ^a	246a	229a	1.66	0.2359	$y = -38.25x + 407.72$	R ² = 0,948
Resiliência	0.13b	0.08a	0.07 ^a	0.06a	0.06a	40.6	3.75x10 ⁻⁶	$y = 0,0071x^2 - 0,0589x + 0,178$	R ² = 0,963
Firmeza (g)	622 ^a	737ab	1091b	1555c	1624c	26.3	2.75x10 ⁻⁵	$y = 282.27x + 278.77$	R ² = 0,950
L	29.7ab	27.6a	29.4ab	31.2b	31.1b	4.71	0.0214	$y = 8,1181x^2 - 46,077x + 67,779$	R ² = 0,969
a*	7.07b	4.82a	4.74 ^a	4.55a	4.22a	34.1	8.38x10 ⁻⁶	$y = 7,8857x^2 - 45,41x + 65,203$	R ² = 0,968
b*	6.28c	3.57ab	3.80b	3.49ab	3.00a	78.4	1.64x10 ⁻⁷	$y = 8,4145x^2 - 48,486x + 69,447$	R ² = 0,966
C	9.49c	6.00b	6.08b	5.74ab	4.84a	56.3	8.02x10 ⁻⁷	$y = 8,5724x^2 - 50,071x + 72,402$	R ² = 0,968
H	41.7c	36.6ab	38.7b	37.4ab	35.3a	18.0	0.0001	$y = -1.1787x + 41.481$	

*F0= 0% (padrão), F1= 25%, F2= 50%, F3= 75% e F4= 100% de casca da amêndoa de cacau em pó.

L= luminosidade, a*= vermelho, b*= amarelo, C= saturação e H= tonalidade.

Letras iguais na mesma linha, não diferem estatisticamente entre si, a 5% de probabilidade pelo Teste de Tukey.

Os resultados apresentados mostram que a substituição da farinha de trigo pela casca da amêndoa de cacau em pó não influenciou no volume das formulações. O volume do bolo assado é um indicador do tamanho do bolo e reflete a quantidade de ar inicialmente aprisionado durante a mistura e o ar, a umidade e o CO₂ aprisionados e expandidos durante o cozimento (Zhou, Faubion & Walker 2011). Esperava-se que o volume dos bolos com maior quantidade de farinha de trigo, apresentassem maior volume, devido as características tecnológicas da farinha. Entretanto, possíveis falhas durante o processamento, como por exemplo, nas etapas de batimento e cocção, fizeram com que as formulações contendo maiores concentrações de farinha de trigo apresentassem aspecto embatumado, ou seja, alto teor de umidade e pouca aeração. No entanto, a presença da casca da amêndoa de cacau em pó nas formulações não inviabilizou o crescimento dos bolos, possivelmente porque, o volume final de bolo assado não depende apenas do ar inicial incorporado na massa de bolo, mas também devido a sua capacidade de retenção de ar durante o cozimento (Zhou, Faubion & Walker 2011).

O perfil de textura nos permite avaliar parâmetros da estrutura interna dos bolos (Esteller, Amaral & Lannes, 2004). A dureza dos bolos cozidos está relacionada à densidade dos materiais testados; a adesividade é definida como a área de força negativa entre a primeira e a segunda mordida pelo software da análise do perfil de textura; a coesividade expressa a resistência interna da estrutura do bolo; a mastigabilidade denota a quantidade de energia necessária para desintegrar um alimento para engolir e a resiliência expressa a proporção de energia recuperável à medida que a primeira compressão é aliviada (Mau, Lee, Chen & Lin, 2017).

As amostras contendo casca da amêndoa de cacau em pó ficaram menos coesas que o controle, indicando que a incorporação da casca torna os bolos ligeiramente mais propensos à desintegração. Os resultados mostraram que a mastigabilidade não foi influenciada pela adição de diferentes concentrações da casca da amêndoa de cacau. A coesividade e a resiliência do controle diferiram das amostras contendo casca da amêndoa de cacau em pó.

Na Tabela 4 verificam-se os valores dos parâmetros de cor dos bolos a base de casca da amêndoa de cacau em pó. Para o parâmetro de luminosidade (L*), todas as amostras foram consideradas escuras, já que apresentaram valores abaixo de 50% (Cohen & Jackix, 2005). Existe diferença entre a luminosidade das amostras, sendo esta, relacionada ao modelo linear $y = 0.6323x + 27.912$. Em relação aos parâmetros de cromaticidade (a* e b*), as amostras apresentaram coloração marrom devido a leitura colorimétrica demonstrar valores positivos para estas coordenadas. Combinação das coordenadas positivas a* e b* resultam na coloração marrom (Padilha et al., 2010), cor característica de produtos

elaborados com chocolate e seus derivados. Para a saturação (C) e tonalidade (H) observa-se que a adição da casca promoveu cores diferentes da amostra que continha 100% de farinha de trigo.

Padilha et al. (2010) observaram que a adição de farinha de yacon na formulação de bolos de chocolate interferiram nas características cromáticas. Mau, Lee, Chen & Lin (2017) fabricaram bolos de chiffon com substituição da farinha de trigo com pó de arroz preto e constataram que as cores da crosta dos bolos foram afetadas pela substituição. Esses trabalhos assim como este estudo mostram que a adição de outros constituintes na formulação de bolos, podem interferir na sua cor.

Em geral, os bolos com adição da casca da amêndoa de cacau apresentaram tonalidade de coloração marrom mais clara do que a do bolo com farinha de trigo. Segundo Karangwa et al. (2015) um dos fatores que influencia na coloração de bolos são os compostos formados durante reações de escurecimento proporcionados pela reação entre os açúcares redutores e os aminoácidos presentes na constituição do produto. Uma vez que a única diferença entre as formulações é a farinha de trigo, esta pode ter acentuado o escurecimento das formulações do bolo.

3.1.2. Avaliação do perfil antioxidante do bolo

Os resultados da avaliação do perfil antioxidante das diferentes formulações do bolo (Tabela 5) mostraram que houve uma relação crescente entre a quantidade de antocianinas e concentração de compostos fenólicos com o aumento da concentração da casca da amêndoa de cacau em pó nas formulações. Houve também capacidade antioxidante comprovada pelos valores de DPPH e pelo teste do β -caroteno/ácido linoleico.

Os teores de fenóis totais e antocianinas dos bolos elevaram-se com o aumento do teor da casca da amêndoa de cacau em pó, este resultado era esperado uma vez que como comprovado para a casca da amêndoa de cacau havia presença destes constituintes. Estudos desenvolvidos por Bruna, Eichholz, Rohn, Kroh & Huyskens-Keil (2009) mostraram que os produtos e subprodutos obtidos a partir da casca da amêndoa de cacau mostram uma grande quantidade de compostos fenólicos e provaram ser uma fonte boa e barata de biocompostos com efeito antioxidante significativo. Considerando que a antocianina e os compostos fenólicos têm características bioativas (Mau, Lee, Chen & Lin, 2017) pode-se dizer que a casca da amêndoa de cacau é uma boa fonte desses componentes e que a substituição da farinha de trigo na formulação do bolo pela casca da amêndoa de cacau em pó, seria uma alternativa inovadora.

A capacidade de captura do radical livre DPPH também pode estar relacionada a presença dos compostos fenólicos ácido gálico, catequina, ácido cafeico e vanilina, também evidenciados no estudo.

Essa avaliação comprova que a capacidade antioxidante encontrada na casca da amêndoa de cacau em pó foi mantida mesmo após os processos tecnológicos para fabricação do bolo.

Tabela 5 - Perfil antioxidante do bolo

Análise	Formulações					Equação da reta
	F0	F1	F2	F3	F4	
DPPH (g/g DPPH)	484	252	195	100	62	$y = -99,606x + 517,36$
β -caroteno/ácido linoleico (% proteção)	78	87	90	92	96	$y = 4,0421x + 76,369$
Folin-Ciocalteu (mg ác. Gálico/100g)	124	92	98	92	96	$y = -5,6427x + 117,13$
Fast Blue (mg ác. Gálico/100g)	309	225	273	393	498	$y = 54,612x + 175,54$
Antocianinas totais (mg/100g)	2,71	4,67	6,02	7,80	8,37	$y = 1,4445x + 1,5819$
Perfil de fenólicos (mg ácido.100g ⁻¹)						
Composto	F0	F1	F2	F3	F4	Tempo de retenção (min)
Ácido gálico	$8,91 \times 10^{-7}$	$2,02 \times 10^{-6}$	$2,79 \times 10^{-6}$	$5,10 \times 10^{-6}$	$4,85 \times 10^{-6}$	6,82
Catequina	$1,10 \times 10^{-5}$	$6,26 \times 10^{-6}$	$4,42 \times 10^{-6}$	—	—	10,80
Ácido cafeico	$3,48 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-4}$	$1,96 \times 10^{-4}$	$2,87 \times 10^{-4}$	$2,67 \times 10^{-4}$	15,05
Vanilina	$2,12 \times 10^{-6}$	$1,83 \times 10^{-6}$	$1,98 \times 10^{-6}$	$2,04 \times 10^{-6}$	$1,89 \times 10^{-6}$	17,65

*F0= 0% (padrão), F1= 25%, F2= 50%, F3= 75% e F4= 100% de casca da amêndoa de cacau em pó.

DPPH= 2,2-difenil-1-picrilidrazilo.

3.1.3. Análise sensorial

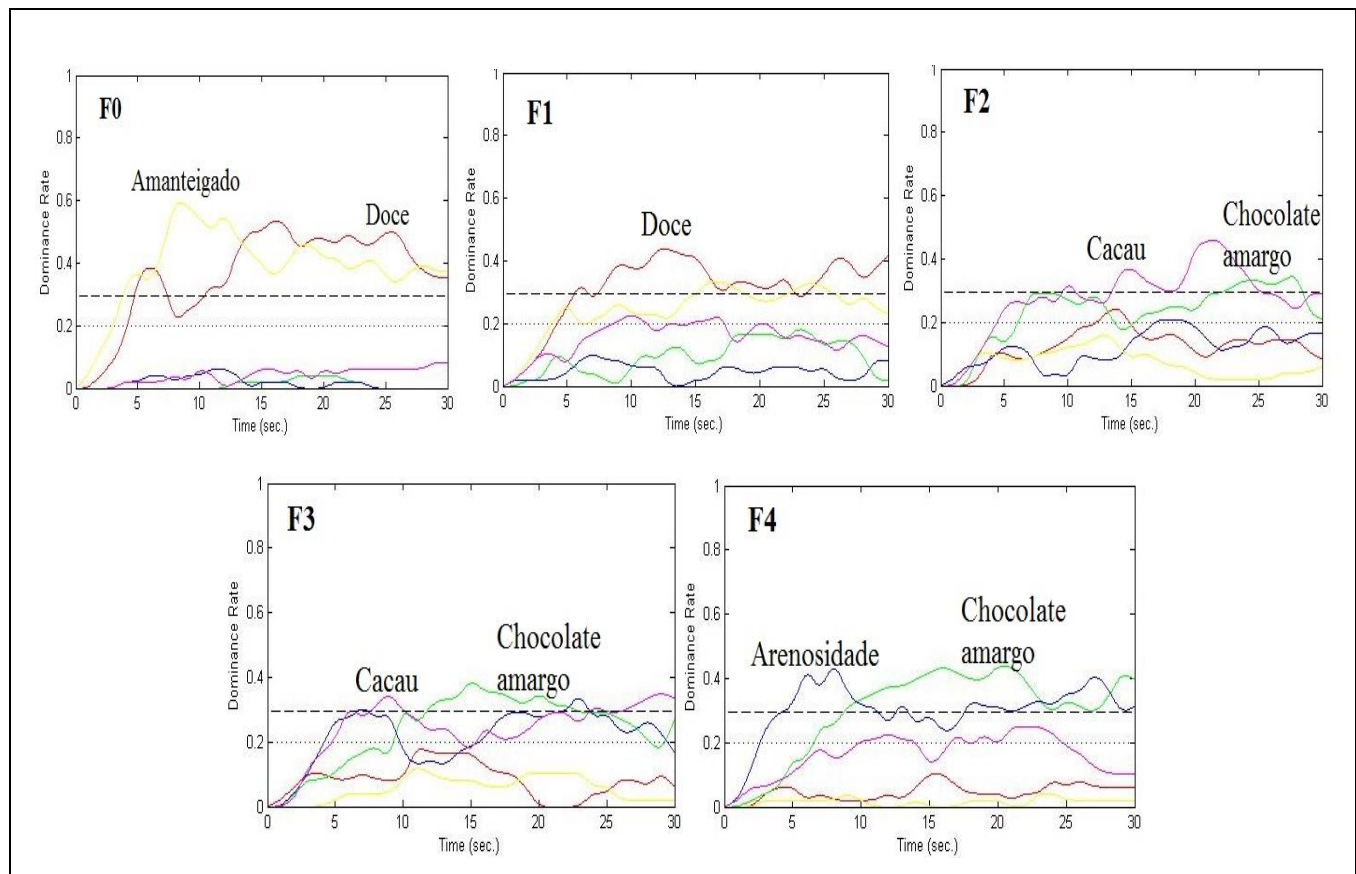
3.1.3.1. Análise Descritiva - Dominância Temporal das Sensações (TDS)

As curvas TDS mostraram a dominância dos atributos versus o tempo para cada formulação (Figura 2). A análise aponta que houve variação no perfil sensorial durante o consumo de todas as amostras analisadas. Os atributos percebidos foram areiosidade, gosto doce, sabor de chocolate amargo, sabor amanteigado e o sabor de cacau. Os atributos amanteigados e doce foram predominantes nas amostras controle e nas amostras que continham 25% da casca da amêndoa de cacau em pó (F0 e F1 respectivamente). O sabor amanteigado foi predominante no tempo de 5 a 10 s, para a formulação F0 e o sabor doce foi predominante no tempo de 5 a 15 s para a formulação F1; os atributos sabor de cacau e chocolate amargo foram percebidos pelos consumidores nas formulações que continham 50% e 75% da casca da amêndoa de cacau em pó (F2 e F3 respectivamente), com tempo de percepção de 15 a 25 s para o sabor de cacau na formulação F2 e 12 a 22 s para o sabor de chocolate amargo na formulação F3. Na

formulação F3 também foi percebido o atributo de arenosidade no tempo de 23 s; nas amostras que continham 100% da casca da amêndoa de cacau em pó (F4), os atributos percebidos foram arenosidade (5 a 10 s) e sabor de chocolate amargo (10 a 25 s).

O teste de TDS possibilitou avaliar a diferença sensorial entre as amostras. Para as cinco formulações testadas, observou-se que o aumento da concentração da casca da amêndoa de cacau em pó interferiu na percepção dos atributos escolhidos para avaliar o bolo. Outros pesquisadores utilizaram a técnica de TDS para avaliar a modificação sensorial de produtos alimentícios (Dinnella, Masi, Zoboli & Monteolone, 2012; Meillon, Urbano & Schlich, 2009; Rodrigues, Condino, Pinheiro & Nunes, 2016a). O TDS não requer um treinamento longo e permite avaliar vários atributos ao mesmo tempo, contudo diante do fato de que diferentes painéis fornecem descrições diferentes sobre o domínio temporal das sensações (Rodrigues et al., 2016b), estes estudos poderiam apresentar resultado diferente caso outro painel fosse utilizado.

Figura 2 - Resultados da análise de TDS para os bolos com diferentes concentrações de casca da amêndoa de cacau em pó



*F0= 0% (padrão), F1= 25%, F2= 50%, F3= 75% e F4= 100% de casca da amêndoa de cacau em pó.

3.1.3.2. Teste de aceitação

O mapa de preferência interno para as cinco formulações de bolos e para os atributos aparência, aroma, sabor, textura e impressão global está apresentado na Figura 3. Na figura, os provadores foram representados por vetores que indicavam a direção de preferência de cada consumidor pelo conjunto de produtos, ou seja, os consumidores ficaram localizados próximos à região das amostras que eles preferiram. Os consumidores que estão posicionados na região central não diferenciaram as amostras em relação aos atributos avaliados.

Para o atributo aparência os dois componentes principais explicaram 58,42% da variância de aceitação entre as cinco formulações de bolo. A separação espacial das cinco formulações sugere a existência de diferença no grau de aceitação entre os bolos em relação ao atributo aparência. A maioria dos consumidores preferiram a formulação F0 e não identificaram diferenças entre as formulações F1 e F3.

Em relação ao aroma, o primeiro componente principal (PC1) explicou 42,27% e o segundo componente (PC2) explicou 23,77% da variância dos dados de aceitação. Observou-se que as formulações F2 e F3 estão em posições muito próximas, indicando que estas não diferiram entre si quanto à aceitação pelos consumidores. A maioria dos consumidores preferiram a formulação F4, apenas um pequeno grupo de consumidores preferiu a formulação F0.

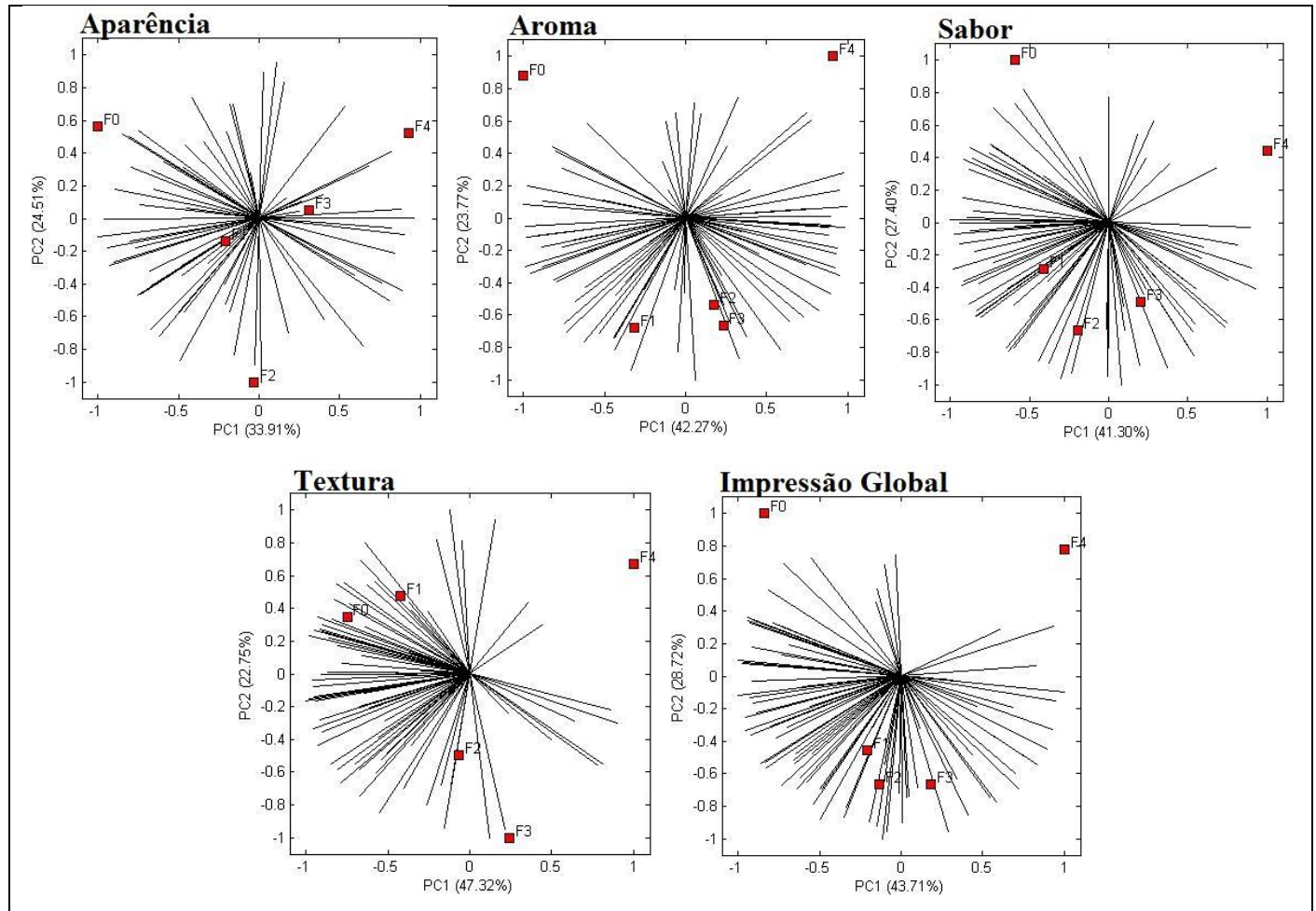
Para o atributo sabor PC1 representa 41,30% da variação dos dados e PC2 27,40% da variância total dos dados de aceitação. As formulações F1, F2 e F3 foram consideradas semelhantes pelos consumidores em relação ao sabor. Nota-se que houve concentração dos consumidores na parte inferior, indicando maior aceitação das formulações F1, F2 e F3. Um grupo pequeno de consumidores correlacionado negativamente com o PC1 atribuiu maiores notas para a formulação F0. A formulação F4 apresentou menor aceitação.

Para o atributo textura o primeiro componente principal (PC1) explica 47,32% e o segundo (PC2) 22,75% da variância dos dados de aceitação. Pela disposição das cinco formulações no gráfico, sugere-se a formação de três grupos distintos. Os consumidores correlacionados negativamente com PC1 e positivamente com PC2 preferiram as formulações F0 e F1 e os consumidores correlacionados positivamente com PC1 e negativamente com PC2 consideraram F2 e F3 a de maior aceitação. A formulação F4 teve menor aceitação.

Para a impressão global os dois componentes principais explicam 72,43% da variação dos dados. As formulações F1, F2 e F3 foram consideradas semelhantes e mais preferidas em relação aos atributos avaliados. Pela posição espacial das amostras há formação de três grupos distintos e com aceitação

diferente. Um grupo pequeno de consumidores correlacionado negativamente com PC1 e positivamente com PC2 atribuiu maiores notas para a formulação F0. A formulação F4 apresentou menor aceitação.

Figura 3 - Mapas de preferência interno para as cinco formulações de bolo em relação aos atributos sensoriais avaliados



*F0= 0% (padrão), F1= 25%, F2= 50%, F3= 75% e F4= 100% de casca da amêndoa de cacau em pó.

Em geral, foi possível observar que os consumidores não identificaram diferenças entre as formulações F1, F2 e F3. Diferenças significativas foram percebidas nas amostras que continham 100% da casca da amêndoa de cacau em pó (F4). O elevado teor de fibras da casca da amêndoa de cacau influenciou negativamente na textura e na aparência dos bolos elaborados. Isto pode ser observado também nas propriedades tecnológicas do bolo, fazendo com que essa formulação apresentasse menor índice de aceitação. Contudo, relacionando a preferência entre as amostras com 25%, 50%, 75% contendo casca da amêndoa de cacau em pó e comparadas a amostra controle, pode-se dizer que o uso da casca da amêndoa de cacau em pó é viável.

Em geral, o uso de substitutos de farinha de trigo tem como objetivo desenvolver produtos com propriedades nutricionais melhoradas, além de atender celíacos. Mau, Lee, Chen & Lin (2017) obtiveram uma formulação bem-sucedida de bolos de chiffon com substituição parcial de farinha de trigo com pó de arroz preto. Moraes, Souza, Sassi, Moreira & Maciel (2017) afirmam que a elaboração de bolo de abóbora com chocolate à base de farinha de arroz é uma alternativa viável. Pinelli et al. (2015) elaboram *cookies* com substituição parcial de farinha de trigo por farinha do resíduo de baru e obtiveram produtos com composição rica em fibras e compostos bioativos. A utilização da casca da amêndoa de cacau em pó como substituto da farinha de trigo, e agregar um fator antioxidante aos produtos desenvolvidos, contribui para a redução de impactos ambientais causados por resíduos agroindustriais.

4. CONCLUSÃO

A casca da amêndoa de cacau em pó apresentou-se como alternativa de substituto de ingrediente para aplicação na formulação de produtos de padaria. Além disto apresentou na sua composição alto teor de carboidratos e compostos fenólicos, teobromina, cafeína que podem atribuir caráter funcional aos produtos

A quantidade de casca da amêndoa de cacau em pó influenciou nas características antioxidantes, de qualidade e sensoriais das diferentes formulações testadas. Contudo a substituição da farinha por cerca de até 75% da casca da amêndoa de cacau em pó, produziu bolos com características panificáveis satisfatórias.

O resíduo “casca da amêndoa de cacau em pó” revela-se como uma opção de substituto de ingredientes a ser utilizada de forma promissora na indústria de alimentos.

NOTA: O projeto do qual o trabalho foi gerado, foi submetido e aprovado por Conselho de Ética e encontra-se cadastrado na Plataforma Brasil com número de protocolo CAAE: 70105917.5.1001.5578.

REFERÊNCIAS

- Ajila, C. M., Aalami, M., Leelavathi, K., & Rao, U. J. S. P. (2010). Mango peel powder: A potential source of antioxidant and dietary fiber in macaroni preparations. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11, 219–224.
- Aladedunye, F. A. (2014). Natural antioxidants as stabilizers of frying oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116, 688-706.
- AOAC. Association of official Analytical Chemists. (2010). *Official methods of analysis*. (20th Ed.) Arlington: AOAC.

- AOAC. Association of official Analytical Chemists. (1990). *Official methods of analysis*. (15th Ed.) Arlington: AOAC.
- Aziz, N. A. A., Wong, L. M., Bhat, R., & Cheng, L. H. (2012). Evaluation of processed green and ripe mango peel and pulp flours (*Mangifera indica* var. Chokanan) in terms of chemical composition, antioxidant compounds and functional Properties. *Journal of Science Food of Agriculture*, 92, p. 557–563.
- Barcia, M. T., Pertuzatti, P. B., Jacques, A. C., Godoy, H. T., & Zambiasi, R. (2012). Bioactive compounds, antioxidant activity and percent composition of jambolão fruits (*Syzygium cumini*). *The Natural Products Journal*, Washington, 2, 129-138.
- Bruna, C., Eichholz, I., Rohn, S., Kroh, L. W., & Huyskens-Keil, S. (2009). Bioactive compounds and antioxidant activity of cocoa hulls (*Theobroma cacao* L.) from different origins. *Journal of Applied Botany and Food Quality*, 83, 9-13.
- Byun, Y., Kim, Y. T., & Whiteside, S. (2010). Characterization of an antioxidant polylactic acid (PLA) film prepared with a-tocopherol, BHT and polyethylene glycol using film cast extruder. *Journal of Food Engineering*, 100, 239-244.
- Coelho, L. M., & Wosiacki, G. Avaliação sensorial de produtos panificados com adição de farinha de bagaço de maçã. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 30, 582- 588.
- Cohen, K. O., & JACKIX, M. N. H. (2005). Estudo do *liquor* de cupuaçu. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 25, 182-190.
- Deshpande, S. S., Cheryan, M., & Salunke, D. K. (1986). Tannin analysis of food products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 24, 401-449.
- Diniz, D. M., Druzian, J. I., & Audibert, S. (2012). Produção de goma xantana por cepas nativas de *Xanthomonas campestris* a partir de casca de cacau ou soro de leite. *Polímeros*, 22, 278-281.
- Dinnella, C., Masi, C., Zoboli, G., & Monteoleone, E. (2012). Sensory functionality of extra-virgin olive oil in vegetable foods assessed by Temporal Dominance of Sensations and Descriptive Analysis. *Food Quality and Preference*, 26, 141-150.
- Esteller, M. S., Amaral, R. L., & Lannes, S. C. S. (2004). Effect of sugar and fat replacers on the texture of baked goods. *Journal of Texture Studies*, 35, 383-393.
- Gonzales, A. F., Lima, J. M., Vital, A. V. D., & Rodrigues, M. B. S. (2013). Desenvolvimento sustentável para o resgate da cultura do cacau baseado no aproveitamento de resíduos. *Interfaces Científicas-Saúde e Ambiente*, 1, 41-52.
- Hodge, J. E., & Hodfreiter, B. R. (1962). Determination of reducing sugars and carbohydrate. In: WILSTER, R.C; WOLFRON, M.I. (Eds.). *Methods in carbohydrate chemistry*, *Academic Press*, 1, 380-398.
- IAL. Instituto Adolfo Lutz.(2008). *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. (4.ed.) São Paulo: IAL.
- Jahurul, M. H. A., Zaidul, I. S. M., Norulaini, N. A. N., Sahena, F., Jinap, S., Azmir, J., Sharif, K. M., & Mohd Omar, A. K. (2013). Cocoa butter fats and possibilities of substitution in food products concerning cocoa varieties, alternative sources, extraction methods, composition, and characteristics. *Journal of Food Engineering*, 117, 467-476.
- Karangwa, E., Zang, X., Murekatete, N., Masamba, K., Raymond, L., Shabbar, A., Zhang, Y., Duhoranimana, E., Muhoza, B., & Song, S. (2015). Effect of substrate type on sensory characteristics

and antioxidant capacity of sunflower Maillard reaction products. *European Food Research and Technology*, 240, 939-960.

Lecumberri, E., Mateos, R., Izquierdo-Pulido, M., Rupérez, P., Goya, L., & Bravo, L. (2007). Dietary fibre composition, antioxidant capacity and physico-chemical properties of a fibre-rich product from cocoa (*Theobroma cacao* L.). *Food Chemistry*, 104, 948–954.

Lees, D. H. & Francis, F. J. (1972). Standardization of Pigment Analyses in Cranberries. *HortScience*, 7, 83-84.

Lopes-Lutz, D., Alviano, D. S., Alviano, C. S., & Kolodziejczyk, P. P. (2008). Screening of chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of *Artemisia* essential oils. *Phytochemistry*, 69, 1732-1738.

Lu, T. M., Lee, C. C., Mau, J. L., & Lin, S. D. (2010). Quality and antioxidant property of green tea sponge cake. *Food Chemistry*, 119, 1090-1095.

Mancini, G., Papirio, S., Lens, P. N. L., & Esposito, G. (2016). Effect of n -methylmorpholine-n-oxide pretreatment on biogas production from rice straw, cocoa shell, and hazelnut skin. *Environmental Engineering Science*, 33, 843-850.

Malavolta, E., Vitti, G. C., & Oliveira, S. A. (1997). Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. (2. ed.) Piracicaba: POTAFOS, 319 p.

Marinova, D., Ribarova, F., & Atanassova, M. (2005). Total phenolics and total flavonoids in bulgarian fruits and vegetables. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40, 255-260.

Martínez, R., Torres, P., Meneses, M. A., Figueroa, J. F., Pérez-Álvarez, J. A., & Viuda-Martos, M. (2012) Chemical, technological and in vitro antioxidant properties of cocoa (*Theobroma cacao* L.) co-products. *Food Research International*, 49, 39–45.

Martínez-Cervera, S., Salvador, A., Muguerza, B., Moulay, L., & Fiszman, S. M. (2011). Cocoa fibre and its application as a fat replacer in chocolate muffins. *LWT - Food Science and Technology*, 44, 729-736.

Mau, J. L., Lee, C. C., Chen, I. P., & Lin, S. D. (2017). Physicochemical, antioxidant and sensory characteristics of chiffon cake prepared with black rice as replacement for wheat flour. *LWT - Food Science and Technology*, 75, 434-439.

Mau, J. L., Lu, T. M., Lee, C. C., Lin, L. Y., Cheng, C. H., & Lin, S. D. (2015). Physicochemical, antioxidant and sensory characteristics of chiffon cakes fortified with various tea powders. *Journal of Food Processing and Preservation*, 39, 443-450.

Medeiros, M. L. & Lannes, S. C. S. (2009). Avaliação química de substitutos de cacau e estudo sensorial de achocolatados formulados. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 29, 247-253.

Meillon, S., Urbano, C., & Schlich, P. (2009). Contribution of the Temporal Dominance of Sensations (TDS) method to the sensory description of subtle differences in partially dealcoholized red wines. *Food Quality and Preference*, 20, 490-499.

Morais, J. S., Souza, B. L., Sassi, K. K. B., Moreira, R. T., & Maciel, J F. (2017). Composição química e perfil de textura de bolo de abóbora com chocolate à base de farinha de arroz. *Revista Brasileira de Agrotecnologia*, 7, 78 – 81.

NUNES, C. A. & PINHEIRO, A. C. M. SensoMaker, version 1.0. UFLA, Lavras, 2012.

- Okiyama, D. C. G., Navarro, S. L. B., & Rodrigues, C. E. C. (2017). Cocoa shell and its compounds: Applications in the food industry. *Trends in Food Science & Technology*, 3, 103-112.
- Padilha, V. M., Rolim, P. M., Salgado, S. M., Livera, A. S., Andrade, S. A. C., & Guerra, N. B. (2010). Perfil sensorial de bolos de chocolate formulados com farinha de yacon (*Smallanthus sonchifolius*). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 30, 735-740.
- Pelissari, F. M., Mahecha, M. M. A., Sobral, P. J. A., & Menegalli, F. C. (2012). Isolation and characterization of the flour and starch of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Starch/Stärke, Weinheim*, 64, 382–391.
- Pineau, N., Schlich, P., Cordelle, S., Mathonnière, C., Issanchou, S., Imbert, A., Rogeaux, M., Etiévant, P., & Köster E. (2009). Temporal Dominance of Sensations: Construction of the TDS curves and comparison with time–intensity. *Food Quality and Preference*, 20, 450-455.
- Pinelli, L. L. O., Carvalho, M. V., Aguiar, L. A., Oliveira, G. T., Celestino, C. M. C., Botelho, R. B. A., & Chiarello, M. D. (2015). Use of baru (Brazilian almond) waste from physical extraction of oil to produce flour and cookies. *LWT - Food Science and Technology*, 60, 50-55.
- Ramaiya, S. D., Bujang, J. S., Zakaria, M. H., King, W. S., & Sahrir, M. A. S. (2013). Sugars, ascorbic acid, total phenolic content and total antioxidant activity in passion fruit (*Passiflora*) cultivars. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93, 1198-1205.
- Ribas, M. C., Adebayo, M. A., Prola, L. D. T., Lima, E. C., Cataluna, R., Feris, L. A., Puchana-Rosero, M. J., Machado, F. M., Pavan, F. A., & Calvete, T. (2014). Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 248, 315-326.
- Rocha Neto, A. L., Veloso, C. M., Silva, F. F., Menezes, D. R., Oliveira, H. C., Azevêdo, S. T., Pinheiro, A. A., Oliveira, A. C., Costa, L. T., & Souza, D. R. (2010). Avaliação econômica do confinamento de novilhas leiteiras alimentadas com farelo de cacau na dieta. *Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal*, 11, 1068-1080.
- Rodrigues, J. F., Condino, J. P. F., Pinheiro, A. C. M., & Nunes, C. A. (2016a). Temporal dominance of sensations of chocolate bars with diferente cocoa contents: Multivariate approaches to assess TDS profiles. *Food Quality and Preference*, 47, 91-96.
- Rodrigues, J. F., Souza, V. R., Lima, R. R., Carneiro, J. D. S., Nunes, C. A., & Pinheiro, A. C. M. (2016b). Temporal dominance of sensations (TDS) panel behavior: A preliminary study with chocolate. *Food Quality and Preference*, 54, 51-57.
- Schinella, G., Mosca, S., Cienfuegos-Jovellanos, E., Pasamar, M. A., Muguerza, B., Ramón, D., & Ríos, J. L. (2010). Antioxidant properties of polyphenol-rich cocoa products industrially processed. *Food Research International*, 43, 1614–1623.
- Sousa, M. S. B., Vieira, L. M., Silva, M. J. M., & Lima, A. (2011). Caracterização nutricional e compostos antioxidantes em resíduos de polpas de frutas tropicais. *Ciência e Agrotecnologia*, 35, 554-559.
- Zhou, J., Faubion, J. M., & Walker, C. E. (2011). Evaluation of different types of fats for use in high-ratio layer cakes. *LWT - Food Science and Technology*, 44, 8802-1808.

V - CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho tem um caráter inovador existindo a possibilidade de processamento dos produtos desenvolvidos. Este estudo apresenta resultados que podem ser utilizados em estudos futuros que visem à otimização das formulações dos produtos elaborados.

Em geral os resíduos da agroindústria cacaeira são descartados. Avaliando as suas características acredita-se que estes resíduos possam ter propriedades funcionais. Desta forma, o aproveitamento destes resíduos para a obtenção de licor e bolo com propriedades antioxidantes abre uma nova possibilidade e é uma alternativa para agregar valor à essa cadeia produtiva.

Esse estudo pode auxiliar indústrias de alimentos para a produção de bebidas e massas panificáveis contendo propriedades antioxidantes, aumentando assim o interesse da utilização de antioxidantes naturais pelas indústrias.

VI - ANEXOS

Anexo 1 - Ficha do Teste de Aceitação de Licor

Amostra: Licor da casca da amêndoa de cacau

Nome: _____ Idade: _____

- Você está recebendo uma amostra codificada de licor;
- Prove a amostra e utilize a escala abaixo para dizer o quanto você gostou ou desgostou da amostra;

- (9) Gostei extremamente
 (8) Gostei muito
 (7) Gostei moderadamente
 (6) Gostei ligeiramente
 (5) Indiferente
 (4) Desgostei ligeiramente
 (3) Desgostei moderadamente
 (2) Desgostei muito
 (1) Desgostei extremamente

AMOSTRA _____	
Aparência	()
Aroma	()
Sabor	()
Viscosidade	()
Cor	()
Impressão global	()

Comentários: _____

Se você encontrasse o produto à venda, você o compraria?

- () Certamente compraria.
 () Provavelmente compraria.
 () Tenho dúvidas se compraria.
 () Provavelmente **não** compraria.
 () Certamente **não** compraria.

ANEXO

Anexo 2 - Ficha do Teste de Aceitação do Bolo de Chocolate

Amostra: Bolo de chocolate

Nome: _____ Idade: _____

- Você está recebendo cinco amostras de bolo de chocolate;
- Prove as amostras e utilize a escala abaixo para dizer o quanto você gostou ou desgostou da amostra;
- Beba água entre uma amostra e outra.

(9) Gostei extremamente

(8) Gostei muito

(7) Gostei moderadamente

(6) Gostei ligeiramente

(5) Indiferente

(4) Desgostei ligeiramente

(3) Desgostei moderadamente

(2) Desgostei muito

(1) Desgostei extremamente

AMOSTRA							
Aparência							
Textura							
Aroma							
Sabor							
Impressão Global							

Comentários:
