

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS
MESTRADO PROFISSIONAL EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
CAMPUS REGIONAL II - ENCANTADO**

PALOMA CEMIN

**COMPOSTOS VOLÁTEIS E SENSORIAL DESCRITIVA DE LIQUORES DE
CACAU DO BRASIL E SEUS CHOCOLATES**

**ENCANTADO
2022**



uergs

Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

PPGCTA

Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Alimentos

PALOMA CEMIN

**COMPOSTOS VOLÁTEIS E PERFIL SENSORIAL DESCRITIVO DE LIQUORES
DE CACAU DO BRASIL E SEUS CHOCOLATES**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul como pré-requisito para obtenção de Mestra em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Voltaire Sant'Anna

ENCANTADO

Catlogação de publicação na fonte (CIP)

C394c Cemin, Paloma

Compostos voláteis e perfil sensorial descritivo de liquores de cacau do Brasil e seus chocolates /Paloma Cemin. – Encantado: Uergs, 2022.

98 f.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Unidade em Encantado, 2022.

Orientador: Prof. Dr. Voltaire Sant'Anna

1. Análise Sensorial. 2. Chocolates. 3. Licor de Cacau. 4. Dissertação. I. Sant'Anna, Voltaire. II. Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Unidade em Encantado, 2022. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Bibliotecário Marcelo Bresolin CRB 10/2136

ATA DE AVALIAÇÃO DE DISSERTAÇÃO

Paloma Cemin, turma de 2020, nível de Mestrado, realizou em 21 de julho de 2022, às 16h, por meio de videoconferência, defesa de Dissertação de Mestrado perante a banca examinadora constituída pelos(as) professores(as) Voltaire Sant'Anna (orientador - docente permanente do PPCTA/UERGS), Kelly de Moraes (UERGS e docente permanente do PPGCTA/UERGS), Andréa Bordin Schumacher (IFRS) e Simone Hickmann Flôres (UFRGS) sob a presidência do primeiro, conforme indicação e aprovação da Comissão de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

A Defesa consistiu na avaliação da Dissertação intitulada: *Compostos voláteis e sensorial descritiva de liquores de cacau do Brasil e seus chocolates*, na sua forma escrita e na defesa oral da mesma por parte da aluna, tendo sido considerada:

Aprovado

Reprovado

A Banca **recomenda** / **não recomenda**

Foi concedido um prazo de até 60 dias para a aluna efetuar as correções sugeridas pela Comissão Examinadora e entregar o trabalho em sua redação definitiva, em 01 (uma) via encadernada, com a assinatura dos membros da banca, e em versão digital em arquivo PDF enviada para o e-mail ppgcta@uergs.edu.br.

Recomendações:

Compostos voláteis e perfil sensorial descritiva de liquores de cacau do Brasil e seus chocolates

Assinatura do Presidente da Banca

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora:



Encantado

R. Alegrete, 821 - São José. Encantado/RS - CEP 95.960-000

(51) 3751-3376 | unidade-encantado@uergs.edu.br

uergs.edu.br


[@uergs](#) [/uergs](#) [/uergsinstitucional](#)



Profa. Dra. Kelly de Moraes
PPGCTA/UERGS
Andrea B. Schumacher

Assinado digitalmente por Andrea B. Schumacher
DN: O=IFRS, C=Brasil, CN=Andrea B. Schumacher, E=andrea.schumacher@pos.ifrs.edu.br
Razão: Eu sou o autor deste documento
Localização: bordin
Data: 2022.08.03 10:39:29-03'00'
Foxit PDF Reader Versão: 11.2.1

Profa. Dra. Andréa Bordin Schumacher
IFRS



Profa. Dra. Simone Hickmann Flôres
UFRGS




Encantado

R. Alegrete, 821 - São José. Encantado/RS - CEP 95.960-000
(51) 3751-3376 | unidade-encantado@uergs.edu.br

 uergs.edu.br

 [@uergs](https://twitter.com/uergs)

 [/uergs](https://facebook.com/uergs)

 [/uergsinstitucional](https://youtube.com/uergsinstitucional)

AGRADECIMENTOS

Na realização da presente dissertação, contei com o apoio direto ou indireto de múltiplas pessoas e instituições às quais estou profundamente grata, deixando aqui expresso os meus sinceros agradecimentos:

Primeiramente agradecer a **Deus**, por me conceder saúde, persistência, disposição e sabedoria para seguir em frente em cada etapa dessa jornada e por sempre colocar pessoas maravilhosas em meu caminho.

Agradecer à **minha família**, principalmente meu pai e minha mãe, por todo o apoio, pelo incentivo, por me ensinar o caminho correto da vida, pela força, pelo amor, pela nossa união e pelo carinho que sempre me prestaram ao longo de toda a minha vida acadêmica.

Ao meu namorado **Alex Lucca** por ter caminhado ao meu lado, pela sua paciência, compreensão e ajuda prestada durante a elaboração da presente dissertação, especialmente por apresentar sempre um sorriso, quando sacrificava os dias, em prol de todo meu conhecimento e crescimento profissional.

Ao meu querido orientador, **Voltaire Sant'Anna**, não apenas por seu incentivo e paciência, mas por ser sobretudo um exemplo de pessoa e profissional que sabe conduzir seus alunos com extrema competência, e incomparável sensibilidade, respeitando as possibilidades e talentos de cada um e conduzindo-os a explorar o seu melhor. Minha eterna gratidão por jamais ter medido esforços em me auxiliar em todos os momentos, e minha admiração pelo brilhante professor e ser humano que és. Gratidão pela disponibilidade e apoio que sempre demonstrou e por sempre acreditar em mim.

Aos colegas em especial **Caroline Baldissera** e **Keli Graciola**, professores e colaboradores do Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos que sempre permanecemos unidos, compartilhando o conhecimento e experiência de cada um, e pelos ótimos momentos vividos ao longo destes dois anos. A UERGS por me proporcionar o ensino gratuito e de qualidade com professores excelentes, e a UFSM por aceitar a parceria na execução dos voláteis no chocolate, por disponibilizarem tempo, espaço físico e paciência na análise dos dados.

A empresa **Divine Chocolates** que aprovou a execução do projeto, do ambiente físico, e de seus colaboradores para o treinamento das análises sensoriais. Gratidão por confiarem em mim e sempre investirem no meu crescimento. Em especial a Fabiana Turatti por ser uma gestora que acredita em seus colaboradores, e que está sempre disposta a escutar. Nada disso seria possível sem a aprovação e ajuda de vocês.

Aos meus colegas de trabalho, principalmente a minha equipe do controle de qualidade, **Belquise Tomasi** e **Adilson da Rocha**, que nunca mediram esforços para me auxiliar na elaboração das amostras de chocolate, e sempre me deram força nos momentos mais difíceis e turbulentos. Vocês são muito importantes para mim.

Agradecer a minha empresa Inciso consultoria, e a minha sócia **Ana Júlia Gonzatti**, que sempre me apoio em todas as decisões e pela compreensão e paciência, por estar sempre no meu lado nos momentos mais difíceis, e por ser a melhor socia e acima de tudo amiga. Nada disso seria possível sem você do meu lado.

Quero deixar aqui meu agradecimento, a todos aqueles que, de um modo ou de outro, tornaram possível a realização da presente dissertação. A todos o meu sincero e profundo **Muito Obrigada!**

RESUMO

O chocolate é um alimento que proporciona experiência sensorial única, relacionada a sabores e odores agradáveis do produto. Portanto, é de extrema necessidade garantir características sensoriais de qualidade. Até a obtenção do produto final (chocolate) a matéria prima (cacau) passa por diversas etapas de beneficiamento e produção industrial. Dessa forma, a utilização de ferramentas sensoriais e instrumentais são importantes para o controle de qualidade da produção deste alimento. No presente trabalho, foi realizada a confecção de chocolates a partir de licores oriundos de diferentes localidades produtoras de cacau do Brasil (Pará, Rondônia, Bahia, Espírito Santo) e da Costa do Marfim, e respectiva avaliação sensorial do produto final, associada à análise do perfil de compostos voláteis de cada amostra. Os perfis de voláteis, obtidos por HS-SPME e GC/MS, permitiram a identificação de uma grande quantidade de compostos voláteis presentes nos licores e chocolates. A utilização da PCA e da PLS permitiram a discriminação e relação dos atributos sensoriais descritos pelos avaliadores, ao conteúdo de classes químicas detectadas. Os licores do Pará e da Costa do Marfim foram relacionados às intensidades de sabor floral e chocolate, e as de Rondônia e Espírito Santo aos atributos queimados e defumados; o liquor orgânico do Pará destacou-se pelos sabores verde e acidez, enquanto as amostras da Bahia foram relacionadas aos sabores amadeirados e cacau. Os chocolates elaborados com liquor Orgânico do Pará foram caracterizados por sabores florais; amostras feitas de liquor de Rondônia foram caracterizadas pelos sabores chocolate, enquanto os sabores amadeirado e verde descreveram as amostras elaboradas com liquor do Espírito Santo; o chocolate feito com liquor de cacau da Costa do Marfim tem destaque para nos sabores de queimados e fumaça; e os chocolates da Bahia e Pará foram relacionados a odores amadeirados e de cacau. Na análise dos compostos voláteis de aroma, foi possível identificar uma significativa diferença da evolução do liquor para chocolate, evidenciada principalmente por uma supressão e/ou redução de diversos compostos como pirazinas, furanos, lactonas, ácidos. Contudo, diversos compostos foram encontrados apenas na fase chocolate, principalmente a classe dos álcoois e aldeídos ramificados, sugerindo a formação dos mesmos no processo de conchagem.

Palavras-chaves: Chocolate, liquor de cacau, cacau, compostos voláteis, análise sensorial.

ABSTRACT

Chocolate is a food that provides a unique sensory experience, related to the pleasant flavors and odors of the product. Therefore, it is extremely necessary to guarantee quality sensory characteristics. Until the final product (chocolate) is obtained, the raw material (cocoa) goes through several stages of processing and industrial production. Thus, the use of sensory and instrumental tools are important for the quality control of food production. In the present work, chocolates were made from liqueurs from different cacao producing locations in Brazil (Pará, Rondônia, Bahia, Espírito Santo) and Côte d'Ivoire, and the respective sensory evaluation of the final product, associated with the analysis of the profile of volatile compounds of each sample. The volatile profiles, obtained by HS-SPME and GC/MS, allowed the identification of a large amount of volatile compounds present in liqueurs and chocolates. The use of PCA and PLS allowed the discrimination and relation of the sensorial attributes described by the evaluators, to the content of detected chemical classes. The liqueurs from Pará and Côte d'Ivoire were related to floral and chocolate flavor intensities, and those from Rondônia and Espírito Santo to burnt and smoked attributes; Organic liquor from Pará stood out for its green flavors and acidity, while samples from Bahia were related to woody and cocoa flavors. The chocolates made with organic liquor from Pará were characterized by floral flavors; samples made of liquor from Rondônia were characterized by chocolate flavors, while woody and green flavors described the samples made with liquor from Espírito Santo; chocolate made with cocoa liquor from Côte d'Ivoire stands out for its burnt and smoky flavors; and the chocolates from Bahia and Pará were related to woody and cocoa odors. In the analysis of volatile aroma compounds, it was possible to identify a significant difference in the evolution of liquor to chocolate, evidenced mainly by a suppression and/or reduction of several compounds such as pyrazines, furans, lactones, acids. However, several compounds were found only in the chocolate phase, mainly the class of branched alcohols and aldehydes, suggesting their formation in the conching process.

Keywords: Chocolate, cocoa liquor, cocoa, volatile compounds, sensory analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - As variedades de cacau. <i>Criollo</i> e a semente oval (A), <i>Forastero</i> e a semente achatada (B), <i>Trinitário</i> (C).....	19
Figura 02 - Fluxograma do processo produtivo do chocolate.....	24
Figura 03 - Eixo de mistura da concha.....	25
Figura 04 - Gráfico com as retas para aceitação e rejeição dos avaliadores.....	33
Figura 05 - Análise multivariada por APC para perfil sensorial dos chocolates produzidos no Brasil (Bahia, Espírito Santo, Orgânico do Pará, Pará e Rondônia) e Costa do Marfim.....	47
Figura 06 - Correlação PLS dos compostos voláteis individuais dos chocolates produzidos com liquor de cacau do Brasil (Bahia, Espírito Santo, Orgânico do Pará, Pará e Rondônia) e Costa do Marfim.....	49
Figura 07 - Mapa de preferência externo dos chocolates por consumidores, produzidos com liquor de cacau do Brasil (Bahia, Espírito Santo, Orgânico do Pará, Pará e Rondônia) e Costa do Marfim.....	50
Figura 08 - Análise multivariada por PCA do licores de cacau do Brasil (Pará, Bahia, Espírito Santo, Orgânico do Pará e Rondônia) e Costa do Marfim.....	63
Figura 09 - Correlação PLS dos compostos voláteis individuais do liquor de cacau do Brasil (Pará, Bahia, Espírito Santo, Orgânico do Pará e Rondônia) e Costa do Marfim.....	64

LISTA DE TABELAS

- Tabela 01 - Compostos voláteis identificados nos chocolates produzidos com cacau do Pará, Bahia, Espírito Santo, Costa do Marfim, Orgânico do Pará e Rondônia. Os valores fornecidos são áreas médias ($\times 10^6$) seguindo os desvios padrão da amostragem triplicada. ^{a,b,c} letras sobrescritas diferentes indicam diferença estatística entre as colunas a 5% de significância.....39
- Tabela 02 - Alcanos isolados e identificados em amostras de chocolates produzidos com cacau do Pará, Bahia, Espírito Santo, Costa do Marfim, Orgânico do Pará e Rondônia. Os valores fornecidos são áreas médias ($\times 10^6$) seguindo os desvios padrão da amostragem triplicada. ^{a,b,c} letras sobrescritas diferentes indicam diferença estatística entre as colunas a 5% de significância.....42
- Tabela 03 - Intensidade dos Atributos de perfil sensorial para os chocolates à base de cacau do Brasil (Pará, Rondônia, Bahia e Espírito Santo) e da Costa do Marfim.....46
- Tabela 04 - Compostos voláteis identificados em licores de cacau do Brasil (Pará, Bahia, Espírito Santo, Orgânico do Pará e Rondônia) e Costa do Marfim. Os valores fornecidos são áreas médias ($\times 10^6$) seguindo os desvios padrão da amostragem triplicada. ^{a,b,c} letras sobrescritas diferentes indicam diferença estatística entre as colunas a 5% de significância.....54
- Tabela 05 - Alcanos identificados em licores de cacau por HS-SPME. Os valores fornecidos são áreas médias ($\times 10^6$) seguindo os desvios padrão da amostragem triplicada. ^{a,b,c} letras sobrescritas diferentes indicam diferença estatística entre as colunas a 5% de significância.....59
- Tabela 06 - Meios de atributos de perfil sensorial para liquor de cacau do Brasil (Pará Orgânico, Rondônia, Bahia, Espírito Santo e Pará) e da Costa do Marfim.....62
- Tabela 07 - Compostos voláteis com presença e ausência e sua origem de formação.....68

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	11
2.	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	ORIGEM, CULTIVO E PRODUÇÃO DO CACAU	18
3.2	PROCESSO PRODUTIVO DO CACAU	19
3.3	PROCESSO PRODUTIVO DO LIQUOR DE CACAU.....	21
3.4	PROCESSO PRODUTIVO DO CHOCOLATE.....	22
3.4.1	Formulação do chocolate	26
3.5	AROMA VOLÁTEIS DO LIQUOR DE CACAU E CHOCOLATE.....	26
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	LOCAL DE EXPERIMENTO	30
4.2	MATÉRIA-PRIMA	30
4.3	PERFIL DESCRITIVO QUANTITATIVO	31
4.3.1	Recrutamento para o perfil descritivo quantitativo	31
4.3.2	Testes de perfil descritivo quantitativo	33
4.4	PERFIS DE COMPOSTOS VOLÁTEIS	34
4.5	ASPECTOS ÉTICOS	35
4.6	ANÁLISE DE DADOS	35
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	CHOCOLATE	37
5.1.1	Compostos voláteis do chocolate	37
5.1.2	Análise descritiva.....	45

5.1.3 Relação dos compostos voláteis previstos na literatura com perfil descritivo dos chocolates	47
5.1.4 Mapa de Preferências	50
5.2 LIQUOR DE CACAU	51
5.2.1 Compostos voláteis do liquor de cacau	51
5.2.2 Análise descritiva e relação com compostos voláteis	61
5.3 DISCUSSÕES GERAIS	67
6. CONCLUSÃO	73
REFERÊNCIAS	75
APÊNDICE.....	89

1. INTRODUÇÃO

O chocolate é um dos alimentos mais populares e consumido pelas pessoas de todas as idades. Esse alimento proporciona uma experiência sensorial única, a qual relaciona sabores e odores agradáveis. Portanto, o beneficiamento da matéria principal (liquor de cacau) e o processo de produção são críticos para garantir características sensoriais de qualidade desejáveis no produto final (chocolate).

Os principais países produtores de cacau, são: África Ocidental e a América do Sul, incluindo Gana, Nigéria e Camarões, Brasil e Equador. Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Amendoim e Balas (ABICAB) (2019), em 2019 o Brasil foi responsável pela produção de 756 mil toneladas de chocolates, e o consumo aparente foi de 749 mil toneladas, apresentando grande importância e representatividade econômica no país, além disso, foram exportados 28 toneladas e importadas 20 toneladas. Avaliando o balanço comercial em 2019, a importação gerou um valor de 141,2 USD milhões, e as exportações 104,6 USD milhões.

O cacau é um fruto muito popular, pois a partir de suas sementes é obtido um dos alimentos mais conhecidos e apreciados que é o chocolate. Segundo Drummond (1998), o cacau é um fruto do cacaueiro, popularmente chamado de cacau. A semente desse fruto é fermentada e torrada, para se utilizar na alimentação humana, obtendo a matéria-prima principal para a produção e fabricação de chocolates ou achocolatados. O sabor é condicionado não apenas a atributos genéticos do cacaueiro (variedades), como também a modificações que ocorrem durante seu processo de beneficiamento. Após a colheita do cacau, são efetuadas as operações de abertura dos frutos, fermentação das sementes junto à polpa que as envolve, secagem e torra para obtenção da massa (liquor de cacau), que será utilizado na obtenção de manteiga e pó de cacau, além de chocolates (BECKETT, 1994). Segundo Efraim (2010), essas etapas geram o sabor característicos do cacau, pela formação de compostos que contribuirão para esse sabor. Nas etapas de fermentação e secagem, ocorrem as maiores perdas de compostos fenólicos presentes naturalmente e em elevadas quantidades nas sementes de cacaueiro. Em contrapartida, essas perdas podem ser positivas pois há influência negativa que esses compostos exercem no sabor (amargor e adstringência), verificados em produtos com elevados teores desses compostos.

Segundo Beckett (2009), no processamento do cacau compreendem as seguintes etapas: o pré-processamento das sementes, que correspondem as fases de colheita e quebra dos frutos; a fermentação; e a secagem das amêndoas de cacau. Após o processamento inicial das

amêndoas de cacau, ocorre a torração, para obtenção dos nibs de cacau, e moagem, que originará o liquor ou massa de cacau; posteriormente, a prensagem do liquor para a obtenção de manteiga de cacau e o cacau em pó. Na indústria, para produzir o chocolate, é necessário o liquor de cacau, a manteiga de cacau, e usualmente adicionado de açúcar, leite em pó ou outros derivados do leite. Os ingredientes devem ser misturados, refinados, concheados, temperados, moldados, resfriados, desmoldado e embalados, cada etapa tem um papel fundamental para o desenvolvimento do sabor, aroma e textura do chocolate.

Fatores ambientais influenciam diretamente na produção de cacau, já que as diferentes áreas de produção e métodos de processamento afetam a composição dos grãos, o que pode levar a distintas propriedades de aroma e sabor. Dessa forma, uma problemática da indústria de chocolate é a dificuldade na padronização do liquor de cacau, crítica para características importantes sensorialmente no produto final. Segundo Liu (2017), cada liquor de cacau possui uma qualidade diferente, por isso, para fabricar chocolate com padrões altos de identidade e qualidade e aumentar as vendas de chocolate pelas indústrias deve-se escolher o cacau com maior nível de sabor.

Segundo Liu (2017), o chocolate é um alimento preparado por tecnologias específicas, com produtos derivados do cacau (manteiga de cacau, liquor de cacau ou cacau em pó), açúcar, e podem ser adicionados produtos lácteos e aditivos alimentares. De acordo com a Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 264, de 22 de setembro de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA):

[...] chocolate é o produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau (*Theobroma cacao L.*), massa (ou pasta ou liquor) de cacau, cacau em pó e ou manteiga de cacau, com outros ingredientes. O chocolate branco é o produto obtido a partir da mistura de manteiga de cacau com outros ingredientes contendo, no mínimo, 20 % (g/100 g) de sólidos totais de manteiga de cacau. Este pode apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variados (BRASIL, 2005).

O chocolate possui um sabor único e inigualável devido à combinação de compostos voláteis e não voláteis. Segundo Tran *et al.* (2015), os compostos presentes no sabor estão relacionados à origem e variedade do cacau, assim como suas condições de processamento. As etapas do processo de beneficiamento como a fermentação, torração e conchagem têm os maiores impactos no sabor do chocolate. Segundo Aprotosoai *et al.* (2016), entre os componentes não voláteis que influenciam no sabor do chocolate, estão as metilxantinas (teobromina e cafeína), e os polifenóis, que dão as notas relacionadas ao amargor e a

adstringência. As proteínas e os açúcares estão diretamente ligados a formação de compostos voláteis que caracterizam o sabor do produto.

Até o presente foram identificados cerca de 600 compostos voláteis do aroma do cacau, os quais são precursores de aromas gerados durante o pré-processamento do fruto (fermentação e secagem). Os principais compostos aromáticos são obtidos da reação de Maillard e degradação Strecker, que ocorrem principalmente durante a torração das amêndoas. Entre as classes de compostos voláteis, desejáveis e indesejáveis, se destacam as pirazinas, ésteres, aldeídos, cetonas, álcoois e fenóis (APROTOSOAIE *et al.*, 2016). Durante o processo de fermentação a presença de bactérias lácticas e acéticas apresenta importante papel na formação de compostos voláteis. Além disso, pelo menos 39 compostos identificados e relacionados com notas de sabor estão relacionados com alteração de pH (que ocorrem principalmente devido a degradação de ácido cítrico e geração de ácidos láctico e acético) (RODRIGUEZ – CAMPOS, *et al.*, 2011).

Segundo Aprotosoai *et al.* (2016), essas importantes transformações bioquímicas acima mencionadas, ocorrem durante as etapas de fermentação e secagem, com a formação de açúcares redutores ocorre a hidrólise das proteínas. No pré-processamento ocorre a oxidação enzimática de compostos fenólicos e quinonas, que diminui o amargor e a adstringência nas amêndoas de cacau. Na torração, a exposição de aminoácidos livres e açúcares redutores formados durante a fermentação a altas temperaturas induz à reação de Maillard e à degradação de Strecker, nas quais são gerados os componentes da fração volátil atribuídas ao sabor do produto, como as pirazinas (que são responsáveis por mais de 27% dos componentes identificados e com reconhecida importância sensorial no chocolate). O processo de concheamento é conhecido por contribuir na melhora do sabor do chocolate em função da eliminação de compostos responsáveis por sabores residuais não apreciados, como ácidos livres e aldeídos (resultantes da degradação de Strecker) (AFOAKWA *et al.*, 2008), contudo, são observados aumentos em teores de pirazinas.

A compreensão da percepção tem papel fundamental no desenvolvimento histórico da ciência sensorial e do consumidor, que surgiu em meados do século XX, tendo como objetivo principal ser uma ferramenta no suporte do desenvolvimento de produtos para estudar reações perceptivas a ingredientes, produtos químicos e modificações de produtos (VARELA, 2018). Conforme Alcantara e Freitas-Sá (2018), as técnicas descritivas são de extrema importância dentro das ferramentas de análise sensorial, pois detalham as propriedades sensoriais de um alimento. Quando avaliadas em conjunto com testes de consumidores, estabelecem estratégias

no posicionamento do mercado, pois é possível identificar aspectos que dirigem as preferências. A indústria de alimentos, frente a necessidade de inovação para manter-se de forma conceituada no mercado, busca incessantemente aperfeiçoar os métodos dos processos industriais e tem se preocupado cada vez mais em atender aos anseios dos consumidores. Portanto, a análise sensorial tornou-se uma poderosa ferramenta em todas as etapas de desenvolvimento do produto, ou seja, desde sua concepção até a padronização e avaliação do nível de qualidade.

Os sentidos humanos (tato, olfato, paladar, visão e audição) possibilitam a descrição de uma impressão holística de um determinado produto, desta maneira a análise sensorial permite avaliar um produto tanto pela sua aceitabilidade mercadológica quanto pela sua qualidade, sendo parte integrante do controle de qualidade das indústrias alimentícias. Segundo Dutcosky (2013), são muitas as aplicações da análise sensorial na indústria de alimentos, podendo-se destacar:

- a) Controle das etapas de desenvolvimento de um novo produto, através da análise descritiva das amostras experimentais, classificação de cada amostra de acordo com os padrões estabelecidos e de que um produto experimental tenha aceitabilidade igual ou melhor que o padrão;
- b) Avaliação do efeito das alterações nas matérias-primas ou no processamento tecnológico sobre o produto final;
- c) Redução de custos, por meio da troca de ingredientes por outro de menor preço e processos mais baratos;
- d) Seleção de novas fontes de suprimentos;
- e) Controle de efeito da embalagem sobre produtos acabados;
- f) Vida útil, ou seja, estabilidade do produto durante o período de armazenamento, possíveis perdas de qualidade;
- g) Controle de qualidade;
- h) Avaliação do nível de qualidade do produto;
- i) Teste de mercado de um produto novo ou reformulado;
- j) Estudos comparativos entre o produto de uma empresa e outra concorrente.

Os métodos de perfil descritivo quantitativo (PDQ) permitem a detecção, a descrição e a quantificação dos atributos sensoriais presentes em um alimento, esses métodos são utilizados pela indústria de alimentos buscando o desenvolvimento de novos produtos, no controle de qualidade, nas alterações de ingredientes ou formulações, e na avaliação de produtos durante a sua estocagem (*Shelf Life*). No entanto, a maioria das técnicas necessitam de avaliadores

treinados e emprego de uma escala não estruturada para avaliar os produtos, tornando as análises demoradas e com custo de aplicação elevado, devido às inúmeras sessões de treinamento para que os problemas com o uso das escalas sejam minimizados. Sendo assim, com o objetivo de reduzir o tempo de análise e os custos dos testes, são necessárias pesquisas que desenvolvam métodos que permitam a descrição rápida dos alimentos e que possam ser aplicadas aos consumidores finais (ALCANTARA; FREITAS-SÁ, 2018).

A caracterização sensorial visa fornecer uma descrição completa das características sensoriais dos produtos alimentícios, sendo uma das ferramentas mais poderosas e sofisticadas da ciência sensorial. É amplamente utilizada em ambientes industriais e acadêmicos para o desenvolvimento e comercialização de novos produtos, a otimização de processos de fabricação, a implementação de programas de garantia da qualidade sensorial, estabelecendo relações entre métodos sensoriais e instrumentais e estimativa sensorial da vida útil (VARELA; ARES, 2018). No entanto, o desenvolvimento relativamente recente de vários métodos alternativos e flexíveis para caracterização sensorial demonstrou que os consumidores são capazes de fornecer uma avaliação precisa e confiável das características sensoriais dos produtos. Além disso, as pesquisas mostram que ao usar metodologias adequadas, os resultados da caracterização sensorial com base no consumidor são semelhantes aos fornecidos por avaliadores treinados usando o perfil descritivo quantitativo (ALCANTARA; FREITAS-SÁ, 2018; VARELA; ARES, 2018).

O perfil descritivo quantitativo é a técnica de descrição sensorial mais utilizada na área de alimentos, pois permite o levantamento, descrição e a quantificação dos atributos sensoriais detectáveis no produto, utilizando julgadores com alto grau de treinamento e análise estatística dos dados (STONE; SIDEL, 2004). Esta metodologia possui inúmeras aplicações, como por exemplo, o acompanhamento de produtos concorrentes, testes de armazenamento para verificar possíveis alterações no decorrer do tempo, desenvolvimento de novos produtos, controle da qualidade de alimentos, determinações químicas *versus* respostas sensoriais, além de ser possível realizar relação entre testes sensoriais e instrumentais (BEHRENS; SILVA, 2000).

A qualidade de um produto na visão do consumidor pode ser diferente da indústria, uma vez que a indústria se preocupa em oferecer um produto com excelentes características físicas, químicas e microbiológicas, porém de nada adianta ofertar um produto de boa qualidade se não atender as necessidades e anseios dos consumidores no que diz respeito à característica sensorial. Desta maneira, pode-se dizer que a análise sensorial possibilita um suporte técnico para o controle de qualidade, industrialização, pesquisa e marketing.

A presente dissertação visa trazer o estado da arte da análise sensorial para a aplicação na indústria de chocolate em questão. Assim, o projeto de pesquisa foi realizado na empresa Turatti & Turatti Ltda, conhecida por Divine Chocolates, localizada na cidade de Encantado/RS, a empresa produz chocolates de diferentes tipos e formatos, forneáveis, drágeas, entre outros produtos desde 10 de outubro de 2011.

Para atingir os objetivos propostos no presente trabalho, foram realizadas análises sensoriais com os diferentes liquores de cacau do Brasil e da Costa do Marfim, que é conhecido por ser um dos mais atraentes para a indústria de chocolate, avaliando a percepção do consumidor quanto ao produto final (aplicações do liquor de cacau no chocolate 50%). Aliada às técnicas sensoriais, também foi realizada uma análise de compostos voláteis pela técnica de cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS), e assim detectar os compostos que diferenciam os perfis do liquor de cacau das regiões avaliadas, e nos chocolates, com a finalidade de verificar a relação dos compostos presentes com as propriedades sensoriais relatadas.

2. OBJETIVOS

Dentro do contexto exposto, apresenta-se abaixo os objetivos gerais e específicos do presente trabalho.

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar e correlacionar os compostos voláteis e o perfil descritivo quantitativo de licores de cacau, e respectivos chocolates, oriundos de distintas localidades produtoras de cacau do Brasil e da Costa do Marfim, verificando a preferência do consumidor.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo primário do projeto, seguem os objetivos específicos:

- a) Descrever e quantificar atributos de licor de cacau dos estados do Pará, Rondônia, Bahia, Espírito Santo e Costa do Marfim por perfil descritivo quantitativo através de uma equipe treinada;
- b) Contribuir para o setor do controle de qualidade quanto ao perfil sensorial de licor de cacau a partir de equipe treinada, identificando a aceitação e a rejeição da matéria-prima antes da entrada na empresa.
- c) Avaliar qual dos licores de cacau é considerado melhor sensorialmente ao paladar do consumidor aplicado no chocolate 50% cacau;
- d) Analisar qualitativamente os compostos voláteis presentes em chocolates feitos com os licores de cacau;
- e) Correlacionar os compostos voláteis presentes nos licores de cacau e nos chocolates 50% com os perfis sensoriais levantados nos testes descritivos com painel treinado e consumidores finais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

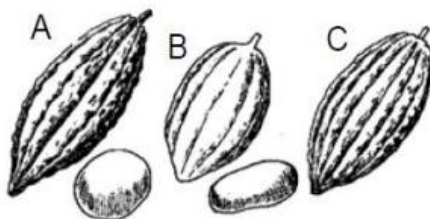
3.1 ORIGEM, CULTIVO E PRODUÇÃO DO CACAU

O cacauieiro (*Theobroma cacao L.*) é a árvore que produz o fruto cacau, o qual possui reconhecida importância econômica no Brasil e no mundo. Acredita-se que o cacau seja proveniente do Alto Amazonas, na confluência dos Rios Solimões, Putumayo e Caquetá. O cultivo do cacau exige chuvas regulares, precipitação anual entre 1500 e 2000 mm e temperatura em torno de 25 °C. O plantio deve ser feito em solo profundo e fértil, e efetuado sob devidos cuidados, pois a planta é muito suscetível a pragas e fungos. O cacauieiro atinge entre 5 a 10 metros de altura, e os primeiros frutos são colhidos cerca de 5 anos após a plantação. O fruto do cacauieiro tem forma oval com 15 a 20 cm de comprimento do eixo maior e apresenta cor amarela quando maduro. O cacau é classificado em três variedades: *Criollo*, *Forastero* e *Trinitario* (Figura 1), e o mais comercializado mundialmente é tipo *Forastero*. O tipo *Trinitario* resulta da hibridização entre *Forastero* e *Criollo*. As variedades *Trinitario* e *Criollo* produzem um chocolate considerado de excelente qualidade e suave aroma e sabor (BECKETT, 2009). O cacau pode ser consumido *in natura*, ou como refresco, licor, dentre outros produtos obtidos de sua polpa. Entretanto, sua maior aplicação está no processamento de suas amêndoas, empregadas na fabricação do chocolate (CAVALCANTE, 1991).

Cultivado comercialmente no norte e sul do Equador, tem como maiores produtores mundiais a Costa do Marfim, Gana, Indonésia, Nigéria, Camarões, Equador e Brasil (maior área de cultivo encontra-se na Bahia) (ICCO, 2022). Aproximadamente 2/3 de todo cacau cultivado no mundo é destinado para a fabricação de chocolates e o resto para alimentos e padaria. O cacau contém alguns minerais como ferro, cobre, zinco, magnésio, fósforo, manganês e potássio variando conforme a região onde o cacauieiro foi plantado (BECKETT, 2009).

O cacau de diferentes regiões têm qualidades distintas que agradam ou não os produtores do chocolate. Esta diferenciação ocorre tanto devido a fatores intrínsecos das regiões onde são cultivados, quanto pelas condições edafoclimáticas, como na diferença do processo de fermentação, pois cada produtor realiza de forma diferente. A composição das amêndoas do cacau afeta diretamente a qualidade do chocolate, e sabe-se que o cacau da Costa do Marfim é conhecido por ser um dos mais atraentes para a indústria (BRAGA, 2016).

Figura 01 - As variedades de cacau. *Criollo* e a semente oval (A), *Forastero* e a semente achatada (B), *Trinitário* (C).



Fonte: Souza (2010).

3.2 PROCESSO PRODUTIVO DO CACAU

O fruto antes de ser beneficiado não apresenta valor comercial atrativo. Desta forma, é necessário realizar o beneficiamento para agregar valor ao produto. As sementes apresentam coloração púrpura, odor e sabor adstringente e após ao seu processamento o produto se torna comercialmente viável adquirindo a coloração marrom da amêndoa e com os aromas característicos de interesse (OETTERER *et al.*, 2006). Três etapas são necessárias para o processamento do cacau: a colheita, a fermentação e a secagem. O cacau deve ser colhido maduro determinado pela sua cor e ruído que o fruto faz ao ser sacudido (HERMÉ, 2006).

O beneficiamento se inicia na colheita, selecionando apenas os frutos maduros e sem defeitos, caso contrário, os frutos mal selecionados comprometem a qualidade final, que podem ser distribuídos em outra categoria, classificados pela qualidade. Após colhidos, os frutos são dispostos em local adequado, por no máximo três dias, para que se conclua o processo de maturação concentrando os açúcares e outros compostos primordiais para a etapa de fermentação. Ainda no campo é realizada a abertura dos frutos e as sementes são puxadas para dentro de uma caixa de madeira revestida com folhas de bananeiras, para posterior processo de fermentação (CEPLAC, 2011).

Após o fruto ser aberto, a semente e a polpa são fermentadas durante 3 a 8 dias, sendo o principal processo para a definição da qualidade do cacau. Durante a fermentação ocorrem algumas transformações nas amêndoas de cacau, como: mudança da coloração de lilás para marrom; aroma característico de ácido acético; aumento da temperatura interna. Estas características são indicativas de que houve a morte do embrião (perdesse o poder germinativo) deixando de ser semente, passando a ser chamada de amêndoa (OETTERER *et al.*, 2006). O cacau fresco recém-aberto, é acondicionado no interior de cochos com altura máxima de 90 cm

e cobertos com folhas de bananeiras. Esta cobertura é fundamental para a ocorrência adequada da fermentação alcoólica, por se tratar de uma reação anaeróbica, bem como a redução da perda de calor produzida durante a fermentação e para se manter a umidade adequada entre 50 a 60% e cerca de 2 % de polifenóis (CEPLAC, 2011; OETTERER *et al.*, 2006).

A primeira fermentação é anaeróbica e é feita sob uma camada de folhas que transforma a polpa ácida em álcool. A segunda fermentação é a do tipo láctica e faz com que os sucos escorram deixando a passagem livre de ar e, por fim, ocorre a fermentação acética no interior do cotilédone (HERMÉ, 2006). Portanto, a fermentação é um processo muito importante, pois ocorrem transformações físicas, bioquímicas e estruturais importantes que contribuem para a formação dos precursores de sabor e aroma (LIMA *et al.*, 2011; MATTIA *et al.*, 2013).

O processo de fermentação recomendado de 5 a 7 dias, podendo ser dividida em duas etapas: fermentação alcoólica e acética. A primeira etapa dura em média 24 a 36 horas, em que ocorre, principalmente, a ação das leveduras anaeróbicas que transformam o açúcar em etanol em pH abaixo de 4. Após, deve-se executar o revolvimento da massa do cacau. Na segunda fase predomina a ação das bactérias lácticas as quais convertem açúcares e ácidos orgânicos em ácido láctico. Esta etapa ocorre entre 48 a 96 horas após o início da fermentação. E na terceira fase ocorre a ação das bactérias acéticas em que há a conversão do etanol em ácido acético. Este tipo de reação é responsável pela elevação da temperatura (atingindo até 50°C) (SCHWAN *et al.*, 2004; SILVA NETO *et al.*, 2001). Não se evidencia microrganismos no interior do fruto do cacau. Porém, na quebra do fruto, por exemplo, na queda livre ao chão, a polpa fica exposta, que entra em contato com o ar, o que permite a contaminação por microrganismos, que podem causar fermentação (FERREIRA, 2013). Assim, a fermentação tem o objetivo de remover a polpa das sementes além de desenvolver precursores das características sensoriais do chocolate

Como o cacau ainda possui cerca de 60% de água, mesmo após a fermentação, o fruto passa pelo processo de secagem natural, no qual é espalhado sob o sol e deixado secar durante 15 dias, mexendo os frutos regularmente para evitar crescimento de bolores. Em regiões mais úmidas o cacau é seco artificialmente com ar quente, por apenas 24 horas. Esse processo é importante para definir o sabor e o aroma do cacau (LIMA, 2008). Segundo Beckett (2009), o processo de secagem deve ser iniciado logo após a fermentação, pois muitas das reações bioquímicas continuam durante a etapa da secagem ocasionando a redução da adstringência e da acidez das amêndoas, além alteração de cor dos cotilédones. Análises feitas por Efraim *et al.* (2010), evidenciaram que a secagem natural confere maior retenção de polifenóis do que

secagens realizadas artificialmente com secadores, pelo fato desta última ocorrer em temperaturas mais elevadas.

3.3 PROCESSO PRODUTIVO DO LIQUOR DE CACAU

Após chegar às fábricas processadoras de cacau, um sistema de escovas e peneiras separa as amêndoas de cacau dos galhos, pedras e outros contaminantes físicos que possam estar misturados (FARROW, 2005). Segundo Minifie (1989), nessa etapa são utilizados equipamentos como peneiras e magnetos que combinam ventilação e vibração. O processo de limpeza é de extrema importância para evitar danos aos maquinários nas fases posteriores do processo, assim como assegurar a qualidade no sabor do produto acabado. Segundo FAO (2001), o próximo passo é o processo de torrefação, onde as amêndoas podem ser torradas inteiras ou quebradas em pequenos pedaços, chamado de nibs de cacau, sendo separados de forma eficiente da testa (casca que envolve as amêndoas) e do germen, antes da torrefação. No caso da torrefação das amêndoas inteiras, elas passam por um processo de pré-torrefação ou secagem, que reduz a umidade para 3 a 4% e facilita a remoção da casca e a fragmentação em nibs de cacau (CARVALHO, 1997).

As sementes limpas vão para uma torrefação que, na maioria das variedades de sementes, levam em torno de 40 minutos a 140 °C, para torra completa do cacau, conferindo um sabor e aroma característicos (HERMÉ, 2006), e segundo Beckett (1994), as temperaturas podem variar de 110 a 140°C por um tempo de 45 minutos a uma hora. O processo de torrefação tem por objetivo a ocorrência das reações químicas responsáveis pelo desenvolvimento de cor e sabor do chocolate que foram iniciadas na fermentação. Essa etapa é responsável pela redução da água, ácidos voláteis e outras substâncias presentes nas amêndoas que podem conferir amargor e acidez no produto final, além da redução no número de microrganismos (BECKETT, 2008; FERRÃO, 2002; MINIFIE, 1989).

O tempo e a temperatura da torrefação determinam as características finais do produto, como: pH, teores de umidade e de lipídeos totais, o tipo e teor de compostos voláteis de odor, açúcares redutores e aminoácidos livres. A reação de Maillard é a principal responsável pela formação de sabor desejado do cacau (PEZOA-GARCÍA, 1989; ROSLI *et al.*, 1996). O processo de torrefação também é importante para a eliminação do ácido acético e outros compostos voláteis indesejáveis formados na fermentação, a umidade das amêndoas ou dos nibs no início do processo de torrefação deve ser de 5 a 7%, pois a água auxilia na liberação destas substâncias. A torrefação deve ser realizada em um processo lento (não ocorrer a desidratação da

superfície dos cotilédones), pois a desidratação ocorre de forma rápida e ocorre a formação de uma película na superfície externa que impede a evaporação de água (MEINERS *et al.*, 1984).

No próximo estágio as amêndoas são descascadas formando o nibs de cacau que, quando moído, obtém-se uma pasta chamada de liquor de cacau (FARROW, 2005). Os nibs devem ser pré-moídos em moinhos de martelos, pinos ou discos e posteriormente é realizada a moagem fina em moinhos de discos, de esferas ou de cilindros até a granulometria de 20 a 40 μm (NIEDIEK, 1994). Devido ao calor liberado na operação e ao alto teor de gordura, cerca de 55%, os nibs são convertidos em uma massa fluida denominada liquor de cacau ou massa de cacau (BECKETT, 2008; FERRÃO, 2002). A moagem dos nibs também objetiva remover o máximo de gordura do interior das células, melhorando a viscosidade e posterior separação das frações de torta e manteiga de cacau (BECKETT, 2008).

Prensando-se o liquor de cacau obtém-se a manteiga de cacau (os grãos de cacau podem conter até 55% de manteiga de cacau em seu interior). Na etapa de prensagem o liquor é submetido a altas pressões e temperatura entre 95 e 105°C para separar a manteiga da torta de cacau (BECKETT, 2008; FERRÃO, 2002; MINIFIE, 1989). A manteiga de cacau é de suma importância na composição do chocolate, estando presente na proporção de 25 à 35%, responsável pelo brilho, textura e maciez do chocolate (BISPO, 1999). Os resíduos do processo, que envolve a gordura e a casca do cacau, são moídos e transformados em cacau em pó que pode ser utilizado na fabricação de chocolates e bebidas à base de cacau (BECKETT, 2009).

3.4 PROCESSO PRODUTIVO DO CHOCOLATE

O chocolate deve possuir sabor e textura agradáveis ao paladar do consumidor, e ainda assim, incorporar algum ingrediente novo que possa combinar com a textura, sabor e composição do mesmo. Ele deve apresentar-se no estado sólido a temperatura de 20 a 25 °C e derreter rapidamente na boca a 37 °C (BECKETT, 2009). A textura do chocolate é um parâmetro importante para sua qualidade. A granulometria pode chegar até 20 micrômetro, que é o limite mínimo que o paladar consegue perceber de partículas sólidas (HERMÉ, 2006).

A fabricação do chocolate é composta de seis etapas básicas: mistura, refino, concheamento, temperagem e resfriamento/modelagem. A Figura 02 apresenta o esquema da fabricação do chocolate na indústria.

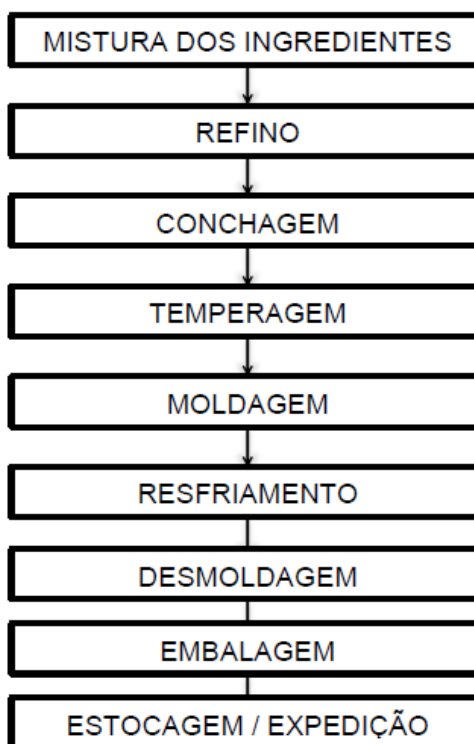
Primeiramente ocorre a etapa de mistura (ocorre a homogeneização dos ingredientes) dos ingredientes em pó, que são: açúcar e leite em pó integral ou desnatado, com os ingredientes líquidos ou semilíquidos, como a manteiga de cacau e liquor de cacau, a massa é transformada

em uma massa plástica para poder seguir ao processo de refino. Segundo Carvalho (1997), as matérias-primas são misturadas até se obter uma massa homogênea. De forma a se facilitar a mistura. A definição dos tipos e quantidade de ingredientes depende do tipo de chocolate que será fabricado, podendo incluir, além de um ou mais derivados de cacau, açúcar, leite em pó, lecitina e aroma.

O processo de refino é fundamental para a textura e o conforto de fusão e propriedades reológicas do chocolate. O padrão de tamanho das partículas depende muito do tipo de chocolate e para qual finalidade é o produto. Partículas entre 25 micras garantem uma fusão de chocolate na boca, já maiores são percebidas e proporcionam uma sensação áspera ou arenosa na boca (CARVALHO, 1997). As máquinas de refinadeira são normalmente utilizadas de cinco rolos, a massa deve passar entre os rolos como um fino filme. Os rolos são ajustados e regulados conforme a granulometria desejada, assim como a velocidade de rotação entre os rolos. A temperatura é um importante controle que deve ser feito, no rolo de alimentação e no seguinte, a temperatura deve ser de 26 a 35°C, já o terceiro rolo 29 a 40°C e no quarto entre 38 a 48°C, e o último rolo deve ficar entre 26 a 35°C (ALAMPRESE *et al.*, 2007; MINIFIE, 1989).

Após o processo de refino é adicionado o restante da manteiga de cacau, processo denominado como conchagem, devido ao equipamento que é chamado de concha, conforme Figura 03. Os ingredientes restantes são adicionados na concha e permanecem conchando por 6 a 24 horas (dependendo do processo, dos equipamentos e das matérias-primas de cada empresa) (AFOAKWA, 2010). Segundo Vissotto (2000) e Cohen *et al.* (2004), no processo de concheamento ocorre a agitação por cisalhamento (com temperatura controlada entre 60 a 70 °C), essa etapa é responsável por suavizar o sabor e melhorar as características reológicas do produto acabado, reduzir a acidez (eliminação de ácidos voláteis indesejáveis), reação de Maillard (aperfeiçoamento da cor e do sabor) e redução da umidade (diminui a viscosidade).

Figura 02 - Fluxograma do processo produtivo do chocolate.

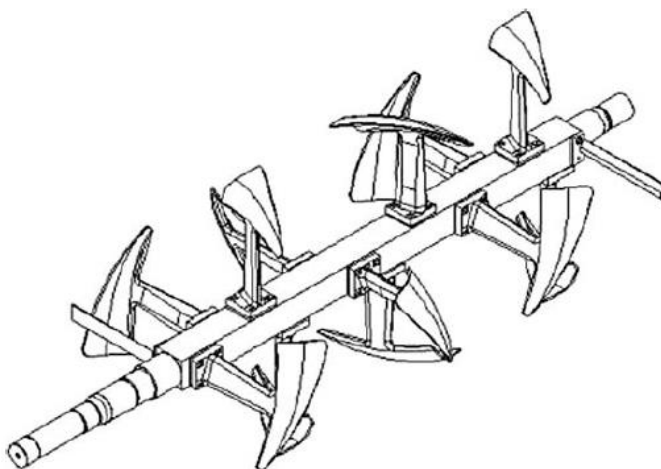


Fonte: Renisz (2017).

Segundo Beckett (1994), a conchagem é dividida em três fases. A primeira fase é a fase seca, que ocorre em altas temperaturas com o objetivo de eliminar os voláteis, assim como a umidade da massa final, sendo considerado aceitável valores de umidade entre 0,4 e 0,6%. A segunda fase é a intermediária, fase de massa pastosa com a liberação de umidade e ácidos residuais e intensifica a homogeneização da massa, normalmente nessa fase é adicionado a manteiga de cacau que compõem a formulação. E na terceira fase a final, são adicionados os emulsificantes, que tem o objetivo de melhorar a reologia da massa, influenciam também na sensibilidade do produto à luz e à temperatura, solidificação, migração de gordura e oxidação dos chocolates.

O tempo pode variar, podendo levar horas e até dias isso depende do tipo de chocolate a ser produzido, temperatura utilizada, tipo de maquinário, umidade inicial dos ingredientes e umidade final desejada. Os chocolates com maiores percentuais de liquor de cacau necessitam de maiores tempos de concheamento. Os chocolates sem adição de leite podem exigir temperaturas maiores (70-85 °C) do que chocolates adicionados de leite (50- 65 °C).

Figura 03 - Eixo de mistura da concha.



Fonte: Beckett (2009).

A temperagem é um processo de cristalização controlado que induz a manteiga de cacau a formar cristais estáveis, responsável pela dureza, cor, brilho, sabor, tempo de vida útil e manuseio do chocolate. Este processo envolve quatro etapas: o aquecimento do chocolate a 50 °C, arrefecimento lento com agitação da massa até 32 °C (ponto de cristalização), cristalização e ligeiro aquecimento para que os cristais instáveis (27 °C) sejam convertidos na sua forma estável (AFOAKWA, 2010). Segundo Cohen *et al.* (2004), o processo de temperagem é importante por: conferir características como brilho, facilitando a desmoldagem, dureza e quebra a temperatura ambiente, rápida e completa fusão na boca, rápido desprendimento de aroma e sabor na sensorial. Após a temperagem o chocolate é moldado em formas, mais usualmente de plástico, que são submetidas à vibração, a fim de espalhar o chocolate pela superfície do molde e retirar bolhas de ar e resfriado em túneis de resfriamento. Já no estado sólido, o chocolate é desmoldado e embalado (BECKETT, 2009). Devido aos processos anteriores incorporar ar na massa do chocolate, o mesmo deve ser removido com os objetivos de manter boa apresentação e aparência do produto e peso constante, é necessário colocá-lo em bandejas ou formas e levá-lo a uma superfície vibradora (MARTINS, 2007). Segundo Martins (2007), o resfriamento tem como finalidade solidificar rapidamente o chocolate, liberando assim o produto das formas. A temperatura do túnel deve ser controlada entre 12 à 15 °C e a umidade do ar de 65%. Em seguida, o chocolate deve ser estocado em um ambiente com 65% de umidade relativa e à temperatura de 20 a 22 °C.

No processo de embalagem, a embalagem deve proteger durante o manuseio, estocagem e distribuição do produto. Também tem por objetivo servir de barreira ao vapor

d'água, à passagem de luz e a permeação de componentes do aroma do produto e de aromas estranhos oriundos do ambiente de estocagem, assim como suportar ações mecânicas do transporte e distribuição, e também resistir ao ataque de insetos e roedores (MARTINS, 2007).

3.4.1 Formulação do chocolate

Segundo a RDC 264, de 22 de setembro de 2005, para ser considerado chocolate o produto deve conter no mínimo 25% de sólidos totais de cacau (seja provido da manteiga de cacau, liquor de cacau ou algum agregado como, o nibs de cacau que é um cotilédone da amêndoa de cacau). Já o chocolate branco deve conter no mínimo 20% de sólidos totais de manteiga de cacau (BRASIL, 2005).

A formulação do chocolate é composta pela massa de cacau (que incluem o liquor de cacau, nibs de cacau ou cacau em pó), manteiga de cacau, açúcar, emulsificante (geralmente a lecitina de soja) e, dependendo do tipo de chocolate, leite em pó (GARTI; WIDLAK, 2012). São também utilizados aromas naturais ou sintéticos como, por exemplo, a vanilina em pó (RENISZ, 2017).

O açúcar é responsável por neutralizar o gosto amargo conferido pelos sólidos de cacau (BECKETT, 1994). Os emulsificantes, como a lecitina de soja, são responsáveis por modificar a viscosidade da massa do chocolate. Sua utilização reduz em até 10 vezes a quantidade de manteiga de cacau adicionada na formulação, diminuindo conseqüentemente o custo do chocolate (SCHANTZ; ROHM, 2005). A lecitina é um dos emulsificantes mais utilizados na produção de chocolate. A quantidade de lecitina é crítica, pois o excesso de lecitina retém a umidade e torna o chocolate mais espesso e, portanto, também pode influenciar a liberação de sabor do produto final (DRUAUX; VOILLEY, 1997).

A manteiga de cacau é a que possui maior custo em relação aos outros ingredientes do chocolate. A mesma é responsável pelo brilho e dureza, além disso, auxilia no sabor e aroma do produto (LUCCAS; KIECKBUSCH, 2006). O leite em pó, que compõe o chocolate ao leite, agrega sabor e valor nutricional ao produto, atuando como surfactante no chocolate por ser composto pela caseína e proteínas do soro que modificam a textura e a viscosidade da massa (AFOWAKA; PATERSON; FOWLER, 2007).

3.5 AROMA VOLÁTEIS DO LIQUOR DE CACAU E CHOCOLATE

Segundo Horimoto & Nakai, (1998) e Rychlik & Bosset, (2001), a análise de compostos voláteis (associados ao aroma) fornece informações químicas básicas

importantes sobre um produto alimentício. Essa avaliação se torna importante nos casos de detecção de compostos de sabores estranhos e indesejáveis, auxiliando na obtenção de produtos com maior qualidade e com baixo índice de defeitos, sendo de extrema importância para a indústria de alimentos, pois são fatores que estão diretamente associados à satisfação do cliente e do consumidor.

O sabor é fundamental para a aceitabilidade do produto acabado e é influenciado não apenas pelos compostos voláteis de aroma, mas também devido aos não voláteis e pelo comportamento da fase de gordura contínua, influenciando a liberação de voláteis na boca e na percepção do sabor ao consumidor. Os precursores de compostos de aroma dependem do genótipo do cacau e dos efeitos ambientais, particularmente no conteúdo de proteínas de armazenamento e dos polifenóis presentes (AFOAKWA, *et al.*, 2008).

Segundo Afoakwa *et al.* (2008), os grãos de cacau são ricos em antioxidantes, incluindo catequinas, epicatequina e procianidinas, polifenóis semelhantes aos encontrados no vinho e no chá. A fabricação de chocolate envolve processos físicos e químicos complexos, determinando características reológicas, desenvolvimento de sabor, propriedades de fusão e, em última análise, percepções sensoriais de caráter. Segundo Beckett (2009), na produção do chocolate, várias etapas podem influenciar a qualidade sensorial do chocolate final. As etapas mais importantes incluem a fermentação pós-colheita, a secagem dos grãos, a torrefação da semente do cacau cru e o processo de concheamento do chocolate.

A composição apropriada do grão de cacau pode ser convertida, por meio de tratamentos pós-colheita controlados e tecnologias de processamento, para um sabor de chocolate de alta qualidade. A fermentação é crucial, não apenas para a formação de frações voláteis essenciais (álcoois, ésteres, aldeídos e etc.), mas também para o fornecimento de precursores do sabor oriundo das reações de Maillard (que ocorre devido a presença de aminoácidos e açúcares redutores). A secagem reduz os níveis de acidez e adstringência no cacau, diminuindo os ácidos voláteis e os polifenóis totais. As reações de Maillard durante a torrefação convertem esses precursores de sabor em duas classes principais de componentes ativos de sabor, as pirazinas e os aldeídos (BUYUKPAMUKCU *et al.*, 2001).

Segundo Afoakwa *et al.* (2009), as etapas de processamento, desde o grão de cacau cru até a massa de chocolate, influenciam positivamente na qualidade do sabor do chocolate. A torrefação desenvolve o sabor do cacau e reduz a acidez, resultando na

produção da maioria dos componentes do aroma, dando um sabor agradável de chocolate. O grau de torra é de extrema importância para a qualidade sensorial, pois a torra excessiva pode gerar sabor queimado e amargo, enquanto os grãos mal torrados podem resultar em aroma de cacau menos intenso e alta acidez no produto final. Já o processo de concheamento remove compostos indesejáveis, como ácidos, e modifica o sabor do chocolate.

Segundo Mermet *et al.* (1992), o desenvolvimento do sabor continua durante o concheamento, após a eliminação de ácidos voláteis e da umidade, com alterações de viscosidade associadas à emulsificação e oxidação do tanino. Segundo Afoakwa *et al.* (2008), existem relações entre a composição inicial, os tratamentos pós-colheita dos grãos de cacau, o processamento subsequente (torrefação e conchagem) e os efeitos tecnológicos sobre as características finais do sabor no chocolate. Os compostos derivados das reações de Maillard foram 2,3-dimetilpirazina, 2,5-dimetilpirazina, 2,6-dimetilpirazina, trimetilpirazina, tetrametilpirazina, 5 -dimetil-2-etilpirazina, 3,5-dietil-2-metilpirazina e furfuralpirrol, exibem notas de cacau, torrado, nozes e cozido (AFOAKWA *et al.*, 2009). Segundo Counet *et al.* (2002), identificaram os compostos voláteis acima mencionados no sabor de chocolates escuros após o concheamento, sugerindo que estes são formados durante o processamento do cacau.

Segundo Waehrens *et al.* (2016), em seu estudo sobre compostos voláteis em chocolate, foram identificados sessenta e nove moléculas no total, compreendendo ácidos, álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas, pirazinas, terpenos, pirróis e dez outros compostos, em sete diferentes amostras de chocolate. Os chocolates mais amargos são os mais complexos, sendo identificado a maioria dos compostos em chocolates com percentuais acima de 70% de cacau.

Ascrizzi *et al.* (2017), identificaram inúmeros compostos em sua análise de compostos voláteis em chocolates. A classe dos ácidos destaca-se na etapa de secagem das amêndoas de cacau. Isso se deve aos ácidos voláteis evaporarem durante o processo de secagem, pois a casca das sementes é permeável. Também são comuns no liquor de cacau, devido a liberação que ocorre durante a moagem dos nibs de cacau, uma vez que a casca é mais dura durante as fases de secagem e torra, sua remoção e o calor que se desenvolve na fase de moagem permitem que os ácidos voláteis residuais evaporem. Contudo, no chocolate o teor de ácidos é muito baixo (inferior a 1%), suprimidos no processo de concheamento, dando um sabor mais suave e agradável.

Os álcoois voláteis estão presentes no liquor de cacau e no chocolate, são produzidos durante a fermentação dos carboidratos contidos nas sementes do cacau. Em geral, grandes quantidades de álcoois são desejáveis para se obter um produto final caracterizado por doce e com notas florais (ASCRIZZI *et al.*, 2017). Os aldeídos são favoráveis, pois conferem notas frutadas e florais ao produto final, outros compostos presentes, como lactonas e pirróis produzem notas de sabor maltado e chocolate, amargo em produtos de cacau. Da classe das cetonas, foi identificada a acetofenona, que é derivada da fenilalanina, sua quantidade é aumentada na fase de torra. Outra cetona identificada, a 2-heptanona, é indetectável após a fase de conchagem. O desaparecimento dessa molécula é considerado desejável, pois apresenta sabor potente desagradável para chocolate, associado ao aroma de queijo (ASCRIZZI *et al.*, 2017). Os ésteres conferem ao produto final de cacau um aroma frutado (BONVEHÍ, 2005). O composto etil fenilacetato foi definido como um dos compostos mais importantes no aroma do cacau.

De acordo com Ascrizzi *et al.* (2017), as pirazinas, representam o grupo químico mais importante em produtos de cacau. Essa classe é reconhecida por notas de torrado, queimado e nozes, e estão presentes, principalmente, em alimentos processados em condições de alta temperatura e baixa umidade. As pirazinas são produzidas pela reação de Maillard, responsável pela síntese de compostos aromáticos que conferem essas notas características a alimentos cozidos, torrados e grelhados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 LOCAL DE EXPERIMENTO

O perfil descritivo quantitativo com painel do liquor de cacau foi realizado com colaboradores da empresa Divine Chocolates, localizada na cidade de Encantado/RS. A análise sensorial com consumidor final no chocolate meio amargo (50%), foi realizada em espaço reservado da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS), campus em Encantado/RS.

4.2 MATÉRIA-PRIMA

Amostras de licores de cacau do Pará (Orgânico), Rondônia, Bahia, Espírito Santo foram doadas gentilmente pela Indústria Brasileira de Cacau (IBC – Rio das Pedras /SP, Brasil), e os licores de cacau oriundos da Costa do Marfim e Pará foram doados gentilmente pela empresa Olam International (Ilhéus/Bahia, Brasil). As amostras foram armazenadas em embalagens de Polipropileno Biorientado (BOPP), mais BOPP metalizado ao abrigo da luz, com temperaturas de 16 a 24°C, até o momento dos testes.

As amostras de liquor de cacau, após o perfil descritivo quantitativo, foram aplicadas no chocolate 50%, seguindo a formulação da empresa Divine Chocolates: açúcar cristal (Usina Carolo S/A, Pontal/SP, Brasil), manteiga de cacau (IBC – Rio das Pedras /SP, Brasil), lecitina de soja (Baldo S/A Comércio Indústria e Exportação, Encantado/RS, Brasil), PGPR (ésteres de ácido ricinoléico interesterificado com poliglicerol) (Palsgaard A/S, Zierikzee, Holanda), e etilvanilina (Vogler, São Bernardo do Campo/SP, Brasil), misturando e refinando em máquina da Cocotown Melanger (ECGC12SLTA, Bahia/BA, Brasil) com capacidade de 3kg. Todos os ingredientes seguiram o mesmo lote para não interferir nos parâmetros da análise sensorial. O chocolate apresentou granulometria de 24 micras, sendo medido em 4 em 4 horas com um micrômetro (Mitutoyo, Vila Sol Nascente Suzano/SP, Brasil) calibrado e aferido. Segundo Carvalho (1997), partículas menores do que 25 micras não são percebidas e garantem uma boa fusão do chocolate na boca, já partículas maiores que 25 micras são percebidas e dão uma sensação áspera ou arenosa, e partículas muito menores causam uma sensação pegajosa na boca.

Após chegar na granulometria desejada, o chocolate foi dosado em formas de plástico de policarbonato de 90g, dispostos em câmara fria a 7 a 10 °C, para serem desmoldados e deixados descansar por pelo menos 48 horas para posterior análises sensoriais. O chocolate foi embalado em pedaços de 5 g em *flow pack* horizontal, em embalagem de BOPP (Polipropileno Biorientado) mais BOPP (Polipropileno Biorientado) transparente e deixado em ambiente

climatizado com umidade inferior a 65% e temperatura entre 16 a 24°C até as análises sensoriais e avaliação de compostos voláteis.

4.3 PERFIL DESCRITIVO QUANTITATIVO

O perfil sensorial das amostras de liquor de cacau e chocolate foi determinado empregando a o perfil descritivo quantitativo (PDQ ABNT NBR 13299:2017), seguindo as seguintes etapas: recrutamento e pré-seleção dos provadores, desenvolvimento de terminologia descritiva e treinamento dos provadores, seleção final da equipe, por fim, avaliação das amostras e análises estatísticas.

4.3.1 Recrutamento para o perfil descritivo quantitativo

As análises sensoriais foram realizadas em um espaço reservado na empresa Divine Chocolates. Os funcionários da própria empresa foram selecionados a partir de um formulário base (Apêndice 01), verificando se consomem chocolate e se não possuem restrição alimentar ou alergias. A seleção dos provadores ocorreu pela disponibilidade e por equipe multidisciplinar (desde área de compras, vendas, produção, almoxarifado, expedição, entre outras áreas), atitudes para chocolates (aceitação do alimento), não fumantes e que consumam chocolate ao menos 1 vez por semana. Colaboradores intolerantes à lactose e alérgicas à proteína do leite, soja, amendoim, amêndoas, avelã, castanha-de-caju, castanha-do-pará e nozes não foram selecionados para seguir nos testes. Outras perguntas do formulário caracterizaram a amostra para fins acadêmicos. Os nomes e e-mails foram solicitados para contato posterior, e mantidos em completo sigilo por parte dos pesquisadores. Após o fim dos testes, todo material foi destruído.

A pré-seleção iniciou-se com os gostos básicos na qual soluções aquosas (apresentadas em copos plásticos descartáveis, codificados com três números aleatórios) são apresentadas aos candidatos e os mesmos devem identifica-las. Foram servidos na seguinte ordem: amargo (0,54% m/v de cafeína), ácido (1,2% m/v de ácido cítrico), salgado (4% m/v de cloreto de sódio) e doce (24% m/v de sacarose) (VASCONCELOS, 2010) aos painelistas e solicitado que eles indicassem qual amostra se refere a qual gosto, conforme Apêndice 02. As amostras foram apresentadas em temperatura ambiente, em copos plásticos descartáveis, codificados com 3 dígitos aleatórios. Com as mesmas também foi servida água potável em temperatura ambiente a fim de limpar o palato entre uma amostra e outra. O nome foi solicitado apenas para fins de

controle ficando sob responsabilidade apenas dos pesquisadores responsáveis pela pesquisa e em total sigilo. Após essa etapa, as fichas foram destruídas.

Aqueles que acertarem ao menos os gostos de amargo e doce seguiram com os testes sequenciais discriminativos para a seleção do painel. Posteriormente, foram realizados 5 testes triangulares e de comparação pareada conforme Dutcosky (2013) e Minin e Silva (2016). Foram servidas amostras de 25g de chocolate com 50% e 60% de licores de cacau que foram utilizadas nos testes posteriores. Nos testes triangulares, três amostras foram apresentadas em pratos plásticos descartáveis, codificadas com 3 dígitos aleatórios, sendo duas iguais e uma diferente. Aos provadores foi solicitado que provassem as amostras da esquerda para a direita, tomando água potável entre uma amostra e outra, indicando qual amostra é a diferente conforme o Apêndice 03.

Para os testes de comparação pareada foram apresentadas aleatoriamente aos provadores chocolates (50% e 60% cacau), e solicitado que indiquem qual amostra tem sabor mais intenso (mais amargo) de chocolate. As fichas sensoriais para esses testes estão apresentadas no Apêndice 04. O nome foi solicitado apenas para fins de controle, sob responsabilidade apenas dos pesquisadores responsáveis pela pesquisa e em total sigilo. Após essa etapa, as fichas foram destruídas. Esse teste foi realizado no mínimo 7 vezes (DUTCOSKY, 2013). A seleção dos provadores foi realizada conforme indicado por Dutcosky (2013), pelo método de *Wald*, em que os provadores devem acertar ao menos 5 vezes o teste.

Conforme Meilgaard *et al.* (1998), foram utilizados os parâmetros descritos abaixo para a análise sequencial:

p_0 : máxima inabilidade aceitável (probabilidade de acertar ao acaso) = $1/3 = 0,33$.

p_1 : mínima habilidade aceitável = $2/3 = 0,66$.

α : probabilidade de aceitar um candidato sem acuidade = $0,05$.

β : probabilidade de rejeitar um candidato com acuidade = $0,20$.

n : número mínimo de testes corretos necessários para aceitar o candidato.

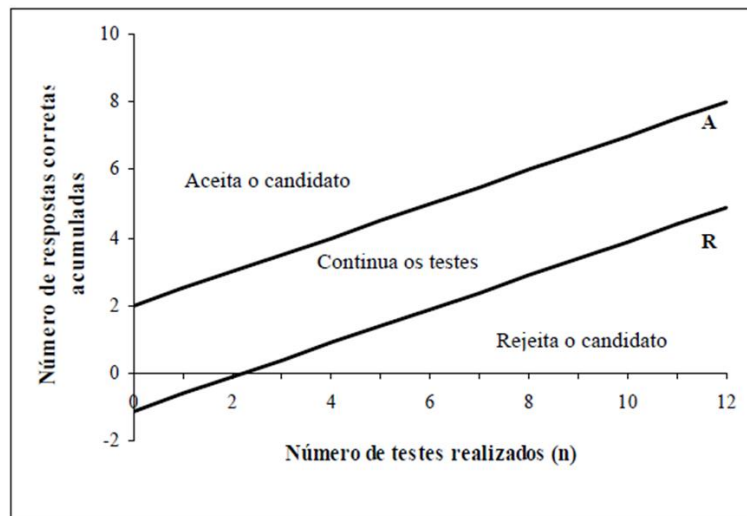
As equações das retas de aceitação e rejeição que definiram as regiões críticas para a seleção dos provadores, obtidas no plano sequencial triangular gráfico foram:

Aceitação: $A = 2,0 + 0,5n$.

Rejeição: $R = -1,12 + 0,5n$.

Foi utilizado o gráfico de retas (Figura 04) na análise sequencial para a seleção dos provadores.

Figura 04: Gráfico com as retas para aceitação e rejeição dos avaliadores.



Fonte: Andrade, 2006.

Essa metodologia é o estado da arte do perfil descritivo quantitativo. Para evitar problemas éticos, os testes foram realizados individualmente em sala calma, tranquila e separada nas dependências da empresa Divine Chocolates. Os provadores não selecionados foram comunicados individualmente explicando o motivo.

4.3.2 Testes de perfil descritivo quantitativo

Com os avaliadores selecionados foi realizado o perfil descritivo quantitativo. Os atributos avaliados são pré-estabelecidos pela Indústria Brasileira de Cacau (IBC): chocolate, acidez, madeira, fumaça, verde, floral, queimado, mofo e cacau. Conforme Dutcosky (2009), aos avaliadores foi explicado o significado de cada termo para padronização do entendimento e conceitualização. As amostras de diferentes liquores foram dispostas para os participantes para demonstração dos atributos sensoriais a serem analisados. Foi realizada uma discussão sobre o conceito de cada atributo até que se estabeleceu consenso entre todos os participantes.

Foi solicitado que os avaliadores indicassem referências para cada um dos atributos que serviram como padrões de intensidade (mínima e máxima) para cada atributo analisado. Os padrões de referência de intensidade foram apresentados aos avaliadores para treinamento juntamente com amostras de liquores para intensificação. Inicialmente, 5 sessões de 20 minutos de treinamento foram realizadas antes dos primeiros testes.

Após o treinamento, foi realizada análise de amostras de liquores da empresa para avaliação da reprodutibilidade e repetibilidade do painel, utilizando uma escala estruturada de 7 pontos (sendo, 1 - extremamente fraco; 2 - muito fraco; 3 - fraco; 4 - moderado; 5 - forte; 6 -

muito forte; 7 - extremamente forte) para quantificação da intensidade dos atributos sensoriais. A ficha sensorial para o perfil descritivo quantitativo será conforme apresentada no Apêndice 05.

O liquor de cacau foi servido na forma líquida à temperatura de 40 °C (+-2°C), em copos plásticos de 20 mL, sendo em torno de 5 g de amostra disponibilizada. As análises sensoriais foram realizadas no máximo uma por dia, devido ao produto ter características de amargor e adstringência. A reprodutibilidade dos testes foi realizada ao apresentar 3 amostras de liquores de cacau diferentes e solicitado que os membros do painel intensificassem cada um dos atributos (chocolate, acidez, madeira, fumaça, verde, floral, queimado, mofo e cacau). Foi considerado que o painel é reprodutível quando não houver diferença significativa (com 5% de significância) entre os avaliadores para os testes realizados através de Análise de Variância (ANOVA).

A repetibilidade foi avaliada ao apresentar a mesma amostra duas vezes para cada avaliador, em um intervalo de tempo de no máximo 24 horas, e solicitado que intensificassem cada um dos atributos (chocolate, acidez, madeira, fumaça, verde, floral, queimado, mofo e cacau). Foi considerado repetível quando não houvesse diferença significativa (a 5% de significância por teste de ANOVA) das notas de intensidade dos atributos entre as repetições para cada avaliador.

O treinamento foi realizado novamente para todo o grupo selecionado até que houve reprodutibilidade e repetibilidade sensorial. O painel do perfil descritivo quantitativo final foi formado quando houver um grupo de ao menos 8 pessoas com capacidade de discriminação sensorial e com adequadas repetibilidade e reprodutibilidade. A equipe de avaliadores foi periodicamente monitorada com relação ao seu desempenho (concordância, capacidade discriminativa e repetibilidade), e à reprodutibilidade, individual ou do grupo como um todo, durante os treinamentos, com o objetivo de alcançar resultados mais precisos e, portanto, mais confiáveis e consistentes (ALCANTARA; FREITAS-SÁ, 2018).

4.4 PERFIS DE COMPOSTOS VOLÁTEIS

A análise de compostos voláteis, dos liquores de cacau e dos chocolates 50% de cacau, foi realizada em parceria com o laboratório de voláteis da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

Os compostos voláteis foram extraídos aplicando a técnica de microextração em fase sólida para o *headspace* (HS-SPME), conforme Rodriguez-Campos et al. (2011). As amostras de chocolate e do liquor de cacau foram raspadas em pó. Alíquotas de 3,0±0,1 g foram

colocadas dentro de frascos de 20 mL cobertos com tampa e septo de PTFE /silicone, posteriormente, imersos em um banho de água a 60°C por 15 min (sem exposição da fibra) para equilíbrio da temperatura, seguida de extração (com a fibra exposta a 60 minutos). Uma fibra coberta com divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano (DVB/Car/ PDMS) 1cm×50/30 µm (Supelco TM) foi utilizada no *headspace* para que os compostos voláteis fossem adsorvidos. Foram realizadas três repetições por tratamento.

A fibra foi dessorvida por 10 minutos no injetor de um cromatógrafo a gás (Shimadzu GC 2010) equipado com espectrômetro de massa (GC/MS; Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão) a 250°C em modo *splitless*. Os voláteis foram separados em uma coluna capilar ZB-WAX (60 m × 0,25 mm; 0,25 µm de filme de espessura) com hélio como o gás de transporte a um fluxo constante de 1,6 mL/min. A rampa de temperatura iniciou a 35 °C por 2 minutos, 3 °C/min até 80 °C, e outra até 150 °C com 2 °C/min, por fim 230 °C a 7 °C, permanecendo assim por 8 minutos. Foi utilizado o modo de ionização de elétrons com energia de ionização de +70 eV, e o único analisador do tipo quadrupolo operado em modo de varredura com uma faixa de massa de 35– 350 m/z. O índice de retenção linear (LRI) foi usado para verificar a identificação dos compostos, foram calculados a partir do tempo de retenção dos compostos voláteis normalizado para os tempos de retenção de alcanos saturados (C7-C30), comparados com o LRI disponível na literatura e em publicações. Além disso, o espectro de massa de cada composto foi comparado ao espectro de massa disponível no Instituto Nacional de Padrões e Biblioteca de tecnologia (NIST).

4.5 ASPECTOS ÉTICOS

Para remediar possíveis riscos éticos, foi realizada uma reunião com todos os avaliadores da empresa para explicar o projeto, sua metodologia, seus riscos e questões éticas. Os mesmos foram informados de que, em casos de constrangimento, os participantes poderiam se dirigir ao pesquisador responsável e informar o problema. Os avaliadores foram comunicados que poderiam desistir a qualquer momento do teste e que poderia ser solicitado que sua resposta fosse retirada dos resultados sem prejuízo nenhum ao projeto atual.

A parte da metodologia que usa a análise sensorial, uma vez que trata do uso de seres humanos como instrumento de medida, foi aprovado pelo Comitê em Pesquisa de Ética da UERS sob o número do registro 4.357.918.

4.6 ANÁLISE DE DADOS

As amostras foram analisadas em triplicata para cada teste avaliativo e as diferenças de médias comparadas por Análise de Variância (ANOVA) e teste de diferença de médias por Tukey. A reprodutibilidade e repetibilidade dos painelistas para validar seu treinamento foram realizadas por ANOVA. Diferença significativa entre as amostras foram consideradas quando $p < 0,05$.

Todos os dados foram submetidos a uma Análise de Componentes Principais (PCA) para mostrar uma visão geral dos resultados. O modelo de regressão de mínimos quadrados parciais (Partial Least Squares, PLS) foi aplicado para vincular as preferências do consumidor às informações sensoriais, e realizar a correlação entre voláteis e sensoriais.

ANOVA foi realizada no software Statistica 10.0 (StatSoft, Inc., Tulsa, Okla., EUA). PCA e PLS foram realizados com o software estatístico Unscrambler v. 9.2 (Camo a/s Thronheim, Noruega).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CHOCOLATE

5.1.1 Compostos voláteis do chocolate

Nas amostras avaliadas foram identificados 100 compostos voláteis classificados em classes químicas distintas: ácidos (11 compostos), álcoois (11), aldeídos (10), cetonas (7), ésteres (7), furanos (3), pirazinas (5), pirróis (4), e outros compostos (20) que pertencem a diferentes classes (Tabela 01). Vinte e dois (22) alcanos foram identificados e isolados por não apresentarem contribuição odorífera, no entanto, fazem parte do perfil de compostos voláteis das amostras (Tabela 02) (LORENZO; CARBALLO, 2015; NARVÁEZ-RIVAS *et al.*, 2012; PETRIČEVIĆ *et al.*, 2018; PURRIÑOS *et al.*, 2012).

A classe mais abundante apresentada nos chocolates foram os ácidos, dentre eles estão o ácido acético, ácido isobutírico, ácido butanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido dodecanoico, ácido tetradecanoico e ácido feniletanoico. A concentração desses compostos está associada, principalmente, ao processo de fermentação que segue a fase de colheita. Os açúcares do cacau *in natura* sofrem degradação durante a fermentação levando a um maior perfil de compostos aromáticos e conseqüentemente a um chocolate agradável e de maior qualidade (TOKER *et al.*, 2020). De acordo com Pugliese *et al.* (2015), os ácidos carboxílicos de cadeia linear são derivados da hidrólise de lipídios (triglicerídeos e fosfolipídios), e segundo Ramírez e Cava (2007), os ácidos ramificados são originados de seus respectivos aldeídos produzidos nas reações Strecker. Calva-Cassava *et al.* (2020), observaram que entre os chocolates elaborados com cacau da América Latina (Amazônia, Venezuela, México e Equador), os ácidos voláteis representaram entre 26% a 32% dos compostos voláteis apresentados nas amostras.

Liu *et al.* (2015), observaram que os ácidos carboxílicos voláteis eram componentes importantes de chocolates escuros e ao leite feitos com cacau da Malásia. O principal composto produzido durante a fermentação é o acético (RODRIGUEZ-CAMPOS *et al.*, 2011), que é parcialmente volatilizado durante o processo de secagem e torra (AFOAKWA, 2008; RODRIGUEZ-CAMPOS *et al.*, 2011). O ácido acético estava em maior concentração para todas as amostras no presente trabalho, e é frequentemente encontrado em alta concentração, entre os ácidos dentro da matriz do chocolate (CALVA-ESTRADA *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2015; TUENTER *et al.*, 2020; WAEHRENS *et al.*, 2016). Segundo Calva-Estrada *et al.* (2020), observaram que o ácido 2-metil propanoico pode ser um potencial marcador de aroma para

chocolates derivados da América do Sul, contudo, não foi identificado nas amostras do presente trabalho.

Diversos álcoois foram detectados entre as amostras analisadas, sendo eles etanol, 1-pentanol, 2-butoxi etanol, 1-octen-3-ol, 2-etil hexanol, 2,3-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1-octanol, (E)-2-octen-1-ol, fenil-metanol e feniletanol. A literatura indica que a fermentação é responsável pelos álcoois de cadeia curta devido à degradação microbiana dos carboidratos das sementes de cacau (RODRIGUEZ-CAMPOS *et al.*, 2011), e que esses álcoois são componentes importantes para a obtenção de um produto final com notas doces e florais (RODRIGUEZ-CAMPOS *et al.*, 2012). No entanto, álcoois alifáticos também podem ser produzidos pela decomposição oxidativa de ácidos graxos (NARVÁEZ-RIVAS *et al.*, 2012) e álcoois ramificados vêm da redução de aldeídos ramificados ou do catabolismo de aminoácidos principalmente pela degradação de Strecker (PÉREZ-PALACIOS *et al.*, 2010). Além disso, a origem dos álcoois também pode ser da degradação de aminoácidos (PUGLIESE *et al.*, 2015; RAMÍREZ; CAVA 2007).

Calva-Estrada *et al.* (2020), observaram que os álcoois são compostos importantes entre o perfil volátil do chocolate feito com cacau da Amazônia (Brasil), Venezuela, México e Equador, e que os álcoois 2-feniletílico e 2,3-butanodiol seriam potenciais marcadores de aroma para chocolates derivados da América do Sul (CALVA-ESTRADA *et al.*, 2020). O 2, 3-butanodiol, um álcool estável na cadeia produtiva do chocolate, é um indicador importante, pois é desejável para produtos de cacau de alta qualidade (SCHWAN; WHEALS, 2004). Ambos os compostos foram identificados nas amostras do presente trabalho, mesmo no chocolate feito com licor de cacau da Costa do Marfim, que apresentou maior concentração de 2,3-butanodiol do que aqueles feitos com cacau do Pará. O composto 1-octen-3-ol foi identificado apenas em amostras do Pará e da Costa do Marfim. De acordo com Waehrens *et al.* (2016), torras prolongadas causam a redução da quantidade de álcoois voláteis, fazendo com que o sabor de queimado se torne mais pronunciado.

Tabela 01 - Compostos voláteis identificados nos chocolates produzidos com cacau do Pará, Bahia, Espírito Santo, Costa do Marfim, Orgânico do Pará e Rondônia. Os valores fornecidos são áreas médias ($\times 10^6$) seguindo os desvios padrão da amostragem triplicada. ^{a,b,c} letras sobrescritas diferentes indicam diferença estatística entre as colunas a 5% de significância.

Classes	Compostos	Pará	Costa do Marfim	Espírito Santo	Organic Pará	Bahia	Rondônia
Ácidos	Ácético	102,37 ± 14,72 ^c	124,23 ± 19,75 ^c	157,25 ± 8,24 ^c	278,41 ± 34,01 ^a	224,58 ± 9,49 ^b	140,52 ± 19,93 ^c
	Propanoico	0,29 ± 0,05 ^b	0,46 ± 0,07 ^a	0,41 ± 0,06 ^a	0,41 ± 0,06 ^a	0,43 ± 0,08 ^a	0,46 ± 0,06 ^a
	Isobutírico	0,87 ± 0,15 ^d	2,02 ± 0,4 ^a	0,39 ± 0,08	1,86 ± 0,34 ^{ab}	1,19 ± 0,25 ^c	1,54 ± 0,26 ^b
	Butanoico	0,43 ± 0,07 ^b	0,76 ± 0,06 ^a	0,52 ± 0,05 ^b	0,47 ± 0,05 ^b	0,48 ± 0,1 ^b	0,62 ± 0,09 ^{ab}
	Hexanoico	1,58 ± 0,16 ^a	1,29 ± 0,25 ^{ab}	0,83 ± 0,14 ^c	0,85 ± 0,04 ^c	0,6 ± 0,1 ^c	1,02 ± 0,05 ^b
	Heptanoico	0,12 ± 0,05 ^c	0,37 ± 0,09 ^a	0,27 ± 0,1 ^b	0,37 ± 0,06 ^a	nd	0,39 ± 0,13 ^a
	Octanoico	0,86 ± 0,07 ^b	0,76 ± 0,18 ^b	0,79 ± 0,04 ^b	0,83 ± 0,1 ^b	0,59 ± 0,02 ^c	1,13 ± 0,07 ^a
	Nonanoico	0,76 ± 0,09 ^a	0,7 ± 0,35 ^{ab}	0,62 ± 0,17 ^a	0,87 ± 0,11 ^a	0,43 ± 0,04 ^b	0,86 ± 0,16 ^a
	Dodecanoico	0,39 ± 0,05 ^b	0,31 ± 0,05 ^b	0,25 ± 0,02 ^c	0,39 ± 0,11 ^{ab}	0,44 ± 0,03 ^a	0,4 ± 0,05 ^a
	Tetradecanoico	2,46 ± 0,82 ^a	2,14 ± 0,43 ^a	1,46 ± 0,08 ^b	2,01 ± 0,33 ^{ab}	1,94 ± 0,63 ^{ab}	1,43 ± 0,38 ^b
	Feniletanoico	2,17 ± 1,1 ^{ab}	1,62 ± 0,37 ^b	1,74 ± 0,14 ^b	3,45 ± 0,68 ^a	2,71 ± 0,38 ^a	1,63 ± 0,08 ^b
	Benzoico	1,51 ± 0,14 ^a	1,32 ± 0,17 ^{ab}	0,97 ± 0,18 ^b	1,6 ± 0,33 ^a	1,07 ± 0,26 ^{ab}	1,2 ± 0,22 ^{ab}
Álcoois	Etanol	0,35 ± 0,11 ^c	0,82 ± 0,24 ^{ab}	0,64 ± 0,11 ^b	1,34 ± 0,76 ^a	0,62 ± 0,04 ^b	0,43 ± 0,32 ^{bc}
	Pentanol	0,15 ± 0,04 ^{bc}	0,21 ± 0,06 ^{ab}	0,09 ± 0,01 ^c	0,12 ± 0,02 ^{bc}	0,11 ± 0,04 ^{bc}	0,3 ± 0,06 ^a
	2-Butoxi etanol	0,22 ± 0,04 ^b	0,23 ± 0,03 ^b	0,24 ± 0,05 ^b	0,25 ± 0,12 ^b	0,35 ± 0,08 ^{ab}	0,4 ± 0,17 ^a
	1-Octen-3-ol	11,31 ± 1,45 ^a	11,64 ± 1,67 ^a	Nd	nd	nd	nd
	2-Etil hexanol	0,19 ± 0,01 ^c	0,12 ± 0,01 ^d	0,15 ± 0,02 ^c	0,37 ± 0,07 ^a	0,26 ± 0,05 ^b	0,18 ± 0,02 ^c
	2,3-Butanodiol	2,5 ± 0,65 ^c	9,8 ± 2,6 ^{ab}	13,07 ± 2,19 ^a	8,35 ± 1,36 ^b	8,84 ± 1,12 ^b	6,66 ± 1,46 ^b
	1-Octanol	1,64 ± 0,1 ^a	1,07 ± 0,11 ^b	0,25 ± 0,02 ^d	0,38 ± 0,03 ^c	0,18 ± 0,04 ^d	0,17 ± 0,01 ^d
	1,3-Butanodiol	1,29 ± 0,21 ^c	3,18 ± 0,6 ^b	4,18 ± 0,65 ^b	8,53 ± 1,83 ^a	7,48 ± 1,43 ^a	4,12 ± 1,78 ^b
	(E)-2-Octen-1-ol	1,07 ± 0,1 ^a	1,05 ± 0,05 ^a	0,43 ± 0,2 ^b	1,54 ± 0,61 ^a	0,72 ± 0,15 ^b	1 ± 0,37 ^a
	Fenilmetanol	5,83 ± 0,3 ^c	4,56 ± 0,31 ^d	6,32 ± 0,53 ^c	11,7 ± 0,12 ^a	9,98 ± 0,39 ^b	9,01 ± 0,58 ^b
Feniletanol	1,34 ± 0,13 ^d	1,73 ± 0,43 ^c	2,37 ± 0,24 ^{ab}	3 ± 0,71 ^a	1,65 ± 0,12 ^d	2,18 ± 0,23 ^b	
Aldeídos	Etanal	0,34 ± 0,03 ^c	0,5 ± 0,02 ^{ab}	0,44 ± 0,06 ^b	0,49 ± 0,06 ^b	0,53 ± 0,07 ^a	0,42 ± 0,07 ^b

	Isobutal	0,25 ± 0,06 ^d	0,75 ± 0,09 ^a	0,24 ± 0,01 ^d	0,42 ± 0,17 ^c	0,43 ± 0,04 ^c	0,54 ± 0,04 ^b
	2-metil butanal	0,24 ± 0,03 ^a	0,59 ± 0,09 ^a	0,27 ± 0,02 ^a	0,41 ± 0,13 ^a	1,03 ± 1,09 ^a	0,43 ± 0,05 ^a
	3-metil butanal	0,44 ± 0,06 ^d	1,65 ± 0,21 ^a	0,76 ± 0,05 ^c	1,81 ± 0,53 ^a	1,81 ± 0,13 ^a	1,25 ± 0,08 ^b
	Hexanal	1,75 ± 0,39 ^a	1,03 ± 0,31 ^a	0,6 ± 0,1 ^b	0,23 ± 0,06 ^d	0,36 ± 0,02 ^c	0,52 ± 0,16 ^b
	5-metil hexanal	0,25 ± 0,03 ^b	0,23 ± 0,04 ^b	0,31 ± 0,08 ^a	0,11 ± 0,02 ^c	0,15 ± 0,01 ^c	0,27 ± 0,09 ^{ab}
	(Z)-2-Heptenal	1,89 ± 0,17 ^a	1 ± 0,03 ^b	0,67 ± 0,38 ^b	0,15 ± 0,03 ^d	0,6 ± 0,4 ^b	0,26 ± 0,06 ^c
	(E)-2-Decenal	0,79 ± 0,09 ^a	0,35 ± 0,07 ^c	0,46 ± 0,02 ^b	0,39 ± 0,06 ^c	0,2 ± 0,02 ^d	0,5 ± 0,09 ^b
	2-Fenil 5-metil 2-hexenal	Nd	Nd	Nd	0,41 ± 0,06 ^a	0,22 ± 0,01 ^b	nd
	Etil Vanilina	92,66 ± 7,75 ^{bc}	148,85 ± 4,98 ^a	97,22 ± 8,13 ^b	38,91 ± 5,41 ^d	56,46 ± 4,47 ^c	80,43 ± 9,17 ^c
	Benzaldeído	1,68 ± 0,17 ^b	3,2 ± 0,56 ^a	2,43 ± 0,11 ^b	3,13 ± 0,45 ^a	3,39 ± 0,8 ^a	3,41 ± 0,21 ^a
Cetonas	2-Propanona	0,6 ± 0,07 ^a	0,63 ± 0,05 ^a	0,39 ± 0,01 ^b	0,18 ± 0,05 ^c	0,19 ± 0,04 ^c	0,36 ± 0,08 ^b
	2-Butanona	0,29 ± 0,04 ^b	0,32 ± 0,02 ^{ab}	0,27 ± 0,02 ^b	0,15 ± 0,01 ^c	0,3 ± 0,04 ^{ab}	0,37 ± 0,04 ^a
	2-Pentanona	0,65 ± 0,1 ^{ab}	0,67 ± 0,07 ^a	0,53 ± 0,02 ^b	0,77 ± 0,12 ^a	0,73 ± 0,03 ^a	0,4 ± 0,29 ^b
	3-Hidroxi 2-butanone	0,72 ± 0,09 ^d	1,05 ± 0,08 ^c	1,83 ± 0,01 ^b	7,07 ± 1,19 ^a	5,91 ± 0,39 ^a	1,22 ± 0,14 ^c
	1-Hidroxi 2-propanone	1,1 ± 0,12 ^b	1,17 ± 0,04 ^b	1,31 ± 0,03 ^b	1,11 ± 0,1 ^b	1,2 ± 0,1 ^b	1,64 ± 0,09 ^a
	2-Acetil pirrole	2,89 ± 0,49 ^a	1,54 ± 0,49 ^c	2,25 ± 0,48 ^b	3,82 ± 1,14 ^a	2,68 ± 0,38 ^a	1,27 ± 0,14 ^c
	Acetopiperone	0,35 ± 0,13 ^a	0,51 ± 0,11 ^a	0,41 ± 0,01 ^a	0,23 ± 0,04 ^a	0,32 ± 0,17 ^a	0,38 ± 0,01 ^a
Ésteres	Etanoato de metila	1,07 ± 0,21 ^a	1,3 ± 0,16 ^a	0,48 ± 0,04 ^b	0,26 ± 0,07 ^c	0,2 ± 0,01 ^c	0,28 ± 0,04 ^c
	Etil etanoato	0,06 ± 0,02 ^c	0,17 ± 0,04 ^c	2,43 ± 0,46 ^a	1,32 ± 0,26 ^b	1,89 ± 0,24 ^a	2,17 ± 0,4 ^a
	Lactato de metila	0,7 ± 0,09 ^b	0,77 ± 0,12 ^b	1,92 ± 0,19 ^a	0,12 ± 0,01 ^c	0,48 ± 0,14 ^c	0,66 ± 0,03 ^b
	Acetato de fenetila	0,51 ± 0,02 ^b	0,52 ± 0,23 ^b	Nd	1,61 ± 0,05 ^a	0,22 ± 0,14 ^c	0,62 ± 0,2 ^b
	Triacetina	0,98 ± 0,26 ^{bc}	0,41 ± 0,1 ^d	0,71 ± 0,11 ^c	0,94 ± 0,19 ^b	1,38 ± 0,06 ^a	1,08 ± 0,15 ^b
	Benzoato de isopentil	0,91 ± 0,02 ^b	0,72 ± 0,12 ^c	0,65 ± 0,07 ^c	1,57 ± 0,14 ^a	0,76 ± 0,11 ^c	1,26 ± 0,17 ^{ab}
	Palmitato de metila	1,37 ± 0,07 ^a	0,39 ± 0,11 ^b	0,39 ± 0,06 ^b	0,27 ± 0,02 ^c	0,29 ± 0,06 ^c	0,32 ± 0,05 ^{bc}
	Palmitato de etila	0,23 ± 0,09 ^a	0,14 ± 0,02 ^b	0,21 ± 0,03 ^a	0,22 ± 0,03 ^a	0,25 ± 0,05 ^a	0,15 ± 0,0 ^{b2}
Furanos	2-Pentil furano	0,25 ± 0 ^a	0,16 ± 0,04 ^b	0,21 ± 0,04 ^{ab}	0,1 ± 0,02 ^b	0,11 ± 0,02 ^b	0,19 ± 0,02 ^{ab}
	Furfural	1,09 ± 0,24 ^a	0,66 ± 0,29 ^b	1 ± 0,04 ^b	1,68 ± 0,48 ^a	1,56 ± 0,29 ^a	1,17 ± 0,15 ^a
	2(5H)-Furanona	0,96 ± 0,14 ^a	0,54 ± 0,11 ^b	0,5 ± 0,05 ^b	0,39 ± 0,09 ^c	0,42 ± 0,05 ^{bc}	0,46 ± 0,12 ^{bc}
Pirazinas	Metil pirazina	2,53 ± 0,61 ^a	2,24 ± 0,54 ^{ab}	1,03 ± 0,12 ^c	0,43 ± 0,03 ^d	0,56 ± 0,21 ^d	1,69 ± 0,24 ^b
	2,5-Dimetil pirazina	0,92 ± 0,32 ^a	1,34 ± 0,74 ^a	0,82 ± 0,15 ^a	0,35 ± 0,09 ^b	0,33 ± 0,08 ^b	1,19 ± 0,18 ^a

	2,3-Dimetilpirazina	0,34 ± 0,01 ^b	0,47 ± 0,2 ^a	0,46 ± 0,07 ^a	0,35 ± 0,02 ^b	0,31 ± 0,09 ^b	0,29 ± 0,09 ^c
	Trimetilpirazina	0,2 ± 0,07 ^b	0,56 ± 0,55 ^{ab}	0,65 ± 0,18 ^a	0,69 ± 0,34 ^a	0,45 ± 0,14 ^a	0,28 ± 0,09 ^b
	Tetrametilpirazina	0,1 ± 0,02 ^c	0,19 ± 0,15 ^{bc}	0,33 ± 0,05 ^b	1,34 ± 0,42 ^a	0,46 ± 0,11 ^{bc}	0,17 ± 0,06 ^c
Pirróis	γ-Butirolactama	5,85 ± 1,99 ^{ab}	7,14 ± 1,33 ^a	3,47 ± 0,08 ^b	1,31 ± 0,24 ^c	1,38 ± 0,23 ^c	3,99 ± 0,51 ^b
	1-Metil (1H)-pirrol-2-carboxaldeído	1,34 ± 0,13 ^a	0,42 ± 0,03 ^b	0,34 ± 0,03 ^c	0,48 ± 0,15 ^b	0,37 ± 0,07 ^{bc}	0,37 ± 0,01 ^{bc}
	2,4-Dihidro-2,5-dimetil (3H)-Pirazol-3-ona	1,14 ± 0,13 ^a	1,11 ± 0,05 ^a	1,05 ± 0,02 ^{ab}	1,21 ± 0,16 ^a	0,84 ± 0,12 ^b	1,15 ± 0,03 ^a
	Cafeína	1,15 ± 0,12	Nd	Nd	nd	nd	nd
Outros	Limoneno	1,4 ± 0,07 ^b	1,98 ± 0,34 ^a	0,24 ± 0,03 ^b	0,17 ± 0,09 ^b	0,17 ± 0,01 ^b	0,21 ± 0,02 ^b
	Butirolactona	2,4 ± 0,31 ^{bc}	2,55 ± 0,48 ^b	2,71 ± 0,06 ^b	1,73 ± 0,22 ^c	1,99 ± 0,22 ^c	3,49 ± 0,61 ^a
	Ácido 2,3-anidromevalônico δ-lactona	0,59 ± 0,09 ^a	0,46 ± 0,1 ^b	Nd	nd	0,18 ± 0,02 ^d	0,33 ± 0,04 ^c
	Pantolactona	0,6 ± 0,09 ^a	0,42 ± 0,14 ^b	0,48 ± 0,05 ^b	0,47 ± 0,09 ^b	0,4 ± 0,07 ^b	0,42 ± 0,11 ^b
	Furaneol	0,67 ± 0,06 ^a	0,4 ± 0,2 ^b	0,53 ± 0,04 ^{ab}	0,71 ± 0,27 ^a	0,59 ± 0,26 ^{ab}	0,41 ± 0,14 ^b
	5-Acetildi-hidrofuran-2(3H)-ona	0,61 ± 0,22 ^a	0,22 ± 0,16 ^c	0,29 ± 0,04 ^c	0,59 ± 0,32 ^a	0,3 ± 0,04 ^c	0,47 ± 0,03 ^b
	δ-Decenolactona	0,15 ± 0,02 ^b	0,49 ± 0,04 ^a	Nd	0,16 ± 0,09 ^b	nd	nd
	2,3-di-hidro-3,5-di-hidroxi--6-metil-4H-piran-4-ona	0,31 ± 0,13 ^e	1,23 ± 0,77 ^d	2,5 ± 0,44 ^c	21,78 ± 5,7 ^a	14,81 ± 0,39 ^b	3,87 ± 0,91 ^c
	4-(1-Hidroxietil)-γ-Butirolactona	0,29 ± 0,06 ^d	0,66 ± 0,06 ^c	0,33 ± 0,08 ^c	1,28 ± 0,29 ^a	1,13 ± 0,22 ^a	0,81 ± 0,06 ^b
	Ácido 5-hidroxi-2-decenóico δ-Lactona	0,91 ± 0,08 ^a	0,37 ± 0,05 ^c	Nd	0,66 ± 0,17 ^b	0,33 ± 0,03 ^c	0,94 ± 0,11 ^a
	3,4-Dihidro-8-hidroxi-3-metilisocumarina	0,88 ± 0,2 ^{ab}	1,06 ± 0,19 ^a	0,69 ± 0,2 ^b	0,83 ± 0,3 ^{ab}	0,61 ± 0,03 ^b	1,11 ± 0,16 ^a
	Etil benzeno	0,16 ± 0,01 ^b	0,13 ± 0,06 ^b	0,15 ± 0,01 ^b	0,14 ± 0,05 ^b	0,17 ± 0,05 ^{ab}	0,25 ± 0,04 ^a
	Xileno	0,27 ± 0,1 ^b	0,3 ± 0,14 ^{ab}	0,23 ± 0,05 ^b	0,2 ± 0,11 ^b	0,25 ± 0,05 ^b	0,34 ± 0,06 ^a
	Maltol	0,75 ± 0,19 ^a	0,39 ± 0,11 ^b	0,72 ± 0,41 ^{ab}	0,19 ± 0,07 ^c	0,2 ± 0,03 ^c	0,52 ± 0,07 ^b
	Pirrole-2-aldeído	5,43 ± 1,02 ^a	1,07 ± 0,37 ^c	0,9 ± 0,06 ^c	1,55 ± 0,5 ^b	1,12 ± 0,07 ^{bc}	0,83 ± 0,14 ^c
	4,6-Dimetil pirimidina	0,7 ± 0,18 ^a	0,91 ± 0,11 ^a	0,69 ± 0,06 ^a	nd	0,52 ± 0,3 ^b	0,29 ± 0,05 ^c
	Acetamida	3,21 ± 0,46 ^a	2,7 ± 0,17 ^{ab}	1,57 ± 0,16 ^c	2,31 ± 0,2 ^b	1,12 ± 0,4 ^c	2,66 ± 0,35 ^{ab}

Tabela 02 - Alcanos isolados e identificados em amostras de chocolates produzidos com cacau do Pará, Bahia, Espírito Santo, Costa do Marfim, Orgânico do Pará e Rondônia. Os valores fornecidos são áreas médias ($\times 10^6$), seguindo os desvios padrão da amostragem triplicada. ^{a,b,c} letras sobrescritas diferentes indicam diferença estatística entre as colunas a 5% de significância.

Classe	Compostos	Pará	Costa do Marfim	Espírito Santo	Pará Orgânico	Bahia	Rondônia
Alcanos	Hexano	0.2 ± 0.16 ^a	0.3 ± 0.14 ^a	0.95 ± 0.66 ^a	0.23 ± 0.13 ^a	0.27 ± 0.13 ^a	0.48 ± 0.07 ^a
	2,2,4-Trimetilpentano	0.14 ± 0.1 ^b	0.19 ± 0.11 ^b	0.2 ± 0.11 ^{ab}	0.18 ± 0.12 ^b	0.15 ± 0.12 ^b	0.35 ± 0.05 ^a
	Octano	0.05 ± 0.03 ^a	0.03 ± 0.01 ^a	0.04 ± 0.01 ^a	0.02 ± 0 ^a	0.04 ± 0.01 ^a	0.05 ± 0.01 ^a
	3,3-Dimetilhexano	Nd	0.06 ± 0.01 ^b	Nd	nd	nd	0.14 ± 0.05 ^a
	2,4-Dimetil-1-hepteno	0.42 ± 0.17 ^a	0.26 ± 0.1 ^b	Nd	nd	nd	0.46 ± 0.12 ^a
	Nonano	0.05 ± 0.01 ^d	0.2 ± 0.04 ^b	0.26 ± 0.02 ^{ab}	0.15 ± 0.02 ^c	0.17 ± 0.05 ^c	0.33 ± 0.05 ^a
	2-metil nonano	Nd	0.18 ± 0.04 ^b	Nd	nd	0.12 ± 0.04 ^b	0.45 ± 0.1 ^a
	2,5-Dimetil Inonano	Nd	Nd	Nd	nd	nd	0.17 ± 0.04
	1,5-Dimetil-6-oxa-biciclo[3.1.0]hexano	Nd	Nd	0.19 ± 0.01	nd	nd	nd
	Decano	0.19 ± 0.02 ^c	0.62 ± 0.02 ^c	0.66 ± 0.03 ^c	1.17 ± 0.24 ^a	0.85 ± 0.05 ^b	1.23 ± 0.09 ^a
	3,6-Dimetildecano	Nd	0.28 ± 0.08 ^b	0.17 ± 0.05 ^b	0.21 ± 0.01 ^b	0.17 ± 0.07 ^c	0.75 ± 0.14 ^a
	4-Metil decano	Nd	0.27 ± 0.04 ^b	0.08 ± 0.01 ^c	0.23 ± 0.02 ^b	0.22 ± 0.04 ^b	0.71 ± 0.15 ^a
	5-Etil-2-metil octano	Nd	0.59 ± 0.07 ^b	0.16 ± 0.02 ^c	0.43 ± 0.06 ^b	0.47 ± 0.06 ^b	1.2 ± 0.25 ^a
	3,3-Dimetil-Hexano	0.68 ± 0.2 ^a	0.17 ± 0.03 ^c	Nd	nd	nd	0.41 ± 0.1 ^b
	3,3-Dimetil octano	Nd	Nd	Nd	0.14 ± 0.02 ^b	0.13 ± 0.02 ^b	0.2 ± 0.03 ^a
	Undecano	0.11 ± 0 ^d	0.33 ± 0.02 ^c	0.33 ± 0 ^c	0.45 ± 0.04 ^b	0.3 ± 0.01 ^c	0.56 ± 0.02 ^a
	Dodecano	0.18 ± 0.04 ^d	0.19 ± 0.02 ^d	0.32 ± 0.04 ^{bc}	0.63 ± 0.09 ^a	0.34 ± 0.07 ^b	0.41 ± 0.03 ^b
	3,3,6-Trimetil heptano	0.11 ± 0.02 ^c	0.23 ± 0.03 ^b	Nd	0.24 ± 0.06 ^b	0.27 ± 0.02 ^b	0.55 ± 0.17 ^a
	Tetradecano	0.41 ± 0.04 ^c	0.66 ± 0.01 ^b	0.41 ± 0.06 ^c	0.52 ± 0.13 ^{bc}	0.36 ± 0.03 ^c	1.43 ± 0.27 ^a
	Pentadecano	0.4 ± 0 ^c	0.35 ± 0.16 ^c	0.72 ± 0.09 ^b	0.17 ± 0.04 ^d	0.34 ± 0.18 ^c	2.29 ± 0.14 ^a
Heptadecano	0.14 ± 0.02 ^c	0.19 ± 0.05 ^c	Nd	nd	1.42 ± 0.07 ^a	0.62 ± 0.09 ^b	
Azuleno	0.42 ± 0.05 ^{ab}	0.34 ± 0.04 ^b	0.39 ± 0.04 ^b	0.44 ± 0.02 ^a	0.35 ± 0.02 ^b	0.39 ± 0.01 ^b	
Total		3.5	5.44	4.88	5.21	5.97	13.18

A fase de torrefação provoca um aumento no teor de aldeídos e pirazinas, enquanto as demais classes químicas são menos influenciadas (CRAFAK *et al.*, 2014). Entre os chocolates feitos com liquores de cacau da Bahia, Pará, Espírito Santo, Rondônia e Costa do Marfim, aldeídos como etanal, isobutanal, 2-metil butanal, 3-metil butanal, hexanal, 5-metil hexanal, (Z)-2-heptanal, (E)-2-decenal, 2-fenil-5-metil-2-hexenal e etil vanilina foram encontrados em grande quantidade, corroborando com outros trabalhos com cacau da América Latina, Malásia e Gana (CALVA-ESTRADA *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2015; TUENTER *et al.*, 2020). Os aldeídos são os principais produtos das reações de oxidação lipídica, especialmente dos ácidos graxos linoleico, linolênico e araquidônico, também, resultantes da degradação de aminoácidos, como valina, isoleucina e leucina (LORENZO; CARBALLO, 2015; NARVÁEZ-RIVAS *et al.*, 2012; PURRIÑOS *et al.*, 2012), bem como produtos de reações Strecker (CRAFAK *et al.*, 2014), por exemplo, o Benzaldeído derivado da degradação dos aminoácidos fenilalanina (LORENZO; CARBALLO, 2015). Waehrens *et al.* (2016), observaram que a torra prolongada resultou em aumento do teor principalmente de hexanal e heptanal, que se correlacionaram negativamente com os sabores de amargor, torrado e cacau. Chocolates à base de cacau da Bahia e o chocolate do Pará orgânico foram as únicas amostras que apresentaram 2-fenil-5-metil-2-hexenal, e este é um importante composto que apresenta odor de cacau (MAARSE, 1991).

Entre os chocolates, as cetonas 2-propanona, 2-butanona, 2-pentanona, 3-hidroxi 2-butanona, 1-hidroxi 2-propanona, 2-acetil pirrol, e acetopiperona foram identificados. A origem das cetonas pode ser diversa: as cetonas alifáticas são formadas pela oxidação de ácidos graxos livres (RAMÍREZ; CAVA, 2007; NARVÁEZ-RIVAS *et al.*, 2012), enquanto outras cetonas, como a acetoína, são formadas por meio de reações de Maillard (PÉREZ-SANTAESCOLÁSTICA *et al.*, 2018), também podem estar relacionados à produção (acetoína e metil cetonas) a partir do metabolismo microbiano de carboidratos (PASTORELLI *et al.*, 2003; PETRIČEVIĆ *et al.*, 2018).

As cetonas podem ser consideradas *off-flavors* no chocolate, uma vez que a presença de 2-propanona, 2-butanona e 2-nonanona estão relacionadas ao aroma de queijo azul e possuem odor intenso (PASTORELLI *et al.*, 2003), enquanto 2-pentanona e 2-decanona apresentam notas de manteiga, picante e de queijo azul (PURRIÑOS *et al.*, 2012). As menores áreas de 2-pentanona ($p < 0,05$) foram encontradas em chocolates elaborados com licores do Espírito Santo e Rondônia, e outras amostras não diferiram significativamente entre elas ($p > 0,05$), enquanto maiores ($p < 0,05$) áreas de 2-butanona foram encontradas em amostras da Costa do Marfim,

Bahia e Rondônia, e áreas menores ($p < 0,05$) em chocolates elaborados com liquor de amostra orgânica do Pará.

Os ésteres são a segunda classe química mais importante de compostos voláteis no cacau torrado depois das pirazinas, e conferem o aroma frutado ao produto final de cacau (ASCRIZZI *et al.*, 2017; HINNEH *et al.*, 2019). Sete diferentes ésteres foram identificados, sendo eles: etanoato de metila, etanoato de etila, lactato de metila, acetato de feniletila, triacetin palmitato de metila, e palmitato de etila. A principal origem dos ésteres em produtos é a esterificação de ácidos carboxílicos e álcoois (PETRIČEVIĆ *et al.*, 2018). No entanto, os ésteres de baixo peso molecular também podem ser um produto do metabolismo de carboidratos (MARCO *et al.*, 2008). De acordo com Pugliese *et al.* (2015), e Petričević *et al.* (2018), ésteres formados a partir de ácidos de cadeia curta dão notas frutadas, enquanto os ésteres de ácidos de cadeia longa têm aroma gorduroso.

No presente trabalho, 2-pentil furano, furfural e 2 (5H)-furanona foram os furanos identificados e detectados em todas as amostras. Temperaturas amenas e umidade relativamente alta durante o processo de secagem e torrefação do cacau geram furanos devido à degradação de monossacarídeos (APROTOSOAIÉ *et al.*, 2016). Esses compostos apresentam uma positiva contribuição no sabor de alimentos, pois estão relacionados a sabores/ aromas doces, como de caramelo, amêndoas e pão assado (ACREE; ARN, 2004).

As pirazinas são consideradas os compostos voláteis mais importantes no cacau torrado (ASCRIZZI *et al.*, 2017; HINNEH *et al.*, 2019). Nas amostras analisadas foram detectadas cinco pirazinas diferentes: metil pirazina, 2,5-dimetil pirazina, 2,3-dimetil pirazina, trimetil pirazina e tetrametil pirazina. A trimetil pirazina apresentou maior área ($p < 0,05$) nos chocolates à base de cacau da Costa do Marfim, Espírito Santo, Bahia e da produção orgânica do Pará, cujo valor em área de pico não diferiu entre eles ($p > 0,05$). Segundo Calva-Estrada *et al.* (2020), a tetrametil pirazina e a trimetil pirazina foram classificadas como potenciais marcadores de aroma para chocolate escuro derivado da região norte-americana.

Um menor número de compostos voláteis da classe dos pirróis, terpenos, lactonas entre outros também foram detectados. Os pirróis γ -butirolactam, 1-metil 1(H)-pirrole-2-carboxaldeído, 2,4-dihidro-2,5-dimetil 3(H)-pirazol-3-ona foram identificados em todas as amostras. Esta classe dos pirróis também apresenta contribuição positiva no aroma, pois confere notas doces de assado, nozes e pipoca (ACREE; ARN, 2004). Demais compostos detectados e identificados como abutirolactona, ácido 2,3-anidromevalônico, δ -lactona, pantolactona, furaneol, 5-acetildi-hidrofuran-2(3h)-ona, δ -decenolactona, 2,3-di-hidro-3,5-di-hidroxi- 6-

metil-4h-pirano-4-ona, 4-(1-hidroxietil)- γ -butirolactona e 3,4-di-hidro-8-hidroxi-3-metil isocumarina também contribuem para notas doces e agradáveis: frutadas, creme e coco (LEROY *et al.*, 2009).

O limoneno, composto da classe dos terpenos, foi encontrado em todos os chocolates analisados. O Limoneno é um potencial marcador de aroma para chocolates derivados da América do Sul (CALVA-ESTRADA *et al.*, 2020). Nas amostras de chocolate, maiores áreas de pico foram detectadas ($p < 0,05$) no chocolate produzido com liquor da Costa do Marfim. Esse terpeno está relacionado a odores cítricos e de menta, porém mostrou ser um sabor não ativo para chocolates (TRAN *et al.*, 2016). A cafeína foi identificada apenas em amostras do Pará. A cafeína é o alcaloide principal na contribuição do amargor no cacau (APROTOSOAIIE *et al.*, 2016). Alquilbenzenos, como o etil benzeno encontrado em todas as amostras de chocolate pode contribuir com notas de odor desagradável de plástico e cola (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2008).

5.1.2 Análise descritiva

Após o processo de seleção, o painel treinado de 7 voluntários foi formado para analisar o perfil sensorial dos chocolates. Os avaliadores apresentaram boa reprodutibilidade para os atributos conferidos às amostras: $F_{calculate}$ valor calculado variou de $0,007 \geq F_{grupo} \geq 2,15$ para valor crítico $F_{30,5\%} = 2,53$. Para réplicas de cada avaliador para atributos individuais, $F_{calculate}$ valor variou de $0,007 > F_{painelista} > 2,15$ para valor crítico $F_{30,5\%} = 2,53$. Os resultados estatísticos mostraram que os avaliadores foram bem treinados e apresentaram resultados confiáveis.

Os resultados dos diferentes atributos sensoriais dos chocolates estão apresentados na Tabela 03. Os chocolates elaborados com liquor de cacau da Rondônia, Bahia, e amostras do Pará Orgânico apresentaram a maior ($p < 0,05$) intensidade de sabor de chocolate, enquanto os de cacau do Espírito Santo apresentaram a menor intensidade ($p < 0,05$). As amostras de chocolate Espírito Santo e Costa do Marfim ($p > 0,05$) apresentaram a maior intensidade de sabores ácido e mofo das demais amostras ($p < 0,05$). A maior intensidade de sabor defumado ($p < 0,05$) foi observada nas amostras do Pará, enquanto a maior intensidade de sabor torrado ($p < 0,05$) foi observada nas amostras da Costa do Marfim. As maiores intensidades de sabor verde ($p < 0,05$) foram observadas em chocolates elaborados com cacau do Espírito Santo, e a menor intensidade nos de Rondônia e amostras orgânicas do Pará. As amostras orgânicas do Pará apresentaram o maior ($p < 0,05$) sabor floral.

Os resultados da PCA dos chocolates e seus atributos mostram que 80,7% dos dados são explicados pelos dois primeiros componentes principais (64,6% pela dimensão 1 e 16,1% pela dimensão 2), indicando uma relação matemática adequada entre os fatores conforme a Figura 05. Na análise multivariada, o PCA foi capaz de distinguir as amostras por sua intensidade de atributos. Os chocolates elaborados com cacau do Espírito Santo foram relacionados aos sabores amadeirados e verdes, enquanto os elaborados com liquor de cacau da Bahia e do Pará Orgânico foram caracterizados pelos sabores florais. Chocolates feitos de cacau de Rondônia foram relacionados à alta intensidade de sabores de chocolate, em contraste com baixa intensidade de sabores de cacau. Os chocolates da Costa do Marfim foram caracterizados por sabores de queimados, defumados e mofados.

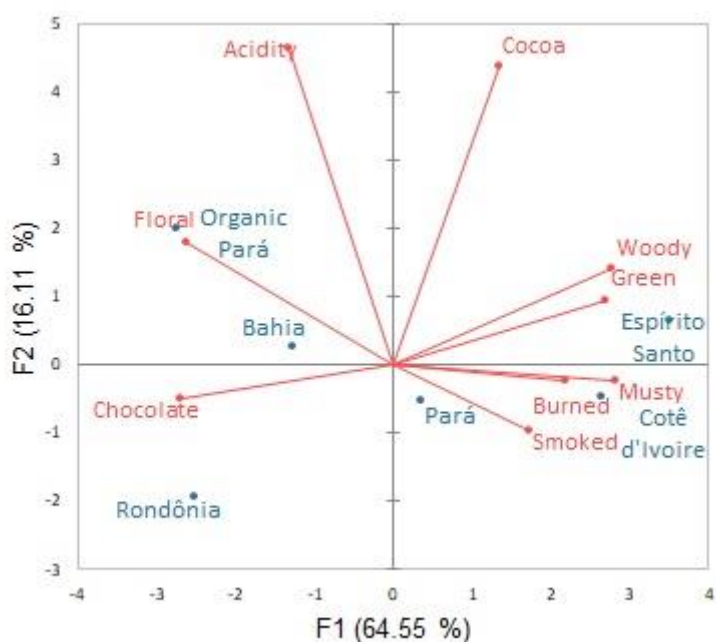
Os sabores de fumaça são devidos à fumaça das madeiras utilizadas durante o processo de secagem e torra (AFOAKWA *et al.*, 2009). Segundo Toker *et al.* (2020), a madeira utilizada no processo de secagem provoca um sabor desagradável de umidade e defumado. Sabores queimados são principalmente produtos de reação de Maillard e degradação de Strecker (OWUSU *et al.*, 2012). Segundo Urbanski (1992), o cacau da Costa do Marfim tem baixa acidez e amargor e o originário do Brasil é descrito como ácido, amargo e adstringente. Os grãos da Bahia são conhecidos por suas notas defumadas especiais, e os grãos de cacau brasileiros têm um nível desejável de sabor de cacau (AFOAKWA *et al.*, 2008).

Tabela 03 - Intensidade dos Atributos de perfil sensorial para os chocolates à base de cacau do Brasil (Pará, Rondônia, Bahia e Espírito Santo) e da Costa do Marfim.

	Pará				Costa do	
	Orgânico	Rondônia	Bahia	Espírito Santo	Marfim	Pará
Chocolate	4.7±0.5 ^a	4.7±0.5 ^a	4.7±0.5 ^a	2.1±0.4 ^c	3.4±0.5 ^b	3.7±0.5 ^b
Acidez	2.0±1.1 ^b	2.2±0.4 ^b	1.8±0.4 ^b	3.2±0.4 ^a	3.0±0 ^a	2.0±0 ^b
Madeira	1.6±0.5 ^{cd}	1.1±0.4 ^d	2.0±0.4 ^c	3.4±0.5 ^a	2.9±0.4 ^b	2.0±0 ^c
Fumaça	1.1±0.4 ^c	1.1±0.4 ^c	1.1±0.6 ^c	2.0±0 ^b	2.0±0 ^b	3.0±0 ^a
Verde	1.1±0.4 ^d	1.0±0 ^d	2.1±0 ^c	4.9±0.4 ^a	3.0±0 ^b	2.3±0.8 ^c
Floral	2.6±0.5 ^a	1.9±0.4 ^b	1.9±0.4 ^b	1.0±0 ^c	1.0±0 ^c	1.9±0.4 ^b
Queimado	1.1±0.4 ^c	1.1±0.4 ^c	1.1±0.4 ^c	2.0±0 ^b	3.0±0.6 ^a	1.0±0 ^c
Mofa	1.1±0.5 ^c	1.3±0.5 ^c	1.1±0.4 ^c	5.6±0.5 ^a	5.1±0.7 ^a	3.7±0.5 ^b
Cacau	4.0±0.6 ^a	3.0±0.6 ^b	4.0±0 ^a	4.0±0 ^a	4.0±0 ^a	3.9±0.4 ^a

^{a,b,c,d,e} letras sobrescritas diferentes indicam diferença estatística entre as colunas a 5% de significância.

Figura 05 - Análise multivariada por APC para perfil sensorial dos chocolates produzidos no Brasil (Bahia, Espírito Santo, Orgânico do Pará, Pará e Rondônia) e Costa do Marfim.



5.1.3 Relação dos compostos voláteis previstos na literatura com perfil descritivo dos chocolates

A correlação do PLS dos compostos voláteis individuais dos 6 chocolates (variáveis independentes – eixo X) e a intensidade dos atributos de DA (variáveis dependentes – eixo Y) é mostrada na Figura 06. Os dados dos alcanos foram removidos da análise, pois eles são considerados inodoros.

A intensidade do cacau também foi relacionada à presença de ácido octanóico, que apresenta odor de óleo/gordura (BONVEHÍ, 2005; RODRÍGUEZ-CAMPOS *et al.*, 2011); 1-pentanol, com notas doces de frutas (OWUSU *et al.*, 2012); palmitato de etila, que a literatura indica apresentar sabor de queijo (WAEHRENS *et al.*, 2016); furaneol, reconhecido por apresentar aroma de caramelo (AFOAKWA *et al.*, 2009), e 2-fenil-5-metil-2-hexenal, cujos odores foram descritos como torrados (OWUSU *et al.*, 2012).

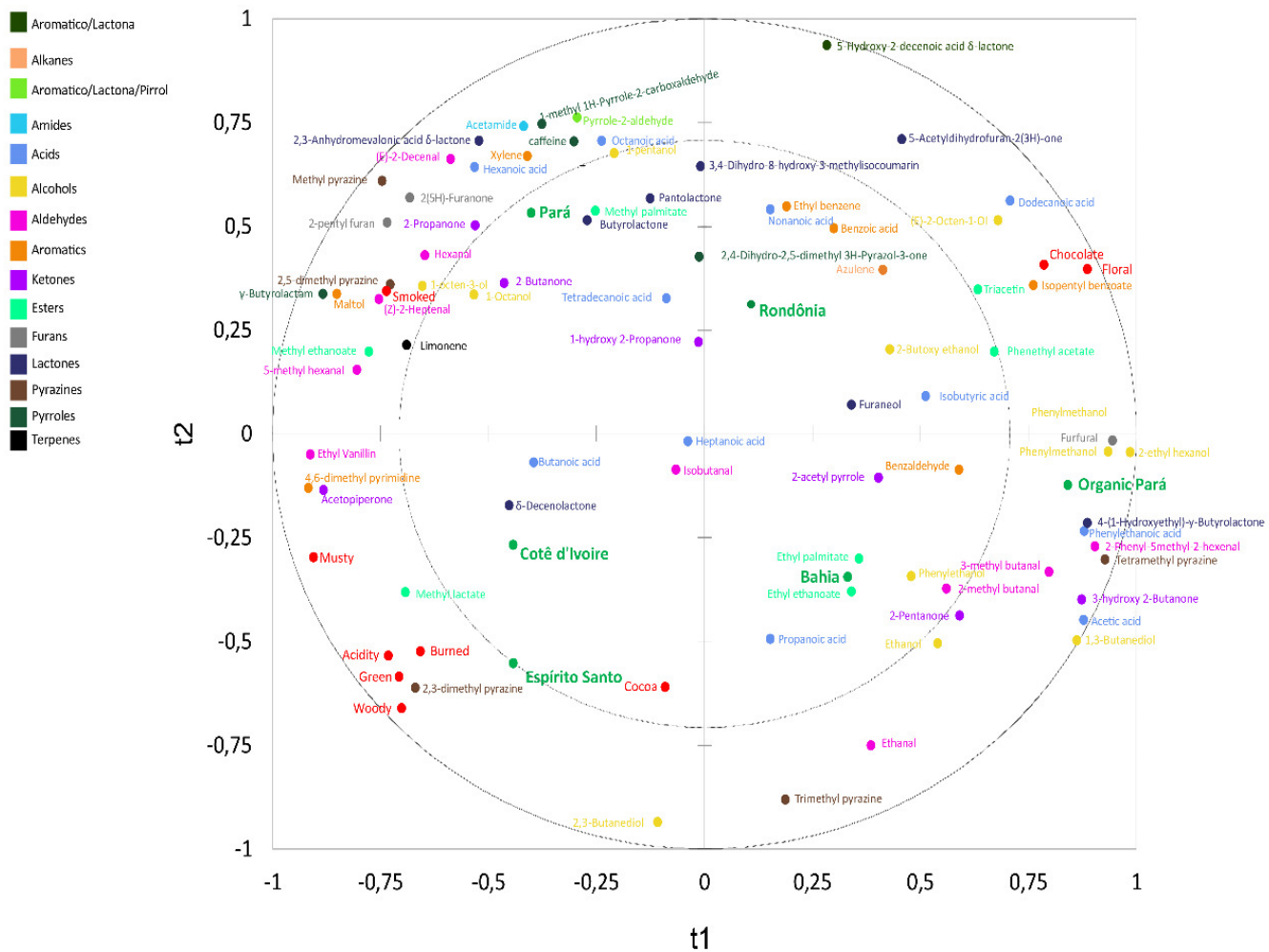
Entre os compostos voláteis com odor reconhecido na literatura, o furfural e o acetato de fenetila, que apresentam notas florais (AFOAKWA *et al.*, 2009), e os aldeídos metil butanal e 2-fenil-5-metil-2-hexenal, cujos odores foram descritos na literatura como cacau torrado (OWUSU *et al.*, 2012; TOKER *et al.*, 2020) foram positivamente correlacionados com a intensidade dos sabores dos chocolates Orgânico do Pará, da Bahia e Rondônia.

A 2,3-dimetil pirazina, apresenta notas doces, nozes cozidas, assado, caramelo, sabores de cacau (AFOAKWA *et al.*, 2009; CRAFACK *et al.*, 2014; KADOW *et al.*, 2013; WAEHRENS *et al.*, 2016), e na PLS está relacionada aos chocolates do Espírito Santo e Costa do Marfim. Além disso, nessa mesma região estão os atributos de acidez, verde, queimado, mofo e cacau, e o éster lactato de metila, que apresenta odor associado a menta, positivamente correlaciona ao atributo de “verde”, também foi atribuído aos chocolates do Espírito Santo e Costa do Marfim.

Os sabores defumados foram rastreados para (Z)-2-heptenal, um composto relacionado aos odores verdes e amargos fermentados (OWUSU *et al.*, 2012); hexanal, descrito como cheiro de grama, verde e gordura (OWUSU *et al.*, 2012); metil pirazina relacionada com notas de nozes e verdes (AFOAWKA *et al.*, 2009); e 2-pentil furano, que a literatura mostra apresentar odores verdes e mofados (OWUSU *et al.*, 2012). Essas características apresentaram maior relação com a amostra de chocolate do Pará.

A intensidade do sabor floral é diretamente relacionada à presença de compostos com notas florais como furfural (AFOAWKA *et al.*, 2009; OWUSU *et al.*, 2012), ácido feniletanóico e acetato de fenetila (OWUSU *et al.*, 2012). Além disso, 2-Fenil-5-metil-2-hexenal, que apresenta sabor de cacau torrado (OWUSU *et al.*, 2012; TOKER *et al.*, 2020), tetrametilpirazina, que apresenta sabor de chocolate doce, café com leite, sabores de assado (FARIA, 2009) e ácido acético, que apresentam sabor de vinagre (AFOAWAKA *et al.*, 2009; OWUSU *et al.*, 2012) foram associados às intensidades dos aromas doces e floral nos chocolates Orgânico do Pará e da Bahia. De acordo com Crafact *et al.* (2014), a presença de peptídeos e açúcares redutores na produção do chocolate promovem a reação de Maillard e grande parte dos compostos de odor são produzidos a partir desta reação, como os furanos, aldeídos, cetonas e pirróis. De acordo com os autores acima citados, estas classes influenciam fortemente o perfil aromático do cacau e do chocolate.

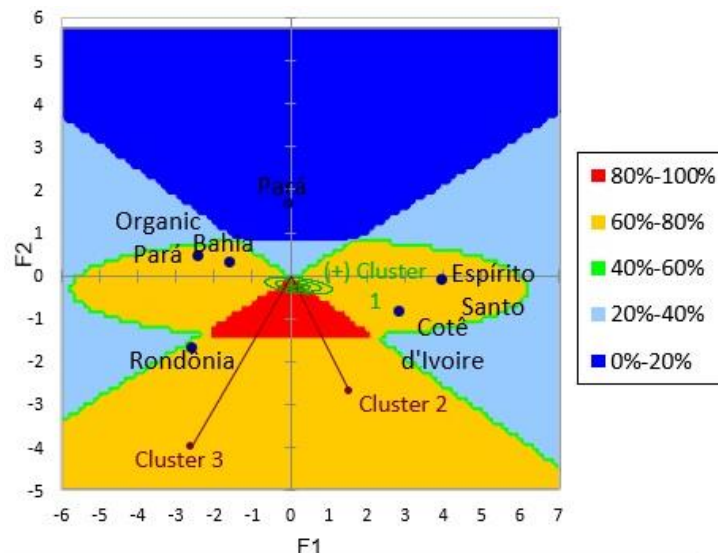
Figura 06 - Correlação PLS dos compostos voláteis individuais dos chocolates produzidos com liquor de cacau do Brasil (Bahia, Espírito Santo, Orgânico do Pará, Pará e Rondônia) e Costa do Marfim.



5.1.4 Mapa de Preferências

Os escores médios das amostras por DA e a aceitação do cluster por 128 consumidores foram usados para modelar os dados usando o método PREFMAP. As aceitações dos voluntários foram divididas em três clusters, segmentação mínima para atingir menor variância dentro dos clusters do que entre clusters (49,45% e 50,55%, respectivamente). Os escores de gosto dos clusters apresentaram distribuição normal ($p_{cluster1} = 0.052$; $p_{cluster2} = 0.062$; $p_{cluster3} = 0.050$ pela análise de Kolmogorov-Smirnov), indicando uma distribuição normal dos dados e homogeneidade dos resíduos ($p_{cluster1} = 0.077$; $p_{cluster2} = 0.102$; $p_{cluster3} = 0.056$ pela análise de Bartlett). Em seguida, modelando os escores fatoriais do perfil DA dos chocolates a partir dos resultados do PCA e os centroides de aceitação dos clusters do AHC, os resultados do PREFMAP apontaram um modelo elíptico ($F_{ratio}=447,96$, $Pr=0,045$, $R^2=0,999$) para chegar a um ponto ideal. Para um indivíduo específico, o ponto ideal mostra a posição do produto da amostra preferida dos consumidores (máximo global em termos de preferência) dentro da segmentação analisada (RESANO *et al.*, 2010; GAZE *et al.*, 2015), que neste o caso em que o cluster 1 estava em uma região que incluiu valores de aceitação acima do valor geral para 80%-100% dos voluntários (GAZE *et al.*, 2015). Para os demais clusters, foi escolhido um modelo vetorial e implicou uma relação direta entre uma ou mais características que estão aumentando ou diminuindo ao longo do espaço de estímulos (CADENA *et al.*, 2012). A Figura 07 mostra o mapa de preferência das amostras.

Figura 07 - Mapa de preferência externo dos chocolates por consumidores, produzidos com liquor de cacau do Brasil (Bahia, Espírito Santo, Orgânico do Pará, Pará e Rondônia) e Costa do Marfim.



O ponto ideal foi avaliado por regressão reversa, realizada por regressão PLS dos escores sensoriais nas coordenadas do espaço de preferência do ponto ideal do mapa de preferência, em seus respectivos espaços (GAZE *et al.*, 2015).

O ponto ideal ($F_1 = -0.064$ e $F_2 = -0.934$) indicou escores de intensidade de sabores de chocolate de 4,5 (cuja intensidade das amostras medida por DA variou de 4,7 a 2,1), sabores florais de 2,1 (que variou de 2,6 a 1,0). Sabores de cacau de 3,6 (que variaram de 4,0 a 3,0), sabores amadeirados de 1,2 (que variaram de 3,4 a 1,1), sabores de fumaça de 1,1 (que variaram entre 3,0 e 1,1), sabores verdes de 1,5 (que variaram na faixa de 4,9-1,0), sabores de mofo de 2,3 (que variaram entre 5,6 e 1,1), sabores queimados de 1,5 (que variaram entre 3,0 e 1,1) e sabores de acidez de 2,0 (que variaram entre 3,2 e 1,8). Portanto, foi encontrada alta aceitação para amostras com maior intensidade de sabores chocolate, floral e amadeirado (que estão relacionados à presença de furfural, 3-metil butanal, acetato de fenetila e 2-fenil-5-metil-2-hexenal; furfural (Z)-2-heptenal e 2-pentil furano) e intensidade intermediária dos demais atributos. 2,3-Dimetil pirazina, metil pirazina e 2,3 butanodiol foram relacionados aos sabores de verde e amadeirado, que são sabores negativos e positivos, respectivamente, para aceitação e não foram relacionados aos escores de gosto dos consumidores.

Prawira e Barringer (2009) observaram que os provadores preferiram 10% a mais uma quantidade maior de manteiga de cacau, e a adição de leite em pó, que produz chocolate mais suave e com sabor acentuado de caramelo. A aceitação dos consumidores é complexa, sendo importante ressaltar que diversos fatores do chocolate podem impactar na preferência das pessoas como amargor, doçura, cor, formulação, ou mesmo aspectos extrínsecos como a cor da embalagem (BAPTISTA *et al.*, 2021; PRAWIRA; BARRINGER, 2009; SIMIQUELI *et al.*, 2019).

5.2 LIQUOR DE CACAU

5.2.1 Compostos voláteis do liquor de cacau

Os compostos voláteis dos liquores de cacau estão apresentados na Tabela 04. Ao todo foram identificados 141 compostos de diferentes classes. Os alcanos (13 compostos) estão separadamente apresentados na tabela 05. Essa classe foi devidamente identificada, contudo, pelo mesmo motivo exposto na discussão dos compostos voláteis dos chocolates, não foram considerados como variáveis relevantes para o odor. A classe majoritária encontrada nos chocolates, em termos de número de compostos, foram os ácidos, conforme já relatado em

estudos anteriores (AFOAWAKA *et al.*, 2009; MOREIRA *et al.*, 2018). Nos liquores, a classe com maior número de compostos identificados foram os pirróis, seguido dos ésteres e álcoois.

Foi observada a co-eluição dos picos de ácido acético e 1-octen-3-ol, foi observado, sendo que a amostra do Pará Orgânico apresentou o maior valor de área de pico em relação às demais amostras ($p < 0,05$). Do contrário, as amostras do Pará e da Costa do Marfim apresentaram valores menores ($p < 0,05$) em área desses picos co-eluídos. Da classe dos ácidos foi detectado maiores áreas de pico dos compostos ácido 2-metil propanoico, ácido 3-metil butanoico e ácido fenilacético. O liquor da Costa do Marfim apresentou as maiores áreas dos ácidos ramificados mencionados, enquanto o fenilacético apresentou maior área de pico no liquor Orgânico do Pará. Foi observado que no liquor orgânico do Pará não foi detectado o ácido butanoico, encontrado entre os demais liquores. A ausência do ácido butanoico pode ser considerada positiva para a característica sensorial desse liquor, embora descrito como adocicado, é associado a odores de ranço e queijo (ACREE ; ARN, 2004).

Os álcoois 2-metil butanol, 3-metil 2-butanol, 2-metil 3-hexanol foram detectados apenas nas amostras de liquores da Costa do Marfim, Rondônia e Espírito Santo, respectivamente. Esses álcoois ramificados são oriundos da quebra de aminoácidos livres como a leucina, isoleucina e valina. O 2-metil butanol e 3-metil 2-butanol são associados a aromas doces, já o 2-metil 3-hexanol apresenta característica de odor verde (MAARSE, 1991). De acordo com Calva-Estrada *et al.* (2020), o 2,3-butanodiol é um potencial marcador de aroma para chocolates derivados da América do Sul, contudo, a amostra da Costa do Marfim apresentou o segundo valor mais alto de área de pico desse álcool. O 2,3-butanodiol é associado a aromas pungentes frutados e de vegetais como a cebola (ACREE; ARN, 2004), e é produto de metabolismo microbiano (SPANIER *et al.*, 2000; MAARSE, 1991). Outro álcool de importante contribuição odorífera é o álcool feniletílico, reconhecido por conferir aromas florais (MAARSE, 1991). Esse álcool foi detectado com maior área na amostra da Costa do Marfim, seguida das amostras da Bahia e Espírito Santo, indo ao encontro da análise de atributos sensoriais, na qual os provadores associaram esses liquores com o aroma floral. Foi possível perceber que o liquor da Costa do Marfim apresentou maiores áreas de pico dos álcoois 2-heptanol e 2-nonanol, que são característicos por aromas herbáceos e verde (ACREE; ARN, 2004), no entanto, essa amostra não foi associada a esses atributos na análise sensorial.

Da classe dos aldeídos, os ramificados 2-metil propanal, 2-metil butanal e 3-metil butanal também apresentaram maiores áreas no liquor da Costa do Marfim. Esses compostos são originados pela clivagem de aminoácidos, em processos fermentativos e/ou torra (MAARSE,

1991), são comumente encontrados no aroma de bebidas e associados a aromas frutados e de malte (SPANIER *et al.*, 2000). O hexanal é um importante marcador de odores de gordura/ranço (MOREIRA *et al.*, 2018). Esse aldeído apresentou diferença ($p < 0,05$) entre as amostras do Pará, com menor área de pico na amostra orgânica, também, menor área em relação aos demais liquores, indicando uma possível diferença ocasionada pelo tipo de cultivo. Do contrário, 5-metil-2-fenil-2-hexenal, que apresenta aroma de cacau, não foi detectado nos liquor de cacau do Pará, Espírito Santo e Costa do Marfim, no entanto, apresentou maior área de pico no liquor Orgânico do Pará ($p < 0,05$), seguido dos liquores de Rondônia e da Bahia. Segundo Moreira *et al.* (2018), cacaos com diferentes procedências apresentam composições distintas e isso está fortemente relacionado à formação dos voláteis de aroma, uma vez que os compostos são produtos principalmente das quebras de lipídeos, aminoácidos, entre outros.

Nove cetonas foram identificadas. A (E)-3-penten-2-ona foi detectado apenas no cacau da Costa do Marfim, enquanto a 3,5-octadien-2-ona foi identificado apenas em liquor de cacau do Pará. O armazenamento de chocolate ao leite em condições desfavoráveis pode levar rapidamente a uma perda de qualidade, e Ziegleder (1987), descobriu que dentre os produtos de degradação da gordura do leite, a 3,5-octadien-2-ona é responsável por odor indesejável, formada pela ação de enzimas. O liquor de cacau Orgânico do Pará destaca-se ($p < 0,05$) pela presença de 3-hidroxi 2-butanona, que pode atribuir odor amanteigado (PYYSALO; SUIHKO, 1976). Outra cetona que é associada a odor gorduroso (ACREE; ARN, 2004; EBERHARDT; WOIDICH; PFANNHAUSER, 1981) é a 2-nonanona, que se destaca nos liquores do Espírito Santo e Bahia. De acordo com Lemarcq *et al.* (2022), níveis mais altos de cetonas em chocolates podem ser o resultado de reações de oxidação aumentadas da manteiga de cacau ou da oxidação dos álcoois presentes. Apesar das cetonas serem importantes contribuintes ao aroma dos alimentos, podem ser responsáveis por *off-flavors* como odores de mofo e frutos do mar (MAARSE, 1991), o que pode ser indesejável no consumo de chocolates.

Tabela 04 - Compostos voláteis identificados em licores de cacau do Brasil (Pará, Bahia, Espírito Santo, Orgânico do Pará e Rondônia) e Costa do Marfim. Os valores fornecidos são áreas médias ($\times 10^6$) seguindo os desvios padrão da amostragem triplicada. ^{a,b,c} letras sobrescritas diferentes indicam diferença estatística entre as colunas a 5% de significância.

Classes	Compostos	Rondônia	Pará Orgânico	Pará	Costa do Marfim	Espírito Santo	Bahia
Ácidos	Propanoico	0,86 ± 0,04 ^b	0,63 ± 0,05 ^c	1,2 ± 0,11 ^a	0,79 ± 0,11 ^b	0,68 ± 0,04 ^c	0,79 ± 0,33 ^b
	2-Metil propanoico	5,47 ± 0,18 ^b	5,32 ± 0,02 ^b	4,26 ± 0,4 ^b	7,5 ± 1,15 ^a	2,33 ± 0,52 ^d	3,95 ± 0,44 ^{bc}
	Butanoico	1,27 ± 0,21 ^{ab}	nd	1,19 ± 0,04 ^{bc}	1,59 ± 0,13 ^a	1,03 ± 0,1 ^c	0,9 ± 0,12 ^c
	3-Metil butanoico	21,79 ± 0,76 ^b	17,43 ± 0,41 ^c	25,66 ± 0,61 ^a	29,45 ± 3,47 ^a	12,87 ± 0,72 ^d	15,58 ± 0,44 ^c
	Pentanoico	0,37 ± 0,1 ^a	0,19 ± 0,02 ^c	0,31 ± 0,05 ^b	nd	0,37 ± 0,07 ^a	nd
	3-Metil pentanoico	0,31 ± 0,02 ^b	nd	0,65 ± 0,03 ^a	nd	nd	nd
	Hexanoico	3,03 ± 0,33 ^{ab}	1,27 ± 0,3 ^d	3,59 ± 0,07 ^a	2,91 ± 0,34 ^{bc}	3,22 ± 0,2 ^a	2,54 ± 0,13 ^c
	Heptanoico	1,24 ± 0,2 ^a	0,47 ± 0,06 ^c	0,28 ± 0,03 ^d	0,41 ± 0,13 ^c	1,37 ± 0,1 ^a	0,71 ± 0,26 ^b
	Octanoico	2,32 ± 0,41 ^a	1,09 ± 0,02 ^b	1,3 ± 0,21 ^b	1,51 ± 0,38 ^b	2,43 ± 1,8 ^{ab}	2,89 ± 0,25 ^a
	Nonanoico	0,74 ± 0,19 ^a	0,32 ± 0,02 ^c	0,38 ± 0,03 ^c	0,35 ± 0,06 ^c	0,67 ± 0,12 ^{ab}	0,59 ± 0,16 ^b
	Decanoico	0,45 ± 0,11 ^b	0,26 ± 0,01 ^c	0,47 ± 0,05 ^b	0,48 ± 0,17 ^b	0,79 ± 0,62 ^{ab}	0,91 ± 0,14 ^a
	Benzoico	1,42 ± 0,2 ^{ab}	1,48 ± 0,1 ^{ab}	1,92 ± 0,37 ^a	1,01 ± 0,3 ^b	1,59 ± 0,22 ^{ab}	1,5 ± 0,16 ^{ab}
	Dodecanoico	0,19 ± 0,03 ^b	0,27 ± 0,06 ^a	0,23 ± 0,06 ^{ab}	0,22 ± 0,06 ^{ab}	0,25 ± 0,04 ^a	0,26 ± 0,02 ^a
	Fenilacético	3,21 ± 0,74 ^b	5,18 ± 0,33 ^a	3,58 ± 0,68 ^b	1,98 ± 0,86 ^c	1,99 ± 1,7 ^c	3,95 ± 0,5 ^b
Tetradecanoico	1,39 ± 1,15 ^a	1,71 ± 0,21 ^a	1,43 ± 0,2 ^a	1,89 ± 0,5 ^a	1,01 ± 0,85 ^a	1,81 ± 0,04 ^a	
Ácido coeluído e álcool	Acetic Acid + 1-octen-3-ol	307,28 ± 11,79 ^d	458,38 ± 7,28 ^a	224,19 ± 3,83 ^e	226,06 ± 21,82 ^e	344,37 ± 16,23 ^c	391,32 ± 10,9 ^b
Álcoois	2-Propanol	nd	nd	nd	0,11 ± 0,01	nd	nd
	Etanol	0,21 ± 0,03 ^c	0,32 ± 0,01 ^b	0,32 ± 0,06 ^b	0,21 ± 0,03 ^c	0,47 ± 0,09 ^{ab}	0,51 ± 0,07 ^a
	2-Pentanol	0,37 ± 0,05 ^b	0,22 ± 0,02 ^c	0,25 ± 0,05 ^c	0,53 ± 0,05 ^a	0,19 ± 0,03 ^d	0,36 ± 0,1 ^b
	2-Metilbutanol	nd	nd	nd	0,2 ± 0,17	nd	nd
	3-Metilbutanol	0,13 ± 0 ^{bc}	0,15 ± 0,09 ^{bc}	0,09 ± 0,01 ^c	0,33 ± 0,08 ^a	0,27 ± 0,06 ^a	0,21 ± 0,05 ^{ab}
	1-Pentanol	0,44 ± 0,06 ^b	0,1 ± 0,01 ^d	0,65 ± 0,01 ^a	0,26 ± 0,12 ^c	nd	0,2 ± 0,01 ^c

	2-Metil hexan-3-ol	0,14 ± 0,02	nd	Nd	nd	nd	nd
	2-Heptanol	0,72 ± 0,11 ^d	0,27 ± 0,04 ^e	0,33 ± 0,01 ^e	1,26 ± 0,22 ^c	6,34 ± 1,09 ^a	3,43 ± 0,45 ^b
	Óxido de linalol (isômero)	1,57 ± 0,04 ^b	0,8 ± 0,14 ^c	1,38 ± 0,03 ^b	1,93 ± 0,11 ^a	2,04 ± 0,18 ^a	1,51 ± 0,09 ^b
	2-Nonanol	1,11 ± 0,05 ^d	0,84 ± 0,03 ^e	1,03 ± 0,03 ^d	2,72 ± 0,47 ^c	7,65 ± 0,84 ^a	5,22 ± 0,3 ^b
	L-Linalol	3,76 ± 0,22 ^a	1,52 ± 0,06 ^c	1,35 ± 0,02 ^d	3,24 ± 0,27 ^a	1,87 ± 0,16 ^b	1,89 ± 0,2 ^b
	2,3-Butanodiol (isômero)	13,19 ± 0,94 ^c	11,17 ± 0,6 ^d	10,391,17 ^{cd}	23,44 ± 4,21 ^{ab}	30,94 ± 4,96 ^a	21,48 ± 4,2 ^b
	Octanol	0,63 ± 0,5 ^a	nd	0,75 ± 0,46 ^a	nd	0,29 ± 0,11 ^a	0,86 ± 0,66 ^a
	3-Metil 2-butanol	nd	nd	Nd	nd	0,2 ± 0,03	nd
	1,3-Butanodiol (isômero)	8,87 ± 0,47 ^c	13,17 ± 1,57 ^a	4,57 ± 1,31 ^b	10,26 ± 1,55 ^a	11,57 ± 1,2 ^a	10,95 ± 1,48 ^a
	Epoxilinalol	nd	nd	Nd	0,27 ± 0,06 ^c	1,05 ± 0,49 ^a	0,52 ± 0,02 ^b
	Álcool fenetílico	15,14 ± 1,21 ^c	12,83 ± 0,62 ^c	7,46 ± 0,14 ^d	16,79 ± 2,51 ^c	30,37 ± 1,1 ^a	25,18 ± 1,05 ^b
Aldeídos	Etanal	0,37 ± 0,02 ^b	0,41 ± 0,04 ^a	0,22 ± 0,03 ^c	0,39 ± 0,11 ^{ab}	0,39 ± 0,09 ^a	0,42 ± 0,1 ^a
	2-Metil propanal	0,34 ± 0,01 ^c	0,33 ± 0,06 ^c	0,43 ± 0,07 ^b	2,09 ± 0,08 ^a	0,13 ± 0,02 ^e	0,16 ± 0,03 ^d
	2-Metil butanal	0,77 ± 0,04 ^b	0,43 ± 0,04 ^c	0,72 ± 0,12 ^b	4,28 ± 1,05 ^a	0,38 ± 0,09 ^d	0,51 ± 0,12 ^{cd}
	3-Metil butanal	2,05 ± 0,12 ^b	1,28 ± 1,02 ^{bc}	1,04 ± 0,03 ^c	7,22 ± 1,58 ^a	1,01 ± 0,21 ^c	1,6 ± 0,24 ^c
	Hexanal	0,17 ± 0,01 ^b	0,05 ± 0,01 ^d	0,68 ± 0,02 ^a	0,19 ± 0,07 ^b	0,17 ± 0,04 ^b	0,12 ± 0,02 ^c
	2-Isopropil 4-metil hex-2-enal	nd	nd	nd	0,12 ± 0,01	nd	nd
	2-Isopropil 5-metil hex-2-enal	2,15 ± 0,04 ^b	2,25 ± 0,23 ^{ab}	2,53 ± 0,1 ^a	1,61 ± 0,25 ^c	nd	nd
	2-Fenil 2-buten-1-al	1,11 ± 0,19 ^b	1,33 ± 0,06 ^a	1,26 ± 0,05 ^a	1,18 ± 0,25 ^{ab}	0,44 ± 0,02 ^c	0,93 ± 0,11 ^b
	2-Fenil 4-metil 2-pentenal	0,28 ± 0,05 ^b	nd	0,4 ± 0,05 ^a	0,6 ± 0,18 ^a	nd	nd
	5-Metil 2-fenil 2-hexenal	0,64 ± 0,11 ^b	1,07 ± 0,03 ^a	nd	nd	nd	0,42 ± 0,04 ^b
	Etil Vanilina	nd	1,36 ± 0,2	nd	nd	nd	nd
	Benzaldeído	9,72 ± 0,62 ^a	5,44 ± 0,51 ^c	7,8 ± 0,24 ^b	6,86 ± 1,41 ^c	6,55 ± 0,95 ^c	7,3 ± 0,37 ^b
Cetona	2-Propanona	0,41 ± 0,01 ^c	0,11 ± 0,02 ^e	0,96 ± 0,06 ^b	1,39 ± 0,17 ^a	0,25 ± 0,02 ^d	0,2 ± 0,02 ^d
	3-Metil 2-butanona	0,57 ± 0,01 ^d	0,83 ± 0,03 ^a	0,29 ± 0,02 ^f	0,72 ± 0,09 ^b	0,39 ± 0,03 ^e	0,63 ± 0,03 ^c
	(E)-3-Penten-2-ona	nd	nd	nd	0,28 ± 0,25	nd	nd
	2-Heptanona	0,41 ± 0,15 ^c	nd	0,33 ± 0,05	1,21 ± 0,12 ^b	1,68 ± 0,34 ^a	1,13 ± 0,15 ^b
	3-Hidroxi 2-butanona	1,7 ± 0,06 ^d	8,07 ± 0,30 ^a	0,62 ± 0,04 ^e	0,81 ± 0,15 ^e	2,01 ± 0,12 ^c	4,03 ± 0,55 ^b
	2,5-Octanodiona	0,45 ± 0,04 ^a	0,09 ± 0,01 ^b	nd	0,13 ± 0,02	nd	nd

	2-Nonanona	2,43 ± 0,03 ^d	2,66 ± 0,13 ^d	1,04 ± 0,06 ^e	4,59 ± 0,74 ^c	11,14 ± 1,12 ^a	7,9 ± 0,48 ^b
	3,5-Octadien-2-one	nd	nd	0,48 ± 0,04	nd	nd	nd
	Dihidro-2-metil-3-furanona	0,64 ± 0,05 ^b	0,11 ± 0,04 ^e	0,3 ± 0,02 ^d	0,82 ± 0,07 ^a	0,68 ± 0,12 ^{ab}	0,43 ± 0,09 ^c
Ésteres	Acetato de metila	0,39 ± 0,01 ^c	0,23 ± 0,03 ^d	1,56 ± 0,3 ^b	6,14 ± 1,09 ^a	0,4 ± 0,04 ^c	0,44 ± 0,08 ^c
	Acetato de etila	0,12 ± 0,08 ^c	0,4 ± 0,03 ^a	nd	0,12 ± 0,01 ^c	nd	0,27 ± 0,04 ^b
	1-metil butil acetato	0,53 ± 0,04 ^b	0,41 ± 0,04 ^c	0,09 ± 0,03 ^e	0,73 ± 0,12 ^a	0,21 ± 0,06 ^d	0,57 ± 0,13 ^{bc}
	1-butanol, 3-metil acetato	1,41 ± 0,19 ^b	1,37 ± 0,11 ^b	0,22 ± 0,06 ^c	2,72 ± 0,49 ^a	1,12 ± 0,26 ^b	2,03 ± 0,45 ^a
	Etil hexanoato	nd	0,1 ± 0,02 ^c	nd	0,18 ± 0,04 ^c	0,57 ± 0,09 ^a	0,38 ± 0,02 ^b
	Lactato de etila	0,65 ± 0,03 ^d	0,16 ± 0,02 ^e	1,82 ± 0,12 ^c	1,49 ± 0,24 ^c	3,54 ± 0,41 ^a	2,09 ± 0,37 ^b
	Octanoato de etila	0,8 ± 0,03 ^c	0,87 ± 0,05 ^c	0,4 ± 0,07 ^d	1,05 ± 0,25 ^c	5,51 ± 0,41 ^a	3,79 ± 0,20 ^b
	2,3-butanodioldiacetato	2,07 ± 0,1 ^c	3,91 ± 0,43 ^a	nd	nd	0,15 ± 0,05 ^d	3,17 ± 0,07 ^b
	Diacetato de 2,3-butanodiol	nd	1,29 ± 0,01 ^a	nd	0,5 ± 0,26 ^c	nd	1,12 ± 0,01 ^b
	Acetato de furfurila	0,27 ± 0,04 ^a	nd	0,17 ± 0,03 ^b	0,13 ± 0,02 ^c	0,16 ± 0,02 ^b	nd
	Decanoato de etila	nd	nd	nd	0,91 ± 0,04 ^c	2,35 ± 0,16 ^a	1,66 ± 0,14 ^b
	Benzoato de metila	nd	nd	nd	nd	0,29 ± 0,05	nd
	Acetato de benzila	1,52 ± 0,21 ^a	0,47 ± 0,03 ^c	1,46 ± 0,06 ^a	0,91 ± 0,09 ^c	1,12 ± 0,1 ^c	1,02 ± 0,06 ^b
	Acetato de etil fenil	0,82 ± 0,1 ^d	1,85 ± 0,13 ^b	0,33 ± 0,04 ^e	0,43 ± 0,1 ^e	1,68 ± 0,08 ^c	2 ± 0,11 ^a
	Acetato de fenetila	7,89 ± 1,03 ^c	17,54 ± 0,41 ^a	2,57 ± 0,03 ^d	7,38 ± 0,63 ^c	8,89 ± 0,83 ^c	13,35 ± 2,56 ^b
	Benzoato de 1-butanol 3-metil	3,31 ± 0,57 ^{ab}	3,55 ± 0,13 ^a	1,55 ± 0,09 ^c	1,96 ± 0,55 ^c	1,89 ± 0,01 ^c	2,71 ± 0,34 ^b
	Laurato de etila	1,26 ± 0,13 ^c	0,5 ± 0,06 ^d	1,99 ± 0,07 ^a	1,59 ± 0,23 ^{bc}	1,71 ± 0,08 ^b	1,31 ± 0,04 ^c
	Palmitato de metila	0,25 ± 0,04 ^c	0,15 ± 0,06 ^d	1,45 ± 0,35 ^a	0,28 ± 0,16 ^{bc}	0,35 ± 0,04 ^b	0,26 ± 0,01 ^c
	Palmitato de etila	0,19 ± 0,06 ^b	0,19 ± 0,02 ^b	nd	0,39 ± 0,38 ^a	0,32 ± 0,02 ^a	0,29 ± 0,01 ^a
	Diacetina	nd	0,66 ± 0,11 ^a	0,18 ± 0,04 ^c	Nd	nd	0,33 ± 0,08 ^b
Furanos	2-Pentil furano	0,13 ± 0,01 ^d	0,03 ± 0,01 ^e	0,51 ± 0,03 ^a	0,52 ± 0,08 ^a	0,41 ± 0,07 ^b	0,22 ± 0,04 ^c
	Furfural	2,63 ± 0,09 ^a	1,67 ± 0,04 ^b	2,79 ± 0,58 ^a	0,58 ± 0,09 ^c	1,89 ± 0,24 ^b	1,61 ± 0,2 ^b
	2-Acetil furano	1,17 ± 0,14 ^a	0,26 ± 0,01 ^d	1,19 ± 0,02 ^a	0,8 ± 0,11 ^b	0,77 ± 0,08 ^b	0,59 ± 0,06 ^c
	5-Metil-2-furfural	8,59 ± 0,17 ^e	21,86 ± 0,52 ^a	7,45 ± 0,08 ^f	12,54 ± 1,65 ^c	10,7 ± 0,75 ^d	17,95 ± 0,57 ^b
	4-Metil(5H)-furan-2-ona	nd	nd	0,63 ± 0,03 ^a	0,23 ± 0,05 ^b	nd	nd

	2,5-Dimetil 4-hidroxi 3(2H)-furanona	0,48 ± 0,01 ^b	1,25 ± 0,13 ^a	0,14 ± 0,02 ^c	0,78 ± 0,58 ^{ab}	0,99 ± 0,92 ^{ab}	0,66 ± 0,06 ^b
	Pirazina	nd	nd	0,15 ± 0,04	Nd	nd	nd
	Metil pirazina	4,58 ± 0,15 ^c	0,66 ± 0,01 ^f	8,81 ± 0,2 ^a	7,34 ± 0,35 ^b	2,32 ± 0,14 ^d	1,69 ± 0,12 ^e
	2,5-Dimetilpirazina	8,86 ± 0,18 ^c	1,03 ± 0,02 ^f	10,08±0,03 ^b	12,38 ± 0,39 ^a	5,41 ± 0,66 ^d	3,62 ± 0,2 ^e
	2,6-Dimetilpirazina	6,95 ± 0,21 ^b	0,73 ± 0,02 ^e	7,06 ± 0,05 ^b	7,99 ± 0,34 ^a	3,2 ± 0,35 ^c	2,31 ± 0,1 ^d
	2,3-Dimetilpirazina	0,36 ± 0,03 ^c	0,36 ± 0,3 ^c	0,32 ± 0,03 ^c	9,18 ± 0,98 ^a	1,8 ± 0,27 ^b	1,49 ± 0,13 ^b
	2-Etil 6-metil pirazina	1,93 ± 0,1 ^b	nd	3,54 ± 0,11 ^a	3,2 ± 0,32 ^a	nd	nd
	2-Etil 5-metil pirazina	2,37 ± 0,1 ^c	0,44 ± 0,03 ^f	4,96 ± 0,09 ^a	4,35 ± 0,11 ^b	1,78 ± 0,25 ^d	1,15 ± 0,07 ^e
	2-Etil 3-metil pirazina	0,51 ± 0,02 ^b	0,07 ± 0,01 ^d	1,22 ± 0,03 ^a	0,7 ± 0,1 ^b	0,16 ± 0,05 ^c	nd
	Trimetilpirazina	10,89 ± 0,18 ^{cb}	4,26 ± 0,14 ^d	9 ± 0,06 ^c	18,58±0,59 ^a	12,52 ± 1,47 ^b	9,48 ± 0,57 ^c
	2,6-Dietilpirazina	nd	nd	0,34 ± 0,08 ^a	0,19 ± 0,02 ^b	nd	nd
	2,3-Dimetil 5-etil pirazina	2,25 ± 0,09 ^b	0,68 ± 0,01 ^d	2,57 ± 0,31 ^b	3,87 ± 0,43 ^a	2,49 ± 0,42 ^b	1,67 ± 0,13 ^c
	Tetrametilpirazina	15,37±0,85 ^e	44,82±0,79 ^a	18,69±0,68 ^e	38,1 ± 2,6 ^c	26,98±2,34 ^d	40,19±0,57 ^b
Pirrole	Pirrole	nd	nd	nd	0,27 ± 0,13	nd	nd
	2,3,5-Trimetil 6-etilpirazina	1,78 ± 0,22 ^c	0,94 ± 0,32 ^d	1,91 ± 0,06 ^b	2,7 ± 0,33 ^a	2,13 ± 0,35 ^a	2,08 ± 0,12 ^b
	1-metilformilpirrol	0,48 ± 0,01 ^b	nd	1,72 ± 0,06 ^a	Nd	0,35 ± 0,08 ^c	nd
	2-acetil 5-metil pirazina	0,83 ± 0,08 ^b	0,18 ± 0,03 ^d	1,22 ± 0,05 ^a	0,72 ± 0,29 ^b	0,44 ± 0,02 ^c	0,42 ± 0,03 ^c
	2-acetil 6-metil pirazina	1,77 ± 0,38 ^a	0,04 ± 0,01 ^d	0,88 ± 0,1 ^b	0,55 ± 0,3 ^b	0,6 ± 0,08 ^b	0,26 ± 0,04 ^c
	1-Metil 2-pirrolidinona	0,6 ± 0,08 ^b	nd	1 ± 0,03 ^a	0,55 ± 0,11 ^b	0,53 ± 0,2 ^b	nd
	2-acetilpirrol	10,43 ± 0,85 ^{ab}	11,08±0,35 ^{ab}	8,15 ± 6,71 ^b	9,78 ± 2,06 ^b	11,36 ± 0,37 ^{ab}	12,05±0,76 ^a
	(1H)-pirrol 2-carboxaldeído	2,32 ± 0,39 ^b	2,79 ± 0,15 ^b	14,22±0,38 ^a	1,59 ± 0,45 ^c	2,03 ± 0,89 ^b	2,68 ± 0,2 ^b
	1-Metil-2-pirrolaldeído	1,19 ± 0,19 ^b	1,02 ± 0,04 ^b	3,5 ± 0,19 ^a	1,10 ± 0,33 ^b	1,14 ± 0,11 ^b	1,19 ± 0,09 ^b
	2,4-Di-hidro 2,5-dimetil (3H)-Pirazol-3-ona	2,08 ± 0,37 ^a	1,7 ± 0,09 ^b	1,54 ± 0,14 ^b	2,45 ± 0,79 ^a	1,62 ± 1,23 ^b	2,15 ± 0,18 ^a
	cafeína	1,05 ± 0,08	nd	nd	Nd	nd	nd
	(1H)-indole	0,55 ± 0,19 ^b	0,17 ± 0,06 ^c	1,42 ± 0,39 ^a	0,43 ± 0,3 ^b	nd	nd
Outros	4-Metil 5-(2-hidroxi etil)tiazol	0,28 ± 0,07 ^b	0,16 ± 0,05 ^c	0,34 ± 0,06 ^a	0,39 ± 0,15 ^a	nd	0,15 ± 0,02 ^c
	Dimetil dissulfeto	nd	nd	nd	0,55 ± 0,19 ^a	0,09 ± 0,02 ^b	nd

Mirceno	1,54 ± 0,06 ^a	0,19 ± 0,02	0,14 ± 0,05 ^d	1,84 ± 0,27 ^a	0,61 ± 0,13 ^b	0,47 ± 0,06 ^c
Limoneno	0,41 ± 0,26 ^a	0,39 ± 0,14 ^a	nd	0,16 ± 0,04 ^b	nd	nd
(Z)-Ocimeno	1,08 ± 0,04 ^a	0,26 ± 0,02 ^c	nd	1,16 ± 0,15 ^a	0,24 ± 0,04 ^c	0,35 ± 0,05 ^b
γ-aminobutirolactama	6,37 ± 0,89 ^b	1,5 ± 0,07 ^c	11,33 ± 0,84 ^a	8,04 ± 2,95 ^a	5,14 ± 4,31 ^{ab}	5,25 ± 0,61 ^b
Butirolactona	6,56 ± 0,35 ^a	2,48 ± 0,34 ^d	6,34 ± 0,05 ^a	4,05 ± 0,64 ^b	4,01 ± 0,27 ^b	3,64 ± 0,46 ^c
Maltol	1,81 ± 0,26 ^c	0,4 ± 0,07 ^c	7,42 ± 3,86 ^a	1,45 ± 1,18 ^c	5,77 ± 0,97 ^a	3,25 ± 0,81 ^b
5,6-Di-hidro 6-pentil (2H)-Piran-2-ona	4,97 ± 0,73 ^a	2,04 ± 0,07 ^c	3,79 ± 0,27 ^b	2,8 ± 0,7 ^{bc}	0,99 ± 0,08 ^e	1,66 ± 0,36 ^d
Pantolactona	1,62 ± 0,14 ^c	0,85 ± 0,06 ^d	2,84 ± 0,06 ^a	2,12 ± 0,07 ^b	2,12 ± 0,17 ^b	1,63 ± 0,12 ^c
3,4-Dimetil 5-pentil (5H)-furan-2-ona	nd	nd	0,13 ± 0,05	Nd	nd	nd
δ-Decenolactona	0,21 ± 0,03 ^b	0,25 ± 0,11 ^b	0,30 ± 0,07 ^b	1,3 ± 0,44 ^a	0,31 ± 0,01 ^b	nd
Piranona	8,08 ± 0,80 ^c	29,86 ± 1,84 ^a	0,29 ± 0,08 ^e	3,33 ± 2,78 ^d	3,14 ± 1,95 ^d	13,38 ± 3,23 ^b
Mesifurano	0,88 ± 0,81 ^c	6,97 ± 0,91 ^a	0,96 ± 0,13 ^c	Nd	nd	4,24 ± 0,77 ^b
4-(1-Hidroxi etil) γ-Butirolactona	1,46 ± 0,37 ^{ab}	1,81 ± 0,18 ^a	0,9 ± 0,13 ^b	1,4 ± 0,3 ^{ab}	1 ± 0,51 ^{ab}	1,52 ± 0,06 ^a
Mellein	1,17 ± 0,36 ^a	0,51 ± 0,19 ^b	0,57 ± 0,16 ^b	1,27 ± 0,29 ^a	nd	0,51 ± 0,22 ^b
Dihidro 4-hidroxi 2(3H)-furanona	0,37 ± 0,05 ^a	0,28 ± 0,03 ^b	0,33 ± 0,07 ^a	Nd	nd	0,28 ± 0,04 ^b
Acetamida	3,5 ± 0,09 ^b	1,36 ± 0,07 ^d	7,22 ± 0,37 ^a	3,77 ± 0,56 ^b	3,1 ± 0,22 ^b	2,39 ± 0,19 ^c
Isoamil acetamida	nd	nd	0,37 ± 0,03 ^a	0,32 ± 0,03 ^a	nd	nd
Acetofenona	2,91 ± 0,13 ^{ab}	2,04 ± 0,15 ^c	2,7 ± 0,1 ^b	3,41 ± 0,52 ^a	1,45 ± 0,16 ^d	2,3 ± 0,06 ^c
Benzoato de etila	0,39 ± 0,28 ^c	0,6 ± 0,03 ^b	0,31 ± 0,08 ^{cd}	0,29 ± 0,02 ^d	1,05 ± 0,08 ^a	1,04 ± 0,04 ^a
Guaiacol	nd	nd	0,39 ± 0,08 ^c	0,44 ± 0,18 ^c	1,24 ± 0,08 ^a	0,71 ± 0,06 ^b
α-Toluenol	1,41 ± 0,07 ^b	0,65 ± 0,04 ^e	1,25 ± 0,05 ^c	0,95 ± 0,09 ^d	1,69 ± 0,06 ^a	1,27 ± 0,07 ^c

Os valores fornecidos são áreas médias (x10⁶) seguindo os desvios padrão da amostragem triplicada. ^{a,b,c,d,e,f} letras sobrescritas diferentes indicam diferença estatística entre as colunas a 5% de significância.

Tabela 05 - Alcanos identificados em licores de cacau por HS-SPME. Os valores fornecidos são áreas médias ($\times 10^6$) seguindo os desvios padrão da amostragem triplicada. ^{a,b,c} letras sobrescritas diferentes indicam diferença estatística entre as colunas a 5% de significância

Compostos	Rondônia	Pará Orgânico	Pará	Costa do Marfim	Espírito Santo	Bahia
Hexano	nd	nd	$0,07 \pm 0,03^b$	$0,4 \pm 0,23^a$	$0,22 \pm 0,13^a$	$0,31 \pm 0,28^a$
Octano	$0,06 \pm 0,01^a$	nd	nd	$0,06 \pm 0,02^a$	$0,05 \pm 0,02^a$	$0,04 \pm 0,01^a$
(E)-1,3-Dimetil Ciclopentano	$0,05 \pm 0,01$	nd	nd	nd	nd	nd
Nonano	$0,09 \pm 0,01$	nd	nd	nd	nd	nd
1,5-Dimetil-6-oxa-biciclo[3.1.0]hexano	$0,13 \pm 0,01^c$	$0,1 \pm 0^c$	nd	nd	$0,47 \pm 0,02^a$	$0,31 \pm 0,03^b$
Undecano	$1,22 \pm 0,04^a$	nd	$0,23 \pm 0,05^b$	$0,3 \pm 0,06^c$	$0,5 \pm 0,05^b$	$0,31 \pm 0,03^c$
2-Pentadecil 1,3-Dioxepane	nd	nd	$0,12 \pm 0,04$	nd	nd	nd
1-Undeceno	$0,19 \pm 0,04$	nd	nd	nd	nd	nd
Dodecano	$3,1 \pm 0,26^b$	$0,32 \pm 0,07^d$	$1,39 \pm 0,1^c$	$11,92 \pm 6,13^a$	$1,26 \pm 0,1^c$	$0,99 \pm 0,05^c$
(Z)-3,7-Dimetil 1,3,6-octatrieno	$1,08 \pm 0,04^a$	$0,26 \pm 0,02^c$	nd	$0,31 \pm 0,05^b$	$0,19 \pm 0,04^d$	$0,37 \pm 0,08^b$
Tetradecano	$4,66 \pm 0,65^b$	nd	nd	$8,51 \pm 5,66^a$	$1,47 \pm 0,02^c$	$1,14 \pm 0,1^c$
1-Tetradeceno	$2,02 \pm 0,33$	nd	nd	nd	nd	nd
Pentadecano	$5,14 \pm 1,22^a$	nd	nd	nd	$0,72 \pm 0,2^b$	$0,38 \pm 0,08^c$

Entre a classe dos ésteres, um total de vinte compostos foi encontrado nas seis amostras analisadas. Como já mencionado antes, essa classe é relacionada a odores agradáveis, principalmente como frutados, bem como doce e floral. De acordo com os resultados dos atributos identificados pelos provadores (Tabela 06), as amostras de licor da Costa do Marfim, seguida das amostras do Espírito Santo e Bahia destacam-se pelo odor agradável associado como floral. Conforme os resultados obtidos na extração dos compostos voláteis, as amostras da Costa do Marfim e do Espírito Santo apresentam maiores áreas de pico de diversos ésteres como acetato de metila e acetato de isoamila (Costa do Marfim) e lactato de etila, octanoato de etila e decanoato de etila (Espírito Santo). Esses etil ésteres são fortemente relacionados a odores frescos frutados, bastante receptivos no consumo de alimentos e bebidas (MAARSE, 1991; MOREIRA *et al.*, 2018). Além disso, o benzoato de metila foi detectado apenas na amostra do Espírito Santo. A formação dessa classe é diversificada, podendo ser produzida em reações de esterificação de ácidos com álcoois, fermentação de microrganismos e a partir de ácidos graxos (MAARSE, 1991). Baigrie e Rumbelow (1987), também estudaram o sabor frutado em licores de cacau, e de acordo com os resultados obtidos um importante contribuinte é o acetato de 2-feniletila, reconhecido por apresentar aroma doce e floral, detectado em todas as amostras analisadas no presente estudo, com maiores áreas no licor de cacau Orgânico do Pará e da Bahia.

As pirazinas são uma importante classe de voláteis aromáticos que contribuem para o sabor agradável e desejável de muitos alimentos. São compostos voláteis heterocíclicos nitrogenados e considerados como constituintes de extrema importância para o aroma/sabor de chocolate, no cacau torrado (ASCRIZZI *et al.*, 2017; ESCOBAR *et al.*, 2021; HINNEH *et al.*, 2019;). Nos licores analisados, vinte e três pirazinas foram encontradas. A 2,5-dimetilpirazina apresentou maiores áreas de pico no licor de cacau da Costa do Marfim ($p < 0,05$), e a 2-etil-5-metilpirazina apresentou maiores valores ($p < 0,05$) na amostra do Pará, enquanto que no licor da Bahia esses dois compostos apresentaram menores valores de área ($p < 0,05$). Ambos os compostos conferem sabores característicos de torrado, café e nozes (FARIA, 2009), e são conhecidos por serem produtos da reação de Maillard que ocorre principalmente durante o processo de torra (OWUSU *et al.*, 2012). A trimetil pirazina (odor de assado e batata) (ACREE; ARN, 2004) e a tetrametil pirazina (odor de queimado e café), destacam-se por apresentarem altos valores de área de pico, em relação às outras pirazinas encontradas, a primeira apresenta maior valor no licor da Costa do Marfim, enquanto a segunda no licor Orgânico do Pará. O acetil pirrol, e pirazina possui odor de nozes, foi detectado em todas as amostras, e também

apresentou relevante áreas de pico nos licoures. De acordo com Carballido (1974), essa classe deriva de reações de escurecimento não enzimáticas que ocorrem durante o processo normal de secagem, e sua produção pode ser aumentada a partir de processos térmicos.

Outros compostos voláteis de diversas classes como terpenos, lactonas e sulfurados também foram detectadas. O limoneno, um monoterpene, e associado a odores verdes e frescos, não foi encontrado no liquor de cacau do Pará, Espírito Santo e Bahia, contudo, apresentou maior concentração ($p < 0,05$) em amostras de Rondônia e liquor Orgânico do Pará. Uma lactona que contribui com aromas doces e amanteigados, associado a coco torrado, é a butirolactona, que foi detectada em todas as amostras, e maiores áreas de pico nos licoures de Rondônia e Pará. Também foram detectados os compostos com importância odorífera dimetil dissulfeto (repolho), maltol (caramelo) e piranone (coco) (ACREE; ARN, 2004; COUNET *et al.*, 2002). O dimetil dissulfeto pode ser considerado um *off-flavor*, foi encontrado somente nos licoures da Costa do Marfim e Espírito Santo. Do contrário, o maltol e o piranone apresentam odores agradáveis e foram detectados em todas as amostras, sendo o primeiro mais abundante nos licoures do Pará e Espírito Santo e o segundo o liquor Orgânico do Pará.

5.2.2 Análise descritiva e relação com compostos voláteis

Os 7 avaliadores treinados apresentaram boa reprodutibilidade entre eles para avaliar os atributos dos liquor de cacau: Para réplicas de cada membro do painel dos atributos individuais, o valor $F_{calculate}$ variou de $0,007 > F_{painelista} > 2,15$ para o valor crítico $F_{30,5\%} = 2,53$. O perfil sensorial dos liquor de cacau é mostrado na Tabela 6 e a análise multivariada por PCA na Figura 8.

A análise de como compostos orgânicos voláteis contribuem para o aroma real dos alimentos é uma ferramenta importante para rastreamento de dados instrumentais e sensoriais, que auxiliam estratégias no desenvolvimento industrial, para controle de qualidade na ciência e tecnologia do chocolate. O primeiro fator da PCA mostrou explicação de 52,50% dos dados e o segundo fator 24,94%, totalizando 77,44% nas duas dimensões analisadas. Todos os atributos foram significativos ($p < 0,05$) em relação às duas dimensões na PCA, indicando uma relação matemática adequada entre os fatores e os dados apresentados na Figura 08.

O Fator 1 mostra a discriminação dos licoures do Espírito Santo, Orgânico do Pará e Rondônia dos licoures da Bahia, Pará e Costa do Marfim. Os liquor de cacau do Pará e da Costa do Marfim apresentaram alta relação com os sabores chocolate e floral, enquanto do Pará Orgânico apresentaram alta relação com os sabores verde e acidez (Figura 08). Segundo

Urbanski (1992), o cacau da Costa do Marfim apresenta baixa acidez e amargor, enquanto o cacau do Brasil apresenta maior características sensoriais de acidez, amargor e adstringência. O fator 2 separa as amostras da Bahia, Espírito Santo e Rondônia, discriminando pelos atributos mais intensos como amadeirado, defumado, queimado e mofo, das amostras do Pará, Costa do Marfim e Orgânico do Pará, atribuindo a estas características mais frescas como floral e verde.

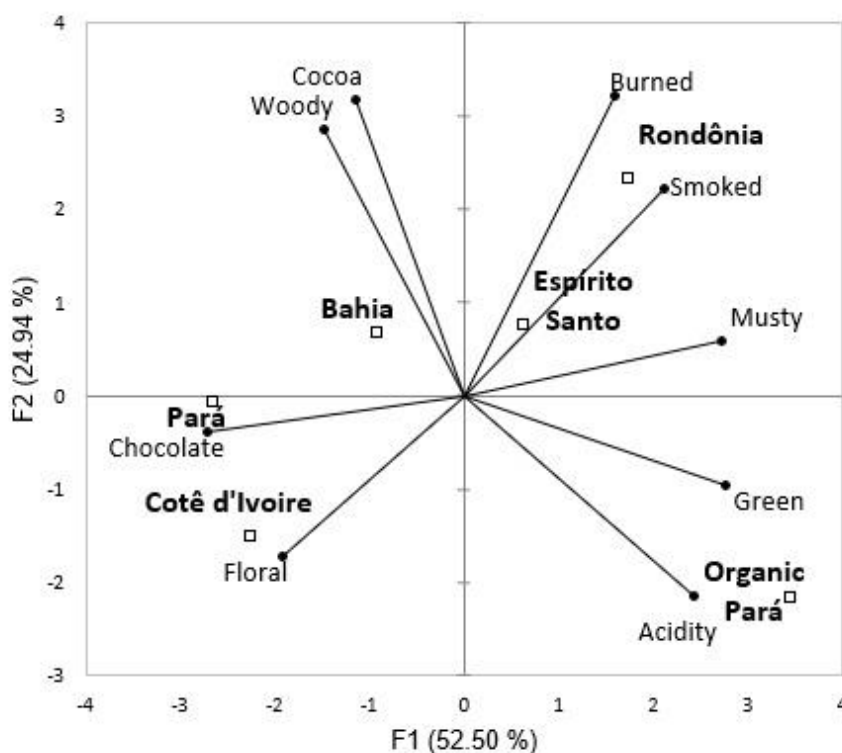
A amostra de Rondônia apresenta uma maior relação com os atributos de queimado e defumado, e de acordo com a PLS (Figura 09), esses atributos estão correlacionados a diversos ácidos e álcoois. Concordando com esses atributos, o 3-metil butanol, que apresenta características de whisk, malte e queimado (ACREE; ARN, 2004). Os liquor de cacau produzidos na Bahia destacaram-se pelos sabores amadeirado e cacau, embora a maior intensidade ($p < 0,05$) desses atributos tenha sido encontrada nas amostras do Pará e Espírito Santo, respectivamente. Segundo Afoakwa *et al.* (2008), o cacau da Bahia é reconhecido por suas notas defumadas.

Tabela 06 - Meios de atributos de perfil sensorial para liquor de cacau do Brasil (Pará Orgânico, Rondônia, Bahia, Espírito Santo e Pará) e da Costa do Marfim.

	Pará Orgânico	Rondônia	Bahia	Espírito Santo	Costa do Marfim	Pará
Chocolate	2,0±0,0 ^e	3,0±0,0 ^d	4,0±0,0 ^c	2,0±0,0 ^e	5,0±0,0 ^b	5,7±0,5 ^a
Acido	7,0±0,0 ^a	2,7±0,5 ^b	3,0±0,0 ^b	7,0±0,8 ^a	2,0±0,0 ^c	2,4±0,5 ^{bc}
Madeira	2,6±0,5 ^d	4,7±0,5 ^{bc}	5,0±0,0 ^b	4,1±0,9 ^c	3,0±0,0 ^d	6,0±0,0 ^a
Fumaça	2,0±0,0 ^b	3,0±0,0 ^a	1,0±0,0 ^d	2,0±0,0 ^b	1,0±0,0 ^d	1,4±0,5 ^c
Verde	6,4±0,5 ^a	4,0±0,0 ^c	3,7±0,5 ^c	5,0±0,0 ^b	2,9±0,4 ^d	2,0±0,0 ^e
Floral	1,0±0,0 ^b	1,0±0,0 ^b	1,0±0,0 ^b	1,6±0,5 ^b	2,6±0,5 ^a	1,6±0,5 ^b
Queimado	2,6±0,8 ^{bc}	5,3±1,9 ^a	3,6±1,1 ^b	3,4±0,8 ^b	2,1±0,4 ^{cd}	1,3±0,5 ^d
Mofo	3,9±0,4 ^a	4,0±0,0 ^a	2,0±0,0 ^c	2,6±0,5 ^b	2,0±0,0 ^c	2,0±0,0 ^c
Cacau	2,9±1,0 ^d	5,6±0,5 ^b	6,0±0,0 ^b	6,9±0,4 ^a	5,0±0,0 ^c	5,0±0,0 ^c

^{a,b,c,d,e} letras sobrescritas diferentes indicam diferença estatística entre as colunas a 5% de significância.

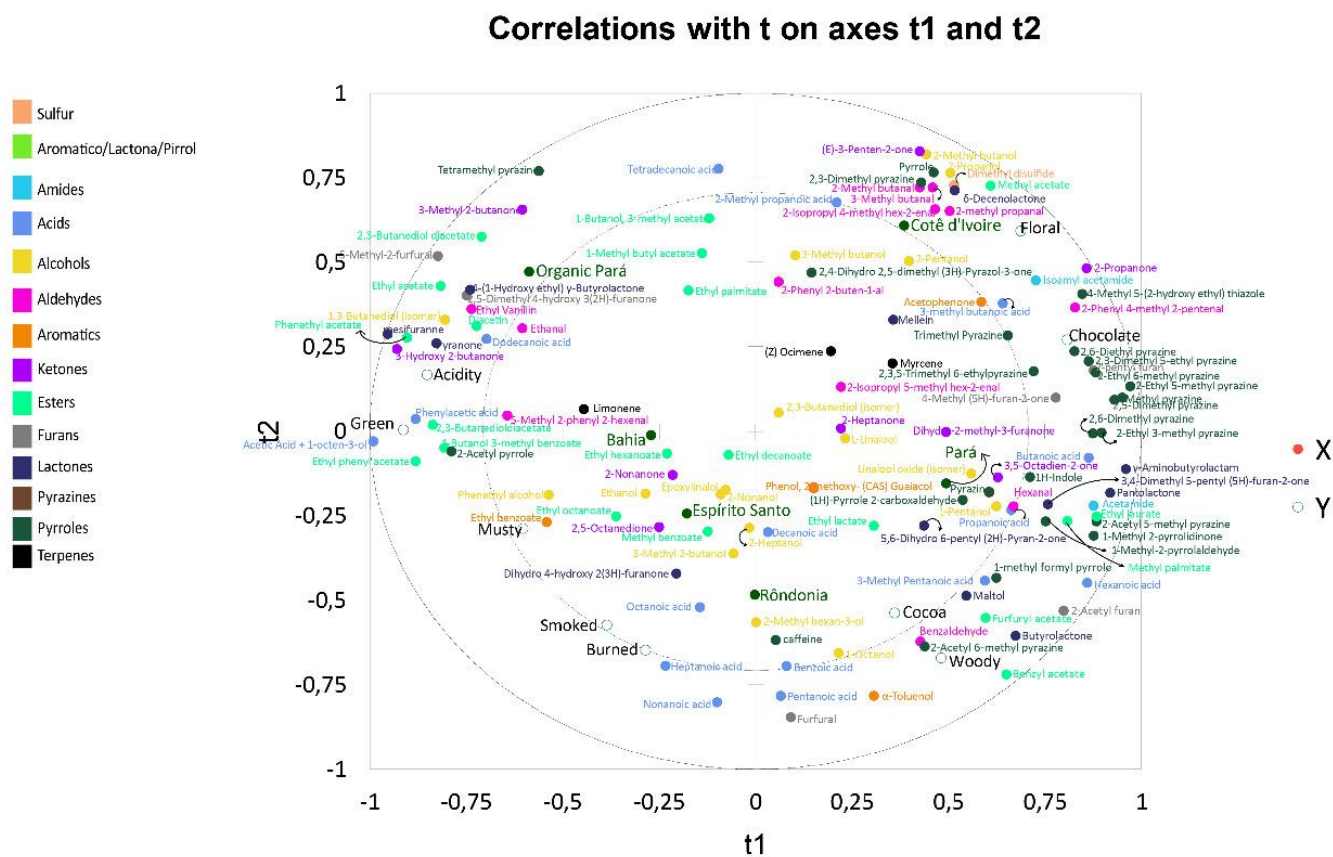
Figura 08 - Análise multivariada por PCA do licores de cacau do Brasil (Pará, Bahia, Espírito Santo, Orgânico do Pará e Rondônia) e Costa do Marfim.



Na Figura 09, está apresentada a correlação PLS dos compostos voláteis individuais dos 6 licores de cacau (variáveis independentes - eixo X) e a intensidade dos atributos da análise descritiva (variáveis dependentes - eixo Y).

O sabor de chocolate nos licores de cacau mostrou ser uma característica complexa e vários compostos voláteis foram relacionados a sua intensidade. Compostos com odores reconhecidos de torrado, nozes, nozes assadas e carne assada (2,6-dietil pirazina, 2-etil 5-metil pirazina, 2-etil 6-metil pirazina, 2,5-dimetil pirazina, 2-acetil 5- metil pirazina, 2-etil 3-metil pirazina) (AFOAKWA *et al.*, 2009; CARACFACK *et al.*, 2014; FARIA, 2009; JANUSZEWSKA, 2018; KADOW *et al.*, 2013; WAEHRENS, 2016; YONG *et al.*, 1989) mostraram contribuir para os sabores de chocolate (região direita da PLS).

Figura 09 - Correlação PLS dos compostos voláteis individuais do licor de cacau do Brasil (Pará, Bahia, Espírito Santo, Orgânico do Pará e Rondônia) e Costa do Marfim.



A metilpirazina, que apresenta odores verdes e nozes (BONHEVÍ, 2005; FRAUENDORFER; SCHIEBERLE, 2008; HINNEH *et al.*, 2019; MAGAGNA *et al.*, 2017; OWUSU *et al.*, 2012; WAEHRENS, 2016;), pantolactona, com odor de algodão doce (LEE; NOBLE, 2003), γ -aminobutirolactama, com odor de nozes, frutas e gordura), 1H-indol, com odor de naftalina e queimado (RYCHLIK *et al.*, 1998; SPECHT; BALTES, 1994) também compuseram o sabor chocolate nos liquor de cacau estudados. Foi relatado que a trimetilpirazina é um volátil crítico para o sabor de nozes e a tetrametilpirazina não é odorativa, devido ao seu baixo valor ativo de odor (BARIŠIĆ *et al.*, 2019; HINNEH *et al.*, 2018). Além disso, de acordo com a PLS compostos das classes dos ácidos, aldeídos e cetonas também contribuíram para atributo de sabor de chocolate, mesmo aqueles característicos por conferir odores rançosos, gordurosos e verdes como ácido propanoico, ácido 3-metilbutanóico, 2-pentil furano, hexanal e acetofenona (JIROVETZ *et al.*, 2002).

Os atributos de acidez e verde, que de acordo com os provadores caracterizam os liquores Orgânico do Pará e Espírito Santo, estão associados a presença de diversos compostos de aroma florais e frutados (principalmente os ésteres) (CRAFACK *et al.*, 2014; MIRANDA *et al.*, 1992; ONG; ACREE, 1999; OWUSU *et al.*, 2012; RYCHLIK *et al.*, 1998), podendo ser observado pela presença dos compostos acetato de fenetila, acetato de etila, etil vanilina, ácido fenilacético etil fenil acetato, 1,3-butanodiol), conforme disposto na PLS. Além disso, compostos com amanteigado (piranona, 3-hidroxi 2-butanona) (QIAN; REINECCIUS, 2003; OWUSU *et al.*, 2012), metal (ácido dodecanóico) (CULLERÉ *et al.*, 2004), caramelo/doce (4-(1-hidroxi etil) γ -butirolactona) (MIRANDA *et al.*, 1992) e café com leite, assado; terreno; chocolate, café; amendoim cru (tetrametil pirazina) (AFOAKWA *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2014; MOREIRA *et al.*, 2018; WAEHRENS, 2016) também foram associados ao odor de acidez no cacau.

Os sabores de defumado e queimado foram atribuídos com maior intensidade no liquor de Rondônia, esses sabores foram associados a presença de diversos ácidos como o ácido pentanóico (RYCHLIK *et al.*, 1998), ácidos C7 a C9, ácido benzoico (aromas rançoso, azedo, suado, urina) (ACREE; ARN, 2004; BOHEVÍ, 2005; MISNAWI e ARIZA, 2011; RODRÍGUEZ-CAMPOS *et al.*, 2012), também ao octanol (cogumelos), furfural (odor amêndoado) (RYCHLIK *et al.*, 1998) e L-linalol (com flor, lavanda notas) (ADEDEJI *et al.*, 1991; BONVEHÍ, 2005; CHISHOLM *et al.*, 2003; CRAFACK *et al.*, 2014; MAGAGNA *et al.*, 2017; RODRÍGUEZ-CAMPOS *et al.*, 2012;). Próximo a esses atributos encontra-se a intensidade do atributo mofo que é relacionada à presença das cetonas 2-nonanone (aroma de leite quente, sabão) e 2,5-octanedione (aroma verde, nozes cruas), aos ésteres benzoato de etila

(ervas, aipo), benzoato de metila (odor fresco, frutado e herbáceo) e etil octanoate (aroma de gordura).

Os sabores amadeirado e cacau foi correlacionada a compostos como os ácidos propanoico, hexanoico e 3-metil pentanoico, que são caracterizados por odores pungentes, rançosos e azedos (AFOAWKA, 2009; BONHEVÍ, 2005; LIU *et al.*, 2014; OWUSU *et al.*, 2012;) aos ésteres benzilacetato e acetato de furfurila, (de odores cozido, assado). Entre outros como o maltol (caramelo), butirrolactona (coco), octanol (queimado e nozes torradas) (ACREE; ARN, 2004) 2-acetil 5-metil pirazina e benzaldeído (aromas doces e amendoados) (BONVEHÍ, 2005; FARIA, 2009; GASSER e GROSCH, 1990; JANUSZEWSKA, 2018; KADOW *et al.*, 2013; MOID *et al.*, 1994; OWUSU *et al.*, 2012); 2-acetil furano e pentanol (balsâmico, frutado) (LEE e NOBLE, 2003; MIRANDA *et al.*, 1992; OWUSU *et al.*, 2012; YONG; ACREE, 1989) também foram importantes para o atributo lenhoso.

O atributo cacau também é constituído por compostos com odores florais e frutados como óxido de linalol, lactato de etila, octanoato de etila, epoxilinalol, decanoato de etila, 2,3 butanodiol (CHUNG *et al.*, 1993; FARIA, 2009; JORGENSEN *et al.*, 2000; LAURENT *et al.*, 1994; MAIO *et al.*, 1994; MIRANDA *et al.*, 1992), 2-nonanona, 2-heptanona e laurato de etila, associados a leite quente/sabão/notas verdes (BERGER *et al.*, 1989; MAIO *et al.*, 1993;), ácido dodecanóico com notas metálicas e 2-nonanol com notas de pepino (CULLERÉ *et al.*, 2004; PENNARUN *et al.*, 2002).

Compostos frutados, adocicados e florais (em sua maioria ésteres) como os etil fenil acetato, etil vanilina, etil acetato fenetil acetato e o álcool 1,3-butanodiol, compuseram o sabor verde nos liquor de cacau estudados (CRAFACK *et al.*, 2014; JORDÁN *et al.*, 2003; MIRANDA *et al.*, 1992; OWUSU *et al.*, 2012). Além disso, compostos com aroma de chocolate, torrado e cacau (5-metil 2-fenil 2-hexenal, 2-acetilpirrol) (AFOAWKA, 2009; BONHEVÍ, 2005; CRAFACK *et al.*, 2014; MOREIRA *et al.*, 2018; OWUSU *et al.*, 2012;), pungente/éter (etanal) (CHUNG *et al.*, 1994) e amanteigado e iogurte (Hidroxi 2-butanona) (OWUSU *et al.*, 2012) também influenciaram para esse atributo.

O atributo floral foi associado a presença de 2,3-dimetil 5-etil pirazina, trimetil pirazina, 2-metil butanol, 2,5-dimetil pirazina, 2-etil 5-metil pirazina, 3-metil butanol, 2,6-dimetil pirazina, 2-metil butanal, 3-metil butanal e 2,3-dimetil pirazina, que são compostos voláteis característicos por notas doces como de cacau, amêndoas, torrado e malte (ACREE, 1989; AFOAWKA, 2009; ASCRIZZI *et al.*, 2017; FARIA, 2009; OWUSU *et al.*, 2012; YONG; LIU *et al.*, 2014;), também pelos compostos ácido 3-metil butanóico, 2-pentil furano e ácido

butanóico, que conferem notas rançosas e amanteigadas (AFOAWKA, 2009; BONVEHÍ, 2005; OWUSU *et al.*, 2012). Compostos com aroma pungente, como 2-propanol (RYCHLIK *et al.*, 1998), isoamil acetamida (banana) (YONG; ACREE, 1989), hexano (capim/sebo) e metil pirazina (nozes/verde) também foram altamente relacionados ao atributo floral (AFOAWKA, 2009; BRABO *et al.*, 1992).

5.3 DISCUSSÕES GERAIS

Após a colheita a fermentação dos grãos de cacau é um processo importante para a concentração de compostos voláteis no perfil de aroma e, conseqüentemente, maior qualidade e sabor de chocolate (TOKER *et al.*, 2020). Durante esta etapa da produção do liquor de cacau, vários ácidos voláteis e álcoois são formados. Conforme diversos autores, a presença desses compostos são provenientes, principalmente, ao metabolismo microbiano (AFOAKWA, 2008; BOHEVÍ, 2005; CRAFTACK *et al.*, 2014; RODRIGUEZ-CAMPOS *et al.*, 2011; WAEHRENS *et al.*, 2016), ainda, álcoois ramificados são oriundos principalmente de aminoácidos como leucina e valina (LORENZO; CARBALLO, 2015; NARVÁEZ-RIVAS *et al.*, 2012; PURRIÑOS *et al.*, 2012;), os ácidos carboxílicos de cadeia linear são derivados da hidrólise de lipídios (triglicerídeos e fosfolipídios) (PUGLIESE *et al.*, 2015), enquanto os ácidos ramificados podem ser originados de seus respectivos aldeídos durante as reações Strecker (PÉREZ-SANTAESCOLÁSTICA *et al.*, 2018; RAMÍREZ e CAVA, 2007).

Do liquor de cacau ao chocolate, o principal processo industrial envolvido é a conchagem, que mistura, agita e areja o chocolate enquanto o aquece (OWUSU *et al.*, 2012). De acordo com Vissotto (2000) e Cohen *et al.* (2004), a conchagem é realizada em temperaturas entre 60 °C a 70 °C, visando melhorar o sabor do chocolate. O período de processamento pode variar por diferentes fatores: o tipo de chocolate a ser produzido, maquinário envolvido, a temperatura do processo, a umidade dos ingredientes e dos produtos finais podem levar a horas de processo de conchagem. Segundo Owusu *et al.* (2012), a conchagem reduz o sabor doce, frutado e floral do chocolate através da perda desses voláteis com atributos desejáveis. No presente estudo, foi observado que durante a produção do chocolate 50% de chocolate meio amargo (CEMIN *et al.*, 2022), diversos compostos presentes nos liquores foram perdidos, assim como muitos foram formados ao passar pelo processo industrial. Os ácidos são responsáveis por caracterizar diversos sabores, que podem variar de adocicados, a rançosos e pungentes (OWUSU *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2014). A partir da análise de compostos voláteis da matéria-prima e produto, foi possível observar o desaparecimento dos ácidos pentanoico, 2-metil propanoico, 3-metil

butanoico, 3-metil pentanoico, e decanóico. Por outro lado, foram formados os ácidos isobutírico e feniletanoico (CEMIN *et al.*, 2022). De acordo com Escobar *et al.* (2021), a formação de ácido isobutírico é relacionada ao processo de sobrefermentação (mais de 140 horas), contudo, nos resultados obtidos, os ácidos isobutírico e feniletanoico foram formados durante o processamento do chocolate.

Tabela 07 - Compostos voláteis com presença e ausência e sua origem de formação.

Compostos Voláteis	Presença/Ausência	Origem
1-octanol	Ausência: Costa do Marfim e Orgânico do Pará.	Surgem da oxidação do ácido oleico.
2-metil butanol	Presença: Costa do Marfim.	Álcool ramificado deriva do aminoácido isoleucina.
Etanol	Presença: Maior concentração Espírito Santo e Bahia.	<i>Off-flavor</i> em chocolates, formado na fermentação com mais de 72 horas.
2,3-butanodiol	Presença: Costa do Marfim apresentou altos valores de área de pico desse composto.	Metabolismo microbiano.
5-metil 2-fenil 2-hexenal	Ausência: licores de cacau do Pará, Espírito Santo e Costa do Marfim. Presença: Maiores áreas de pico: Pará Orgânico.	Reações Strecker.
2-propanona e 2-nonanona	Presença em maior concentração: Costa do Marfim e Espírito Santo.	Metabolismo microbiano de carboidratos.
2- A heptanona	Presença em maior concentração: Espírito Santo. Ausência: Pará Orgânico.	Desaparecimento dessa molécula é considerado desejável, sabor desagradável: queijo.
3,5-octadien-2-ona	Presença: Apenas em amostras do Pará.	Formada pela ação de enzimas. Confere aroma amadeirado, cogumelo e aromas frescos.
Pirazinas	Processamento das amostras analisadas ocasionou significativa perda de compostos da classe das pirazinas.	Fermentação, torra e conchagem.
Sulfuroso dimetil dissulfeto	Presença: Costa do Marfim e Espírito Santo.	Odor: cebola, repolho e odores pútridos. Degradação iniciada por radicais ou luz.

Conforme já exposto, os álcoois voláteis são importantes para a composição odores com notas doces e florais (RODRIGUEZ-CAMPOS *et al.*, 2012). A origem dessa classe é diversa,

álcoois lineares podem ser produzidos pela decomposição oxidativa de ácidos graxos (NARVÁEZ-RIVAS *et al.*, 2012; SÁNCHEZ-PEÑA *et al.*, 2005;), álcoois ramificados vêm da redução de aldeídos ramificados ou do catabolismo de aminoácidos por degradação de Strecker (PÉREZ-PALACIOS *et al.*, 2010; DOMÍNGUEZ *et al.*, 2016), bem como a partir de processos microbianos fermentativos. O 1-octen-3-ol é considerado um produto da auto oxidação do ácido linoleico, bem como de outros ácidos graxos poli-insaturados (PHAM *et al.*, 2008); 1-pentanol derivado da degradação de hidroperóxidos lipídicos (RAMÍREZ; CAVA, 2007), o 1-octanol, ausente em amostras da Costa do Marfim e Orgânico do Pará, surgem da oxidação do ácido oleico (BENET *et al.*, 2015), já o 2-metil butanol foi observado apenas na amostra da Costa do Marfim, e Escobar *et al.* (2021), observaram que esse álcool ramificado deriva do aminoácido isoleucina. O etanol, apresentado em maior concentração ($p < 0,05$) nas amostras de liquor do Espírito Santo e Bahia, é considerado *off-flavor* em chocolates, sendo formado em amêndoas de cacau quando a fermentação passa de 72 horas (ESCOBAR *et al.*, 2021). Segundo Calva-Estrada *et al.* (2020), o 2,3-butanodiol é potencial marcador de aroma em chocolate derivado da América do Sul, contudo, a amostra da Costa do Marfim apresentou altos valores de área de pico desse composto. Comparando o perfil dos álcoois voláteis nas amostras analisadas (CEMIN *et al.*, 2022), percebe-se que a maioria dos compostos são alterados durante o processamento: etanol, 1-pentanol e 1-octanol permaneceram nos chocolates produzidos, e 2-butoxi etanol, 1-octen-3-ol, 2-etil hexanol, (E)-2-octen-1-ol, fenilmetanol e feniletanol foram formados.

Responsáveis por aroma frutado no chocolate (ASCRIZZI *et al.*, 2017; HINNEH *et al.*, 2019), os ésteres são um importante grupo de compostos voláteis presentes no cacau torrado. A fermentação também influencia a produção desses compostos de características frutadas, florais, vinho e rosas (NIELSEN *et al.*, 2005) no chocolate. A principal origem dos ésteres é a esterificação de ácidos carboxílicos com álcoois (PETRIČEVIĆ *et al.*, 2018). No entanto, os ésteres de baixo peso molecular também podem ser um produto do metabolismo de carboidratos de bactérias lácticas (AKKÖSE *et al.*, 2017; MARCO *et al.*, 2008; NARVÁEZ-RIVAS *et al.*, 2012;). Os ésteres formados a partir de ácidos de cadeia curta dão notas frutadas, enquanto os ésteres de ácidos de cadeia longa têm aroma gorduroso (PETRIČEVIĆ *et al.*, 2018; PUGLIESE *et al.*, 2015). Quando o chocolate é produzido a partir de grãos fermentados por 96 h e 120 h, pode ocorrer a formação de ésteres aromaticamente ativos, por exemplo, acetato de metila, acetato de etila, acetato de 2-feniletila, acetato de butila e benzoato de isoamila (ASSI-CLAIR *et al.*, 2019; ESCOBAR *et al.*, 2021). De acordo com Owusu *et al.* (2012), após a conchagem,

os níveis de acetato de benzila e compostos 5-metil 2-fenil 2-hexanal foram determinados mais do que em amostras não concheadas. Entre as amostras analisadas, foi evidente a perda de diversos ésteres no processamento do liquor ao chocolate.

A fase de torrefação provoca um aumento no teor de aldeídos (especialmente os oriundos de reações Strecker) e pirazinas, enquanto as demais classes químicas são menos influenciadas (CRAFACK *et al.*, 2014). No liquor de cacau, a oxidação lipídica durante os processos de secagem e torrefação das amêndoas de cacau é a principal responsável pela formação da classe dos aldeídos. O benzaldeído, 2-metil propanal em chocolates é derivado da presença do aminoácido valina (COUNET *et al.*, 2002), além disso, o benzaldeído também pode ser derivado da degradação de Strecker a partir de aminoácidos como leucina ou fenilalanina (LORENZO; CARBALLO, 2015), o 3-metil butanal da leucina, e 2-metil butanal da isoleucina (COUNET *et al.*, 2002). Escobar *et al.* (2021), observaram que esses compostos são aldeídos de originados nas reações Strecker quando a fermentação dos grãos de cacau acontece por 96 horas. A 5-metil 2-fenil 2-hexenal, reconhecida pelo aroma de cacau, não foi detectado nos liquores de cacau do Pará, Espírito Santo e Costa do Marfim, contudo apresentou maiores áreas de pico em amostras do Pará Orgânico ($p < 0,05$) é um produto da condensação aldólica desidratada entre fenilacetaldeído e outros aldeídos de reações Strecker, incluindo 2-metilpropanal e 3-metilbutanal (VAN PRAAG *et al.*, 1968; BELITZ *et al.*, 2004).

Waehrens *et al.* (2016), observaram que a torra prolongada influencia no aumento do teor de hexanal e heptanal, que se correlacionaram negativamente com os sabores de amargor e torrado. A origem do hexanal é proveniente da oxidação de ácidos graxos como o linoleico (MONTANARI *et al.*, 2018), enquanto aldeídos ramificados estão relacionados à proteólise e degradação de aminoácidos (BOSSE *et al.*, 2017; LORENZO *et al.*, 2014; NARVÁEZ-RIVAS *et al.*, 2012). O 2-metil propanal, 2-metil butanal, e 3-metil butanal, também estão relacionados com a desaminação descarboxilação oxidativa dos aminoácidos valina, isoleucina e leucina, respectivamente (NARVÁEZ-RIVAS *et al.*, 2012; PASTORELLI *et al.*, 2003; PURRIÑOS *et al.*, 2012). Foi observado que os aldeídos etanal, hexanal, 2-metil propanal, 2-metil butanal, 3-metil butanal e benzaldeído se mostraram estáveis, detectados permanecendo no produto final, enquanto que (Z)-2-heptanal, (E)-2-decenal e 5-metil hexanal foram formados (CEMIN *et al.*, 2022). Durante o processo de conchagem as perdas de aldeídos foram associadas à evaporação e/ou reações químicas recorrentes (HEINZLER; EICHNER, 1991; TOKER *et al.*, 2019). De acordo com Owusu *et al.* (2012), o 5-metil 2-fenil 2-hexenal aumenta sua concentração com até 6 h de conchagem e depois diminui na sobre conchagem.

A origem das cetonas pode ser diversa: as cetonas lineares são formadas pela oxidação de ácidos graxos livres (NARVÁEZ-RIVAS *et al.*, 2012; RAMÍREZ; CAVA, 2007), enquanto outras cetonas, como a acetoína, são formadas por meio de reações de Maillard (PÉREZ-SANTAESCOLÁSTICA *et al.*, 2018), embora também possam estar relacionados a produção (acetoína e metil cetonas) com o metabolismo microbiano de carboidratos (BOSSE *et al.*, 2017; PASTORELLI *et al.*, 2003; PETRIČEVIĆ *et al.*, 2018). 2-propanona e 2-nonanona, em maior concentração ($p < 0,05$) em amostras da Costa do Marfim e Espírito Santo, respectivamente, contribuem para aromas intensos de queijo azul (PASTORELLI *et al.*, 2003). A 2-nonanona também pode ser associada a aroma floral e frutado (PETRIČEVIĆ *et al.*, 2018). 2- A heptanona, que apresentou altos valores de área de pico ($p < 0,05$) nas amostras do Espírito Santo, porém não detectada no cacau do Pará Orgânico, contribui com notas sensoriais de especiarias, e até mesmo de queijo (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2013), já o 3,5-octadien-2-ona, detectada apenas em amostras do Pará, confere aroma amadeirado, contribuindo com aromas de cogumelo e aromas frescos (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2016).

Fischer *et al.* (2010), observaram que as pirazinas, que são de grande importância para o aroma do chocolate. Segundo Escobar *et al.* (2021), maior tempo de fermentação dos grãos de cacau estimula a maior formação de pirazinas. Owusu *et al.* (2012), observaram que a 2,5-dimetilpirazina é formada quando a torra que acontece na faixa de temperatura de 100 °C à 120 °C, e um aumento na temperatura não significa aumento nos níveis dessa classe. De acordo com Owusu *et al.* (2012), pirazinas que são desejáveis, como 2,3,4,5 tetrametil pirazina, 2,5 dimetil pirazina, diminuem em maiores períodos de conchagem. Counet *et al.* (2002), indicam que 2,3-dimetilpirazina, 2,5-dimetilpirazina, 2,6-dimetilpirazina, trimetilpirazina, tetrametilpirazina, 3(ou 2),5-dimetil-2(ou 3)-etilpirazina, 3,5(ou 6)-dietil-2-metilpirazina também são formados durante o processo de conchagem devido à alta temperatura aplicada e reação de aminoácidos e açúcares redutores. No entanto, o processamento das amostras analisadas ocasionou significativa perda de compostos da classe das pirazinas.

Não menos importantes, e com significativa contribuição odorífera, foram detectados diversos compostos das classes dos furanos, terpenos, lactonas e um sulfurado. A concentração de compostos furanos aumenta em processos que passam por fermentações de até 96 h, e de acordo com Escobar *et al.* (2021), essa classe, bem como as lactonas, estão fortemente relacionados a aromas doces e amendoados. Nas análises realizadas foi possível perceber que os licores são mais ricos dessas classes mencionadas, e importantes contribuintes de odor como o limoneno, butirolactona e pantolactona, continuaram no produto final, no entanto, com

menores áreas de pico. Também foi observado o composto sulfuroso dimetil dissulfeto no liquor de cacau da Costa do Marfim e Espírito Santo, cujos precursores são metanotiol e acroleína por degradação iniciada por radicais ou luz (COUNET *et al.*, 2002), esse composto é um importante contribuinte de odor, contudo, pode conferir *off-flavor* associado a cebola, repolho e odores pútridos (ACREE; ARN, 2004).

6. CONCLUSÃO

O perfil volátil obtido por HS-SPME permitiu a identificação de uma grande quantidade de compostos voláteis com altas e baixas proporções de área de pico. A utilização da PCA e da PLS permitiram a discriminação dos atributos sensoriais, em relação os compostos voláteis e diferença da origem dos licoures de cacau e do produto final, o chocolate. Os licoures de cacau de diferentes regiões do Brasil e da Costa do Marfim apresentaram uma diversidade de compostos de classes químicas, portanto, respectivos e distintos perfis sensoriais descritivos. Os licoures do Pará e da Costa do Marfim foram relacionados às intensidades de sabor floral e chocolate, e as de Rondônia aos atributos queimados e defumados, que também foram ligeiramente relacionados às amostras do Espírito Santo. Amostras orgânicas do Pará destacaram-se pelos sabores verde e ácido, enquanto as amostras da Bahia foram levemente relacionadas aos sabores amadeirados e cacau.

Grande parte dos compostos detectados nos licoures se mantém durante o processamento do chocolate. O perfil de compostos voláteis de aroma do chocolate, é formado por diferentes classes químicas, como ácidos, álcoois, aldeídos, alcanos, aromáticos, cetonas, ésteres, furanos, lactonas, pirazinas, pirróis e terpenos. A origem dos licoures de cacau também conduz a perfis sensoriais distintos, sendo que os chocolates elaborados com liquor Orgânico do Pará foram caracterizados por sabores florais; amostras feitas de liquor de Rondônia foram caracterizadas pelos sabores chocolate, enquanto os sabores amadeirado e verdes descreveram principalmente as amostras elaboradas com liquor do Espírito Santo; o chocolate feita com liquor de cacau da Costa do Marfim tem destaque para nos sabores de queimados e fumaça. Os chocolates da Bahia e Pará foram relacionados a odores amadeirados e de cacau.

O mapa de preferências mostrou que os chocolates produzidos a partir do cacau da Bahia, Orgânico do Pará, Espírito Santo, Rondônia e Costa do Marfim apresentaram 67% de satisfação, ou seja, maior preferência. Foi percebido que uma alta intensidade de sabores de cacau, florais e amadeirados, e um baixo sabor de fumaça e verde são importantes para aceitação. Portanto, a presença dos compostos furfural, 3-metil butanal, acetato de fenetilo, 2-fenil-5-metil-2-hexenal, acetato de fenetila, 2-fenil 5-metil 2-hexenal e tetrametilpirazina indica relevante importância para a aceitação, e a presença de (Z)-2-heptenal, metilpirazina e 2-pentil furano para rejeição das amostras. Além disso, 2,3-metilpirazina, metilpirazina e 2,3-butanodiol, importantes compostos voláteis já relatados na literatura por apresentarem sabores de cacau e frutado, mostraram correlação com atributos sensoriais e devem ser mais explorados por sua contribuição ao chocolate e sua aceitação.

Foi possível identificar a significativa diferença da evolução do liquor para chocolate, evidenciada principalmente por uma supressão e/ou redução de diversos compostos como pirazinas, furanos, lactonas, ácidos, álcoois, entre outras classes que influenciam no perfil de aroma. Contudo, diversos compostos foram encontrados apenas na fase chocolate, principalmente a classe dos álcoois e aldeídos ramificados, sugerindo a formação dos mesmos no processo de conchagem. Dessa forma, a técnica HS-SPME mostrou-se uma importante ferramenta instrumental para acompanhar a análise de atributos de DA entre as amostras, indicando que a complexidade sensorial do chocolate depende da composição química volátil presente. Portanto, conclui-se que a utilização de ferramentas sensoriais e instrumentais são importantes para o controle de qualidade da produção industrial do chocolate.

A contribuição para o setor de controle de qualidade é positiva. Foi identificado que a equipe treinada a partir do perfil descritivo quantitativo teve importante contribuição para os processos de homologação de novos fornecedores, além disso, a maior padronização nos recebimentos de liquor de cacau e produto acabado, se tornando uma ótima ferramenta de argumento de venda, e diminuindo as não conformidades relatadas por consumidores de variação de sabores no produto acabado.

REFERÊNCIAS

- ABICAB, 2019, **Produção, Consumo Aparente, Exportação e Importação (Incluindo Achocolatados em Pó) em volume (Mil Ton.)**. Disponível em: <<http://www.abicab.org.br/paginas/estatisticas/chocolate/>>. Acesso em: 17 de abril de 2020.
- ADEDEJI, J.; HARTMAN, T. G.; ROSEN, R. T.; HO, C. T.; **Free and glycosidically bound aroma compounds in hog plum (*Spondias mombins* L.)**. Journal of agricultural and food chemistry, v. 39, n. 8, pp. 1494-1497, 1991.
- AFOAKWA, E. O. **Chocolate science and technology**. Oxford: wiley- blackwell. 2010.
- AFOAKWA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M.; RYAN, A.; **Matrix effects on flavour volatiles release in dark chocolates varying in particle size distribution and fat content using GC–mass spectrometry and GC–olfactometry**. Food Chemistry, v. 113, n. 1, pp. 208-215, 2009.
- AFOAKWA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M.; RYAN, A.; **Flavor formation and character in cocoa and chocolate: a critical review**. Critical reviews in food science and nutrition, v. 48, n. 9, pp. 840-857, 2008.
- AFOWAKA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M. **Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate - a review**. Trends in Food Science & Technology, v. 18, n. 6, pp. 290-298, 2007.
- AKKÖSE, A.; ÜNAL, N.; YALINKILIÇ, B.; KABAN, G.; KAYA, M.; **Volatile compounds and some physico-chemical properties of pastırma produced with different nitrate levels**. Asian-Australasian Journal of Animal Sciences, v. 30, pp. 1168–1174, 2017.
- ALAMPRESE, C.; DATO, I. L.; SEMERARO, Q. **Optimization of processing parameters of a ball mill refiner for chocolate**. Journal of Food Engineering, v. 83, n. 4, pp. 629-636, 2007.
- ALCÂNTARA, M.; FREITAS-SÁ, D. G. C.; **Metodologias sensoriais descritivas mais rápidas e versáteis – uma atualidade na ciência sensorial**. Brazilian Journal of Food Technology, v. 21, Article2016179, 2018.
- AMERINE, M. A.; PANGBORN, R. M.; ROESSLER, E. B.; **Principles of sensory evaluation of food**. Academic Press, New York, NY. 1965.
- ANDRADE, Alex-Sandra Alexandre de. **Estudo do perfil sensorial, físico-químico e aceitação de queijo de Coalho produzido no estado do Ceará**. 2006.
- ANVISA; Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Regulamento técnico para chocolate e produtos de cacau**. Resolução - RDC n. 264, de 22 de setembro de 2005.
- APROTOSOAIÉ, A. C.; LUCA, S. V.; MIRON, A.. **Flavor chemistry of cocoa and cocoa products-an overview**. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, v. 15, n. 1, p. 73-91, 2016.

ARDITTI, S.; **Preference mapping: a case of study.** Food and Quality Preference, v. 8(5/6), pp. 323-327, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0950-3293\(97\)00010-4](https://doi.org/10.1016/S0950-3293(97)00010-4)

ARES, G., VARELA, P., RADO, G., GIMÉNEZ, A.; **Identifying ideal products using three different consumer profiling methodologies.** Comparison with external preference mapping. Food and Quality Preference, v. 22, pp. 581-591, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2011.04.004>

ARES, G.; BARREIRO, C.; DELIZA, R.; GIMENEZ, A.; GAMBARO, A.; **Application of a Check-All-That-Apply question to the development of chocolate milk desserts.** Journal of Sensory Studies, v. 25, pp. 67–86, 2010.

ARES, G.; BRUZZONE, F.; VIDAL, L.; CADENA, R. S.; GIMÉNEZ, A.; PINEAU, B.; JAEGER, S. R.; **Evaluation of a rating-based variant of check-all-that-apply questions: Rate-all-that-apply (RATA).** Food Quality and Preference, v. 36, pp. 87-95, 2014.

ARES, G.; VARELA, P.; RADO, G.; GIMÉNEZ, A.; **Are consumer profiling techniques equivalent for some product categories. The case of orange flavoured powdered drinks.** International Journal of Food Science and Technology, v.46, p.1600–1608, 2011.

ARES, G.; VARELA, P.; **Recent Advances in Consumer Science. Methods in Consumer Research.** v. 1, Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, pp. 3-21, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-102089-0.00008-X>

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

ASSI-CLAIR, B. J.; KONÉ, M. K.; KOUAMÉ, K.; LAHON, M. C.; BERTHIOT, L.; DURAND, N.; LEBRUN, M.; JULIEN-ORTIZ, A.; MARAVAL, I.; BOULANGER, R.; GUÉHI, T. S.; **Effect of aroma potential of Saccharomyces cerevisiae fermentation on the volatile profile of raw cocoa and sensory attributes of chocolate produced thereof.** European Food Research and Technology, v. 245, pp. 1459-1471, 2019. doi:10.1007/s00217-018-3181-6

BAIGRIE, B. D.; RUMBELOW, S. J.; **Investigation of flavour defects in Asian cocoa liquors,** Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 39, pp. 357-368, 1987.

BAPTISTA, I.; VALENTIN, D.; SALDAÑA, E.; BEHRENS, J.; **Effects of packaging color on expected flavor, texture, and liking of chocolate in Brazil and France.** International Journal of Gastronomy and Food Science, v. 24, Article 100340, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2021.100340> Acesso em 29 de junho de 2021.

BECKETT, S. T. **Chocolate flow properties.** Industrial chocolate manufacture and use, p. 224-246, 2009.

BECKETT, S. T. **Industrial chocolate manufacture and use.** 2 ed. London: Chapman and Hall, 1994. 408 p.

BECKETT, S. T.; Traditional Chocolate Making. In: BECKETT, S. T. (Ed.). **Industrial Chocolate Manufacture and Use**. 4. ed. Oxford, UK: Wiley-Blackwell, p. 1–9, 2009.

BECKETT, S.T. 2008. **The science of chocolate**. 2nd ed. Royal Society of Chemistry Paperbaks: Londres. 234p.

BEHRENS, J. H.; SILVA, M. A. A. P. **Perfil sensorial de vinhos brancos varietais brasileiros através de análise descritiva quantitativa**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 20, n. 1, p. 60-67, 2000.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P.; Food Chemistry, 3rd rev Ed., pp. 268–270, 281–282; 737–738, 2004. Springer.

BENET, I.; GUÀRDIA, M.D.; IBAÑEZ, C.; SOLÀ, J.; ARNAU, J.; ROURA, E.; **Analysis of SPME or SBSE extracted volatile compounds from cooked cured pork ham differing in intramuscular fat profiles**. LWT - Food Science and Technology, v. 60, pp. 393–399, 2015.

BERGER, R. G.; DRAWERT, F.; KOLLMANNSSBERGER, H.; **The flavour of cape gooseberry (*Physalis peruviana* L.)**. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung, v. 188, n. 2, pp. 122-126, 1989.

BISPO, E.S. **Processo de Alcalinização dos “Nibs” de cacau (*Theobroma cacao* L.) e avaliação da qualidade do pó**. 1999. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

BONVEHÍ, J. S.; **Investigation of aromatic compounds in roasted cocoa powder**. European Food Research and Technology, v. 221n. 1, pp. 19-29, 2005.

BOSSE, R.; WIRTH, M.; BECKER, T.; WEISS, J.; GIBIS, M.; **Determination of volatile marker compounds in raw ham using headspace-trap gas chromatography**. Food Chemistry, v. 219, pp. 249–259, 2017.

BRAGA, S. C. G. N.; **Avaliação dos perfis de sementes de cacau e derivados obtidos por HS-SPME e cromatografia gasosa bidimensional abrangente utilizando ferramentas quimiométricas**. 2016.

BRAVO, A.; HOTCHKISS, J. H.; ACREE, T. E.; **Identification of odor-active compounds resulting from thermal oxidation of polyethylene**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 40, n. 10, pp. 1881-1885, 1992.

BUYUKPAMUKCU, E.; GOODALL, D. M.; HANSEN, C. E.; KEELY, B. J.; KOCHHAR, S.; WILLE, H; **Characterization of peptides formed during fermentation of cocoa bean**. Journal of Agricultural & Food Chemistry, v. 49, pp. 5822–5827, 2001.

CADENA, R. S.; CRUZ, A. G.; FARIA, J. A. F.; BOLINI, H. M. A.; **Reduced fat and sugar vanilla ice creams: Sensory profiling and external preference mapping**. Journal of Dairy Science, v. 95, pp. 4842-4850, 2012. <http://dx.doi.org/10.3168/jds.2012-5526>

CALVA-ESTRADA, S. J.; UTRILLA-VÁZQUEZ, M.; VALLEJO-CARDONA, A.; ROBLERO-PÉREZ, D. B.; LUGO-CERVANTES, E.; **Thermal properties and volatile**

compounds profile of commercial dark-chocolates from different genotypes of cocoa beans (*Theobroma cacao* L.) from Latin America. Food Research International, v. 136, Article 109594, 2020.

CARVALHO, P. V.; **Treinamento Tecnológico de Chocolates.** Nestlé, Caçapava, 1997. CEPLAC. Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira. **Melhoria da qualidade do cacau, 2011.** Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/ceplac>, Acesso em 29 de junho de 2021.

CHISHOLM, M. G.; WILSON, M. A.; GASKEY, G. M.; **Characterization of aroma volatiles in key lime essential oils (*Citrus aurantifolia* Swingle).** Flavour and Fragrance Journal, v. 18(2), pp. 106-115, 2003.

CHUNG, T. Y.; EISERICH, J. P.; SHIBAMOTO, T.; **Volatile compounds isolated from edible Korean chamchwi (*Aster scaber* Thunb).** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 41(10), pp. 1693-1697, 1993.

COHEN, K.O.; LUCCAS, V.; JACKIX, M.N.H. **Revisão: Temperagem ou pré cristalização do chocolate.** Braz. J. Food Technol. 7(1):23-30. 2004.

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

CRAFACK, M.; KEUL, H.; ESKILDSEN, C. E.; PETERSEN, M. A.; SAERENS, S.; BLENNOW, A.; SKOVMAND-LARSEN, M.; SWIEGERS, J. H.; PETERSEN, G. B.; HEIMDAL, H.; NIELSEN, D. S.; **Impact of starter cultures and fermentation techniques on the volatile aroma and sensory profile of chocolate.** Food Research International, v. 63, pp. 306-316, 2014. doi:10.1016/j.foodres.2014.04.032

CRAFACK, M.; KEUL, H.; ESKILDSEN, C. E.; PETERSEN, M. A.; SAERENS, S.; BLENNOW, A.; SKOVMAND-LARSEN, M.; Swiegers, J. H.; Pertersen, G. B.; Heimdal, H.; Nielsen, D. S.; **Impact of starter cultures and fermentation techniques on the volatile aroma and sensory profile of chocolate,** Food Research International, v. 63, pp. 306–316, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.04.032>.

CRUZ, A. G.; CADENA, R. S.; CASTRO, W. F.; ESMERINO, E. A.; RODRIGUES, J. B.; GAZE, L.; BOLINI, H. M. A.; **Consumer perception of probiotic yogurt: Performance of check all that apply (CATA), projective mapping, sorting and intensity scale.** Food Research International, v. 54(1), pp. 601-610, 2013.

CULLERÉ, L.; ESCUDERO, A.; CACHO, J.; FERREIRA, V.; **Gas chromatography–olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of six premium quality Spanish aged red wines.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 52(6), pp. 1653-1660, 2004.

CEMIN, P., RIBEIRO, S. R., DE OLIVEIRA, F. D. C., LEÃES, F. L., DOS SANTOS NUNES, M. R., WAGNER, R., & SANT'ANNA, V. (2022). **Chocolates with Brazilian cocoa:**

Tracking volatile compounds according to consumers' preference. Food Research International, 159, 111618.

CUNNINGHAM; ACREE; BARNARD; BUTTS; BALL; Food Chemistry, v. 19, pp.137-147, 1986.

DOMÍNGUEZ, R.; AGREGÁN, R.; LORENZO, J. M.; **Role of commercial starter cultures on microbiological, physicochemical characteristics, volatile compounds and sensory properties of dry-cured foal sausage.** Asian Pacific Journal of Tropical Disease, v. 6, pp. 396–403, 2016.

DOOLEY, L.; LEE, Y. S.; MEULLENET, J. F.; **The application of check-all-that-apply (CATA) consumer profiling to preference mapping of vanilla ice cream and its comparison to classical external preference mapping.** Food Quality and Preference, v. 21, pp. 394–401, 2010.

DRUAUX, C.; VOILLEY, A.; **Effect of food composition and microstructure on volatile flavour release.** Trends in Food Science & Technology, 8, 364–368, 1997.

DRUMMOND, M. C. M. **Relação entre o grau de torração do cacau (*Theobroma cacao L.*), sua qualidade nutricional e atributos sensoriais.** 1998.

DUTCOSKY, S. D.; **Análise sensorial de alimentos.** 4 ed. Curitiba: Editora Champagnat. 4ª Edição. 2013.

DUTCOSKY, Silvia Deboni. **Análise Sensorial de Alimentos.** 2º ed. rev. e ampl. Coleção exatas,4. 239p. Ed. Champagnat. Curitiba. 2009.

EBERHARDT, R.; WOIDICH, H.; PFANNHAUSER, W.; **Analysis of natural and artificial coconut flavouring in beverages.** In: P. Schreier (Ed.), Flavor '81, Walter de Gruyter, Berlin, pp. 377-383, 1981.

EFRAIM, P.; PEZOA-GARCÍA, N. H.; JARDIM, D. C. P.; NISHIKAWA, A.; HADDAD, R.; EBERLIN, M. N.; **Influência da fermentação e secagem de amêndoas de cacau no teor de compostos fenólicos e na aceitação sensorial.** Food Science and Technology, v. 30, p. 142-150, 2010.

EGHBAL, M.; **Global Chocolate Industry: From Bean to Bar.** Euromonitor International. Retrived from <https://blog.euromonitor.com/global-chocolate-industry>, 2018.

ENGESETH, N.; PANGAN, M. F. A.; **Current context on chocolate flavor development a review.** Current Opinion in Food Science, v. 21, pp. 84–91, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2018.07.002>

ESCOBAR, S.; SANTANDER, M.; ZULUAGA, M.; CHACÓN, I.; RODRÍGUEZ, J.; VAILLANT, F.; **Fine cocoa beans production: Tracking aroma precursors through a comprehensive analysis of flavor attributes formation.** Food Chemistry, v. 365, Article 130627, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130627>

FARIA, F. R.; **Degradação de polifenóis e formação de compostos de sabor no processamento de chocolate a partir de amêndoas de cacau fermentadas e não fermentadas.** (2019).

FARROW, J.; **Chocolate: receitas doces e salgadas.** São Paulo: Manole, 2005.

FERRÃO, J. E. M.; **Cacau: Tecnologia pós-colheita.** Ligalu edições: Lisboa. p. 303, 2002.

FERREIRA, A. C. R.; AHNERT, D.; MELO NETO, B. A.; MELLO, D. L. N.; **Guia de Beneficiamento de Qualidade de Cacau.** 1. ed. Ilhéus: Instituto Cabruca, v. 1. p. 52, 2013.

FISCHER, A.; ABUBAKER, T.; HASSELBARTH, A.; ULRICH, F.; **Understanding The Impact of Conching on Chocolate Flavor Using a Combination of Instrumental Flavour Analysis and Tasting Techniques.** Expression of Multidisciplinary Flavour Science Proceedings of the 12th Weurman Symposium, Zurich, Switzerland, pp. 309-312, 2010.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Codex Alimentarius Standards and Codes. **Codex Standard for Cocoa (cacao) Mass (cocoa/chocolate liquor) and Cake.** CODEX STAN 141-1983, Rev. 1-2001. 2001. Disponível em: < <http://www.codexalimentarius.net>>. Acesso em: 20/11/10

FREITAS, M. Q.; **Análise Sensorial de Alimentos.** Disponível em: < [file:///E:/Downloads/3simcope_mini-curso5%20\(2\).pdf](file:///E:/Downloads/3simcope_mini-curso5%20(2).pdf)> Acesso em: 17 de abril de 2020.

GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L.; APARICIO, R.; APARICIO-RUIZ, R.; **Volatile and amino acid profiling of dry cured hams from different swine breeds and processing methods.** Molecules, v. 18(4), pp. 3927-3947, 2013.

GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L.; TENA, N.; APARICIO-RUIZ, R.; MORALES, M. T.; **Relationship between sensory attributes and volatile compounds qualifying dry-cured hams.** Meat Science, v. 80, pp. 315–325, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2007.12.015>

GASSER, U.; GROSCHE, W.; **Primary odorants of chicken broth.** Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung, v. 190(1), pp. 3-8, 1990.

GAZE, L. V.; OLIVEIRA, B. R.; FERRÃO, L. L.; GRANATO, D.; CAVALCANTI, R. N.; JÚNIOR, C. A.; CRUZ, A. G.; **Preference mapping of dulce de leche commercialized in Brazilian markets.** Journal of Dairy Science, v. 98(3), pp. 1443-1454, 2015. <http://dx.doi.org/10.3168/jds.2014-8470>.

HEINZLER, M.; EICHNER, K.; **Verhalten von Amadori-verbindungen während der kakaoverarbeitung.** 1. Bildung und abbau von Amadori verbindungen. Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. v. 192, pp. 24–29, 1991.

HERMÉ, P. **Larousse do chocolate.** São Paulo: Larousse, 2006.

HIERRO, E.; de la HOZ, L.; ORDÓÑEZ, J. A.; **Headspace volatile compounds from salted and occasionally smoked dried meats (cecinas) as affected by animal species.** Food Chemistry, v. 85, pp. 649–657, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.07.001>

HINNEH, M.; VAN DE WALLE, D.; TZOMPA-SOSA, D. A.; HAECK, J.; ABOTSI, E. E.; DE WINNE, A.; MESSENS, K.; VAN DURME, J., AFOAKWA, E. O.; DE COOMAN, L.; **Comparing flavor profiles of dark chocolates refined with melanger and conched with Stephan mixer in various alternative chocolate production techniques.** European Food Research Technology, v. 245, pp. 837–852, 2019. <https://doi.org/10.1007/s00217-018-3221-2>

HORIMOTO, Y.; NAKAI, S.; **Classification of pasteurized milk using principal component similarity analysis of off-flavours.** Food Research International, v. 31, pp. 279–287, 1998. ICCO (International Cocoa Organization), **Produção Mundial de cacau.** Disponível em: <http://www.icco.org/>. Acesso em 02 de junho de 2022.

JANIASKI, D. R.; PIMENTEL, T. C.; CRUZ, A. G.; PRUDENCIO, S. H.; **Strawberry-flavored yogurts and whey beverages: What is the sensory profile of the ideal product.** Journal of Dairy Science, v. 99(7), pp. 5273-5283, 2016. <http://dx.doi.org/10.3168/jds.2015-10097>

JIROVETZ, L.; SMITH, D.; BUCHBAUER, G; **Aroma compound analysis of Eruca sativa (Brassicaceae) SPME headspace leaf samples using GC, GC-MS, and olfactometry.** Journal of agricultural and food chemistry, v. 50(16), pp. 4643-4646, 2002.

JORDÁN, M. J.; MARGARÍA, C. A.; SHAW, P. E.; GOODNER, K. L.; **Volatile components and aroma active compounds in aqueous essence and fresh pink guava fruit puree (Psidium guajava L.) by GC-MS and multidimensional GC/GC-O.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 51(5), pp. 1421-1426, 2003.

JORDÁN, M. J.; MARGARÍA, C. A.; SHAW, P. E.; GOODNER, K. L.; **Volatile components and aroma active compounds in aqueous essence and fresh pink guava fruit puree (Psidium guajava L.) by GC-MS and multidimensional GC/GC-O.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 51(5), pp. 1421-1426, 2003.

JORGENSEN, L. V.; DALGAARD, P.; HUSS, H. H.; **Multiple compound quality index for cold-smoked salmon (Salmo salar) developed by multivariate regression of biogenic amines and pH.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 48(6), pp. 2448-2453, 2000.

KADOW, D.; BOHLMANN, J.; PHILIPS, W.; LIEBEREI, R.; **Identification of main fine flavor components in two genotype of the cocoa tree (Theobroma cacao L.).** Journal of Applied Botany and Food Quality, v. 86(1), pp. 90–98, 2013. [10.5073/JABFQ.2013.086.013](https://doi.org/10.5073/JABFQ.2013.086.013)

LAURENT, M. H.; HENICK-KLING, T.; ACREE, T. E.; **Changes in the aroma and odor of Chardonnay wine due to malolactic fermentation.** Wein-Wissenschaft, v. 49(1), pp. 3-10, 1994.

LEE, S. J.; NOBLE, A. C.; **Characterization of odor-active compounds in Californian Chardonnay wines using GC-olfactometry and GC-mass spectrometry.** Journal of agricultural and food chemistry, v. 51(27), pp. 8036-8044, 2003.

LEMARCO, V.; MONTERDE, V.; TUENTER, E.; VAN DE WALLE, D.; PIETERS, L.; SIORIKI, E.; DEWETTINCK, K.; **Flavor diversification of dark chocolate produced through microwave roasting of cocoa beans,** LWT, v. 159, 2022, Article 113198, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113198>

LEROY, F.; VASILOPOULOS, C.; VAN HEMELRYCK, S.; FALONY, G.; DE VUYST, L.; **Volatile analysis of spoiled, artisan-type, modified-atmosphere packaged cooked ham stored under different temperatures.** Food Microbiology, v. 26, pp. 94–102, 2009. [https://doi.org/ 10.1016/j.fm.2008.08.005](https://doi.org/10.1016/j.fm.2008.08.005)

LIMA, A.; **Caracterização química da atividade antioxidante in vitro e in vivo, e identificação dos compostos fenólicos presentes no pequi (*Caryocar brasiliense*, Camb.).** Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

LIMA, L. J. R.; ALMEIDA, M. H.; NOUT, R. M. J.; ZWIETERIG, 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, pp. 731–761, 2011.

LIU, J.; LIU, M.; HE, C.; SONG, H.; GUO, J.; WANG, Y.; YANG, H.; SU, X.; **A comparative study of aroma-active compounds between dark and milk chocolate: relationship to sensory perception.** Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 95, pp. 1362–1372, 2015. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6831>

LIU, MENGYA, LIU, J., HE, C., SONG, H., LIU, Y., ZHANG, Y. **"Characterization and comparison of key aroma-active compounds of cocoa liquors from five different areas."** International journal of food properties v. 20(10), pp. 2396-2408, 2017.

LORENZO, J. M.; CARBALLO, J.; **Changes in physico-chemical properties and volatile compounds throughout the manufacturing process of dry-cured foal loin.** Meat Science, v. 99, pp. 44-51, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2014.08.013>

LORENZO, J. M.; **Changes on physico-chemical, textural, lipolysis and volatile compounds during the manufacture of dry-cured foal cecina.** Meat Science, v. 96, pp. 256–263, 2014.

MAARSE, H. **Volatile compounds in foods and beverages; A Series of Monographs, Textbooks, and Reference Books I** edited by Henk Maarse. 1st ed. (Food science and technology:44) ISBN 0- 8247-8390- 5 (Marcel Dekker, Inc., New York): 44, pp. 271; p. 783, 1991. Acree, T.; Arn, H. **Flavornet**, <http://www.flavornet.org>, © Datu Inc., 2004; Acessado em 6 de junho de 2022

MARCO, A.; NAVARRO, J. L.; FLORES, M.; **The sensory quality of dry fermented sausages as affected by fermentation stage and curing agents.** European Food Research Technology, v. 226, pp. 449–458, 2008. <https://doi.org/10.1007/s00217-006-0556-x>

MARTINS, R.; **“Processamento de Chocolate”.** REDETEC, Rio de Janeiro, 2007. [Dossiê Técnico].

MATTIA, C. D.; MARTUSCELLI, M.; SACCHETTI, G.; SCHEIRLINCK, I.; BEHEYDT, B.; MASTROCOLA, D.; PITTIA, P. **Effect of Fermentation and Drying on Procyanidins, Antiradical Activity and Reducing Properties of Cocoa Beans.** Food Bioprocess Technology. v. 6, pp. 3420–3432, 2013.

MCCMAHON, K. M.; CASTURA, J.; CULVER, C.; ROSS, C. F.; **Perception of carbonation in sparkling wines using descriptive analysis (DA) and temporal check-all-that-apply (TCATA)**. *Food Quality and Preference*, v. 59, pp. 14–26, 2017.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T.; **Sensory Evaluation Techniques**. Florida CRC Press, Inc 1998.

MEINERS, A.; KREITEN, K.; JOIKE, H. **Silesia essenzen fabrik Gerhard Hanke K. G.** Alemanha, v. 2, pp. 887, 1984. (Silesia Confiserie Manual, 3).

MERMET, G.; CROS, E.; GEORGES, G.; **Etude preliminaire de l'optimisation des parametres de torrefaction du cacao. Consommation des precurseurs d'arome, developement des pyrazines, qualite organoleptique**. *Cafe´, Cacao, The*, v. 36, pp. 285–290, 1992.

MESQUITA, M. V.; DA SILVA LEITE, M.; **Processos de remediação para hidrocarbonetos e etanol resultantes da contaminação dos postos de combustíveis**. *Revista Engenharia e Tecnologia Aplicada-UNG-Ser*, v. 1, n. 1, pp. 90-104, 2017.

MINIFIE, B.W.; **Chocolate, cocoa, and confectionery: Science and Tecnology**. 3^a ed., New York: Chapman & Hall, 1989.

MININ, V. P. R.; SILVA, R. C. S. N.; **Análise Sensorial Descritiva**. Viçosa. Editora: UFV. 1^o Edição, 2016.

MIRANDA-LOPEZ, R. I. T. A.; Libbey, L. M.; Watson, B. T.; McDANIEL, M. R.; **Odor analysis of Pinot Noir wines from grapes of different maturities by a gas chromatography-olfactometry technique (Osme)**. *Journal of food science*, v. 57(4), pp. 985-993, 1992.

MOID, L.; ETIEVANT, P.; LANGLOIS, D.; DEKIMPE, J.; ADDEO, F.; **Detection of powerful odorants in heated milk by use of extract dilution sniffing analysis**. *Journal of Dairy Research*, v. 61(3), pp. 385-394, 1994.

MOIO, L.; LANGLOIS, D.; ETIEVANT, P.; ADDEO, F.; **Powerful odorants in bovine, ovine, caprine and water buffalo milk determined by means of gas chromatography-olfactometry**. *Journal of dairy research*, v. 60(2), pp. 215-222, 1993.

MONTANARI, C.; GATTO, V.; TORRIANI, S.; BARBIERI, F.; BARGOSSO, E.; LANCIOTTI, R.; GRAZIA, L.; MAGNANI, R.; TABANELLI, G.; GARDINI, F.; **Effects of the diameter on physico-chemical, microbiological and volatile profile in dry fermented sausages produced with two different starter cultures**. *Food Bioscience*, v. 22, pp. 9–18, 2018.

MOREIRA, I. M. V.; VILELA, L. F.; SANTOS, C.; LIMA, N.; SCHWAN, R. F.; **Volatile compounds and protein profiles analyses of fermented cocoa beans and chocolates from different hybrids cultivated in Brazil**. *Food Research International*, v. 109, p. 196-203, 2018. doi:10.1016/j.foodres.2018.04.012

MOREIRA, I. M. V.; VILELA, L. F.; SANTOS, C.; LIMA, N.; SCHWAN, R. F.; **Volatile compounds and protein profiles analyses of fermented cocoa beans and chocolates from different hybrids cultivated in Brazil.** Food Research International, v. 109, pp. 196-203, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.04.012>.

NARVÁEZ-RIVAS, M.; GALLARDO, E.; LEÓN-CAMACHO, M.; **Analysis of volatile compounds from Iberian hams: a review.** Grasas y Aceites, v. 63, pp. 432–452, 2012.

NARVÁEZ-RIVAS, M.; GALLARDO, E.; LEÓN-CAMACHO, M.; **Analysis of volatile compounds from Iberian hams: a review.** Grasas y Aceites, v. 63(4), pp. 432-454, 2012. <https://doi.org/10.3989/gya.070112>

NIELSEN, D. S.; HØNHOLT, S.; TANO-DEBRAH, K.; JESPERSEN, L.; **Yeast populations associated with Ghanaian cocoa fermentations analysed using denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE).** Yeast, v. 22(4), pp. 271–284, 2005. <https://doi.org/10.1002/yea.v22:410.1002/yea.1207>.

OETTERER, M.; REGITANO-D'ACRE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos.** Barueri-SP: Manole, pp. 1-50, 2006.

ONG, P. K.; ACREE, T. E.; **Similarities in the aroma chemistry of Gewürztraminer variety wines and lychee (*Litchi chinensis* Sonn.) fruit.** Journal of agricultural and food chemistry, v. 47(2), 665-670, 1999.

OWUSU, M.; PETERSEN, M. A.; HEIMDAL, H.; **Effect of fermentation method, roasting and conching conditions on the aroma volatiles of dark chocolate.** Journal of Food Processing & Preservation, v. 36(5), pp. 446-456, 2012. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2011.00602.x>

PASTORELLI, G.; MAGNI, S.; ROSSI, R.; PAGLIARINI, E.; BALDINI, P.; DIRINCK, P.; VAN OPSTAELE, F.; CORINO, C.; **Influence of dietary fat, on fatty acid composition and sensory properties of dry-cured Parma ham.** Meat Science, v. 65, pp. 571–580, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0309-1740\(02\)00250-4](https://doi.org/10.1016/S0309-1740(02)00250-4)

PENNARUN, A. L.; PROST, C.; DEMAIMAY, M.; **Identification and origin of the character-impact compounds of raw oyster *Crassostrea gigas*.** Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 82(14), pp. 1652-1660, 2002.

PÉREZ-PALACIOS, T.; ANTEQUERA, T.; DURÁN, M. L.; CARO, A.; RODRÍGUEZ, P. G.; RUIZ, J.; **MRI-based analysis, lipid composition and sensory traits for studying Iberian dry-cured hams from pigs fed with different diets.** Food Research International, v. 43(1), pp. 248-254, 2010.

PÉREZ-PALACIOS, T.; RUIZ, J.; MARTÍN, D.; GRAU, R.; ANTEQUERA, T.; **Influence of precure freezing on the profile of volatile compounds during the processing of Iberian hams.** Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 90, pp. 882–890, 2010. <https://doi.org/10.1002/jsfa.3899>

PÉREZ-SANTAESCOLÁSTICA, C.; CARBALLO, J.; FULLADOSA, E.; GARCIA-PEREZ, J. V.; BENEDITO, J.; LORENZO, J. M.; **Effect of proteolysis index level on instrumental**

adhesiveness, free amino acids content and volatile compounds profile of dry-cured ham. *Food Research International*, v. 107, pp. 559-566, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.03.001>

PERYAM, D. R.; SWARTZ, V. W.; **Measurement of sensory differences.** *Food Technology*, v. 4, pp. 390–395, 1950.

PETRIČEVIĆ, S.; RADOVČIĆ, N. M.; LUKIĆ, K.; LISTEŠ, E.; MEDIĆ, H.; **Differentiation of dry-cured hams from different processing methods by means of volatile compounds, physico-chemical and sensory analysis.** *Meat Science*, v. 137, pp. 217–227, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2017.12.001>

PEZOA-GARCÍA, N. H.; **Contribution a l'étude d'un capteur por controlar em continu procede de torréfaction.** These (Docteur) – Université de Technologie de Compiègne, Compiègne, p. 170 1989.

PHAM-HUY, L. A.; HE, H.; PHAM-HUY, C.; **Free radicals, antioxidants in disease and health.** *International journal of biomedical science: IJBS*, v. 4(2), p. 89, 2008.

PRAWIRA, M.; BARRINGER, S. A.; **Effects of conching time and ingredients on preference of milk chocolate.** *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 33(5), pp. 571–589, 2009. doi:10.1111/j.1745-4549.2008.00272.

PUGLIESE, C. E.; ANTHONY, L.; STRANG, J. F.; DUDLEY, K.; WALLACE, G. L.; KENWORTHY, L.; **Increasing adaptive behavior skill deficits from childhood to adolescence in autism spectrum disorder: Role of executive function.** *Journal of autism and developmental disorders*, v. 45(6), pp. 1579-1587, 2015.

PUGLIESE, C.; SIRTORI, F.; ŠKRLEP, M.; PIASENTIER, E.; CALAMAI, L.; FRANCI, O.; ČANDEK-POTOKAR, M.; **The effect of ripening time on the chemical, textural, volatile and sensorial traits of Bicep femoris and Semimembranosus muscles of the Slovenian dry-cured ham Kraški pršut.** *Meat Science*, v. 100, pp. 58–68, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2014.09.012>

PURRIÑOS, L.; FRANCO, D.; CARBALLO, J.; LORENZO, J. M.; **Influence of the salting time on volatile compounds during the manufacture of drycured pork shoulder Blacón.** *Meat Science* v. 92, pp. 627–634, 2012.

PYYSAALO, H.; SUIHKO, M.; **Odour characterization and threshold values of some volatile compounds in fresh mushrooms,** *Lebensmittel-Wissenschaft Technologie*, v. 9, pp. 371-373, 1976.

QIAN, M.; REINECCIUS, G.; **Potent aroma compounds in Parmigiano Reggiano cheese studied using a dynamic headspace (purge-trap) method.** *Flavour and Fragrance Journal*, v. 18(3), pp. 252-259, 2003.

RAMÍREZ, R.; CAVA, R.; **Volatile profiles of dry-cured meat products from three different Iberian X Duroc genotypes.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 55(5), pp. 1923-1931, 2007. <https://doi.org/10.1021/jf0628101>

RENISZ, G. E.; **Aplicação da técnica de calorimetria exploratória diferencial em amostras de chocolate para determinar ponto de fusão e cristalização.** Trabalho de conclusão de curso em Engenharia de Alimentos - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2017.

RESANO, H.; SANJUÁN, A. I.; CILLA, I.; RONCALÉS, P.; ALBISU, L. M.; **Sensory attributes that drive consumer acceptability of dry-cured ham and convergence with trained sensory data.** *Meat Science*, v. 84, pp. 344–351, 2010.

RIBEIRO, S. R.; KLEIN, B.; MACHADO RIBEIRO, Q.; DUARTE DOS SANTOS, I.; GOMES GENRO, A. L.; DE FREITAS FERREIRA, D.; JANNER HAMANN, J.; SMANIOTO BARIN, J.; CICHOSKI, A. J.; FRONZA, D.; BOTH, V.; WAGNER, R. **Chemical composition and oxidative stability of eleven pecan cultivars produced in southern Brazil.** *Food Research International*, v.136, Article 109596, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109596>

RODRIGUEZ-CAMPOS, J.; ESCALONA-BUENDÍA, H. B.; OROZCO-AVILA, I.; LUGO-CERVANTES, E.; JARAMILLO-FLORES, M. E.; **Dynamics of volatile and non-volatile compounds in cocoa (*Theobroma cacao* L.) during fermentation and drying processes using principal components analysis.** *Food Research International*, v. 44, n. 1, p. 250-258, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2010.10.028>.

ROSLI, W. I. W.; JINAP, S.; RUSSLY, A. R.; **Effect of roasting time and temperature on volatile components profiles during nib roasting.** In: *Proceedings of the 12th International Cocoa Research Conference*. Salvador, Brasil, Cocoa Producers Alliance. pp. 977 – 991. 1996.

RYCHLIK, M.; BOSSET, J. O.; **Flavour and off-flavour compounds of Swiss Gruyere cheese. Identification of key odorants by quantitative instrumental and sensory studies.** *International Dairy Journal*, v. 11, pp. 903–910, 2001.

RYCHLIK, M., SCHIEBERLE, P., & GROSCH, W. (1998). *Compilation of Odor Thresholds, Odor Qualities and Retention Indices of Key Food Odorants*.

SÁNCHEZ-PEÑA, C. M.; LUNA, G.; GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L.; APARICIO, R.; **Characterization of French and Spanish dry-cured hams: influence of the volatiles from the muscles and the subcutaneous fat quantified by SPME-GC.** *Meat Science*, v. 69(4), pp. 635-645, 2005.

SCHANTZ, B.; ROHM, H.; **Influence of lecithin-PGPR blends on the rheological properties of chocolate.** *Lebensmittel Wissenschaftund Technologie*, v. 38, n. 1, p. 41-45, 2005.

SCHLICH, P.; MCEWAN, J. A.; **Cartographie des Préférences. Un outil statistique pour l'industrie agro-alimentaire.** *Sciences des aliments*, v. 12, pp. 339-355, 1992.

SCHWAN, Rosane, F.; WHEALS, Alan E. **The microbiology of cocoa fermentation and its role in chocolate quality.** *Critical reviews in food science and nutrition*, v. 44, n. 4, p. 205-221, 2004. <http://dx.doi.org/10.1080/10408690490464104>.

SILVA NETO, P. J.; **Sistema de produção de cacau para a Amazônia brasileira.** Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira, Belém, PA (Brasil), 2001.

SIMIQUÉLI, A. A.; DA SILVA, R. C. S. N.; GOMIDE, A. I.; MINIM, L. A.; MINIM, V. P. R.; **Blends for an alternative to dark chocolate: approach with sensory panel and consumers.** Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos, v. 36(1), pp. 1-12, 2019. <http://dx.doi.org/10.5380/bceppa.v36i2.56776>

SOUZA, A. S. L.; Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa de chocolates amargos. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB, p.110, 2010.

SPANIER, A. M.; SHAHIDI, F.; PARLIAMENT, T. H.; MUSSINAN, C.; HO, C.T.; TRATRAS, E.; **Food Flavors and Chemistry Advances of the New Millennium**; The Royal Society of Chemistry, Athenaeum Press Ltd, Gateshead, Tyne and Wear, UK; Special Publication N°. 274, ISBN 0-85404-875-8, pp. 658, 2000.

SPECHT, K.; BALTES, W.; **Identification of volatile flavor compounds with high aroma values from shallow-fried beef.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 42(10), pp. 2246-2253. (1994).

STONE, H.; SIDEL, J.; **Sensory Evaluation Practices.** 3.ed. Academic Press, Redwood City, California, p. 394, 2004.

TOKER, O. S.; PALABIYIK, I.; KONAR, N.; **Chocolate quality and conching.** Trends in Food Science and Technology, v. 91, pp. 446-453, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.07.047>

TOKER, O. S.; PALABIYIK, I.; PIROUZIAN, H. R.; AKTAR, T.; KONAR, N.; **Chocolate aroma: Factors, importance and analysis.** Trends in Food Science & Technology, v. 99, pp. 580-592, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.03.035>

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

TUENTER, E.; DELBAERE, C.; DE WINNE, A.; BIJTTEBIER, S.; CUSTERS, D.; FOUBERT, K.; VAN DURME, J.; MESSENS, K.; DEWETTINCK, K.; PIETERS, L.; **Non-volatile and volatile composition of West African bulk and Ecuadorian fine-flavor cocoa liquor and chocolate.** Food Research International, Article 108943, 2020. doi:10.1016/j.foodres.2019.10894.

VAN PRAAG, M.; STEIN, H.; TIBBETTS, S.; **Steam volatile aroma constituents of roasted cocoa beans.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 16, pp. 1005–1008, 1968.

VARELA, P.; ARES, G.; **Recent Advances in Consumer Science. Methods in Consumer Research.** v. 1, Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, pp. 3-21, 2018.

VASCONCELOS, C. M.; **Caracterização físico-química e sensorial de iogurte “light” com farinha de yacon (*Smallanthus sonchifolius*).** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, p. 56, 2010.

VIEIRA, A. C. D.; **Os fatores que influenciam o processo de compra e consumo de chocolate.** (2008).

VISSOTTO, F. Z.; 2000. **Processo de fabricação de chocolate.** In: Manual Técnico do Seminário Produtos Diet e Light. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, p. 154, 2000.

WAEHRENS, S. S.; ZHANG, S.; HEDELUND, P. I.; PETERSEN, M. A.; BYRNE, D. V.; **Application of the fast sensory method ‘Rate-All-That-Apply’ in chocolate Quality Control compared with DHS-GC-MS.** International Journal of Food Science & Technology, v. 51(8), pp. 1877-1887, 2016. doi:10.1111/ijfs.13161

WANSINK, B.; **Response to “Measuring consumer responses to food products”.** Sensory tests that predict consumer acceptance. Food Quality and Preference, v. 14, pp. 23–26, 2003. [10.1016/S0950-3293\(02\)00035-6](https://doi.org/10.1016/S0950-3293(02)00035-6)

YONG, L. F. M.; ACREE, T. E.; LAVIN, E. H.; BUTTS, R. M.; **Thermal Generation of Aromas,** T. Parliament et al., Eds., 1989.

ZIEGLEDER, G., BEITRAGE, L.; **Aroma problemen in der Schokoladen technologie,** Fraunhofer Jahresber. pp. 101-106, 1987. In: MAARSE, H. Volatile compounds in foods and beverages; A Series of Monographs, Textbooks, and Reference Books I edited by Henk Maarse. 1st ed. (Food science and technology:44) ISBN 0- 8247-8390- 5 (Marcel Dekker, Inc., New York): 44, pp. 271; p. 783, 1991.

APÊNDICE 01**Ficha de seleção dos colaboradores para teste sensorial**

Nome:

Idade:

Sexo: Masculino FemininoTurno de trabalho: 1° Turno 2° Turno

E-mail para contato: _____

1- Existe algum dia em que você possa participar da seção de degustação?

2- Indique o quanto você gosta dos produtos abaixo:

a) Chocolate ao leite:

 Gosto Nem gosto nem desgosto Não gosto

b) Chocolate meio amargo:

 Gosto Nem gosto nem desgosto Não gosto

c) Chocolate amargo:

 Gosto Nem gosto nem desgosto Não gosto

3- Com que frequência você consome chocolate ao leite?

 Todos os dias Ao menos 1 vez por semana ao menos 1 vez a cada 15 dias ao menos 1 vez por mês Raramente Não consumo

4- Com que frequência você consome chocolate meio amargo?

 Todos os dias Ao menos 1 vez por semana ao menos 1 vez a cada 15 dias ao menos 1 vez por mês

Raramente

Não consumo

5- Com que frequência você consome chocolate amargo?

Todos os dias

Ao menos 1 vez por semana

ao menos 1 vez a cada 15 dias

ao menos 1 vez por mês

Raramente

Não consumo

6- Você é fumante?

Sim Não

7- Cite alimentos ou ingredientes que você desgosta muito?

8 - Você tem alergia ou intolerância a algum alimento ou ingrediente?

Intolerantes a lactose;

Alérgico a proteína do leite;

Alérgico a Soja;

Alérgico ao Amendoim;

Alérgico a Amêndoas;

Alérgico a Avelã;

Alérgico a castanha-de-caju;

Alérgico a castanha-do-pará;

Alérgico a nozes;

Outros.

Cite quais: _____

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

10- Você se encontra em dieta por questão de saúde? Caso positivo, explique.

11- Indique se você possui:

- Diabetes.
- Hipertensão.
- Hipoglicemia.
- Doença bucal.
- Celíaco (alergia a glúten).

APÊNDICE 02**Gostos Básicos**

Nome: _____

Você está recebendo 4 amostras que apresentam os gostos básicos para alimentos: salgado, doce, amargo e ácido. Prove as amostras da esquerda para a direita, tomando água entre uma amostra e outra, e indique qual amostra se refere a qual gosto.

Número da amostra:

Amargo: _____

Doce: _____

Salgado: _____

Ácido: _____

Comentários:

APÊNDICE 03**Teste triangular: Discriminativo Triangular**

Nome: _____

Você está recebendo 3 amostras de chocolate, sendo duas delas iguais e uma diferente. Prove as amostras da esquerda para a direita, tomando água entre uma amostra e outra, e indique qual das amostras é a diferente.

Código da amostra diferente: _____

Comentários:

APÊNDICE 04**Teste de comparação pareada: Discriminativo de Comparação Direcional**

Nome: _____

Você está recebendo 2 amostras de chocolate. Prove as amostras da esquerda para a direita, tomando água entre uma amostra e outra, e indique qual das amostras é a mais amarga.

Mais amargo: _____

Comentários:

APÊNDICE 05**Teste de perfil descritivo quantitativo**

Você está recebendo uma amostra de liquor de cacau. Prove a amostra tomando água entre os atributos indicados a intensidade conforme legenda abaixo.

Nome: _____

Lote: _____

Estado: _____

1 - Extremamente Fraco; 2 - Muito Fraco; 3 - Fraco; 4 - Moderado; 5 - Forte; 6 - Muito Forte; 7 - Extremamente Forte.

Chocolate	Amargo	Acidez	Madeira	Fumaça	Alcalinidade	Verde	Adstringente
Floral	Queimado	Mofo	Cacau				

Comentários: