

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
(CEFET-MG)**

Rafaela de Oliveira Silva

**COMPOSTOS FENÓLICOS DO CACAU: PERFIL, PROPRIEDADES QUÍMICAS E
COMPOSTOS BIOATIVOS**

Belo Horizonte (MG)

2021

Rafaela de Oliveira Silva

**COMPOSTOS FENÓLICOS DO CACAU: PERFIL, PROPRIEDADES QUÍMICAS E
COMPOSTOS BIOATIVOS**

**Trabalho de conclusão de curso apresentado
como requisito parcial para a obtenção do
título de Bacharel em Química Tecnológica.
Orientador: Prof. Dr. Cleverson Fernando
Garcia.
Coorientadora: Prof^ª. Dra. Flávia Augusta
Guilherme Gonçalves Rezende.**

CEFET-MG

Belo Horizonte (MG)

2021

Rafaela de Oliveira Silva

**COMPOSTOS FENÓLICOS DO CACAU: PERFIL, PROPRIEDADES QUÍMICAS E
COMPOSTOS BIOATIVOS**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado em
Química Tecnológica
CEFET-MG**

Belo Horizonte, 23 de agosto de 2021

**Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia
(Orientador – CEFET-MG)**

**Prof^a. Dra. Flávia Augusta Guilherme Gonçalves Rezende
(Coorientadora – CEFET-MG)**

**Prof^a. Dra. Adriana Akemi Okuma
(Avaliadora – CEFET-MG)**

**Prof^a. Dra. Maria Aparecida Vieira Teixeira Garcia
(Avaliadora – UFMG)**

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas foram essenciais para a realização deste trabalho e sou profundamente grata a todos. E agora, ver os resultados de tudo isso é extremamente gratificante e não posso deixar de agradecer a todos que estiveram ao meu lado desde o início.

Agradeço a Deus, por sempre ter me dado forças e coragem nos dias mais difíceis e pelas pessoas maravilhosas que colocou no meu caminho para me incentivar a chegar até aqui.

Agradeço a minha mãe, Romilda, por ser a mulher forte, dedicada e carinhosa que sempre foi. Por ter se disposto a me ensinar tudo o que sei e estar comigo quando precisava de um abraço depois de um dia cansativo. Por nunca me deixar desistir e me apoiar ao longo de todo esse tempo.

Agradeço a todos os meus amigos, tanto os que me acompanham desde quando eu não sabia o que queria ser, tanto os que ganhei ao longo desse curso. Vocês são parte fundamental nessa jornada, com as risadas, as brincadeiras, os conselhos, os abraços, os dias que precisava desabafar e me distrair um pouco e acima de tudo por sempre acreditarem em mim. Obrigada por permanecerem ao meu lado.

E por fim, agradeço aos professores incríveis que tive o privilégio de aprender tudo o que sei sobre minha futura profissão. Agradeço não só pelo tempo dentro da sala de aula, mas pela disponibilidade de atender os alunos para conversas, não só acadêmicas, mas também sobre o futuro e como se preparar para ele. Eu admiro muito todos e espero ser uma profissional tão competente quanto vocês um dia.

A todos que me incentivaram a chegar até aqui, muito obrigada.

RESUMO

O cacau é um dos principais alimentos com alegação de propriedade funcional ou de saúde, consumidos mundialmente e apresenta grande importância comercial, sendo o Brasil um dos grandes produtores mundiais. Dentre os componentes bioativos do cacau, destacam-se os compostos fenólicos que estão associados a diversos efeitos benéficos à saúde humana como atividade antioxidante, efeitos cardioprotetores e redução do colesterol. Sendo assim, este trabalho tem como objetivos estudar os compostos fenólicos do cacau, suas características e aplicações, analisar a relação desses compostos no chocolate, bem como reunir e revisar estudos realizados acerca dos benefícios dos compostos fenólicos para a saúde. O grão de cacau passa por diversas fases de processamento desde seu cultivo, com diversos cuidados para que cresça livre de pragas, até o beneficiamento, estando pronto para etapas de fabricação de outros derivados, como o chocolate. Dentre os polifenóis do cacau, os flavonoides são os mais abundantes e são responsáveis por grande parte das funcionalidades do fruto, como a atividade antioxidante, sequestro de radicais livres, oxidação de lipídios e lipoproteínas, propriedades antimutagênicas e auxílio na redução da pressão arterial. Classes específicas como os flavonóis e procianidinas são responsáveis por outros efeitos como a atividade anti-inflamatória e efeitos cutâneos. O chocolate é a principal forma de consumo do cacau, sendo estudos realizados para analisar a atividade dos polifenóis após os processos de beneficiamento. Uma grande redução dos compostos e da atividade antioxidante foram observadas, após as etapas de processamento de fermentação e alcalinização. Entretanto, o chocolate, principalmente do tipo amargo, apresenta uma quantidade significativa dos referidos compostos bioativos, devido ao maior teor de cacau na sua composição. Em conclusão, os dados reunidos neste trabalho mostram que o cacau tem grandes quantidades de compostos fenólicos que promovem efeitos positivos na saúde humana e devem fazer parte de uma dieta saudável. Além disso, foi possível estabelecer que quanto maior o teor de cacau em seu derivado, maiores serão os teores de compostos bioativos, considerando os processamentos da matéria-prima, possibilitando maiores efeitos benéficos à saúde do consumidor.

Palavras-chave: Cacau. Flavonoides. Taninos. Compostos Bioativos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Três principais variedades de cacau.	4
Figura 2 - Frutos do cacau em diferentes estágios de maturação.	5
Figura 3 - Processo de desenvolvimento da vassoura-de-bruxa.	6
Figura 4 - Frutos que cresceram de flores contaminadas com a vassoura-de-bruxa.	7
Figura 5 - Modelo de cocho para fermentação do cacau.	8
Figura 6 - Secagem natural das sementes de cacau.	9
Figura 7 - Cacau ensacado para armazenamento.	9
Figura 8 - Distribuição da produção mundial de cacau em 2019.	11
Figura 9 - Exemplos de estruturas dos compostos fenólicos.	12
Figura 10 - Exemplos das classes de polifenóis mais comuns na natureza.	13
Figura 11 - Estruturas de ressonância do íon fenolato.	14
Figura 12 - Classificação dos compostos fenólicos encontrados no cacau.	14
Figura 13 - Estruturas químicas das classes de flavonoides presentes no cacau.	15
Figura 14 - Reação dos flavonoides com os radicais livres peroxil e hidroxil.	15
Figura 15 - Reação de Fenton.	16
Figura 16 - Biossíntese dos flavonoides.	17
Figura 17 - Estruturas dos flavanóis (+)-catequina e (-)-epicatequina.	18
Figura 18 - Biossíntese dos taninos condensados.	19
Figura 19 - Fórmula estrutural do ácido araquidônico.	24
Figura 20 - Fórmula estrutural do leucotrieno B ₄	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das amêndoas de cacau	7
Tabela 2 - Preço pago ao produtor (R\$/Kg) pela amêndoa de cacau.....	8
Tabela 3 - Valores médios encontrados para os polifenóis totais (PT) e capacidade antioxidante (CA), após fermentação e secagem dos grãos de cacau.....	24

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABTS – Radical 2,2-azinobis
CA – Capacidade antioxidante
CoA – Coenzima A
COX – ciclooxigenase
DA – dermatite atópica
DNA – Ácido desoxirribonucleico
DPPH• – Radical livre estável 1,1-difenil-2-picril-hidrazila
ECA – Angiotensina
e-NOS – Óxido nítrico-sintase endotelial
HDL – lipoproteína de alta densidade
IgE – Imunoglobulina E
iNOS – óxido nítrico sintase induzível
LDL – Lipoproteína de baixa densidade
LOX – lipoxigenase
NF- κ B – Fator nuclear kappa B
NO – Óxido nítrico
ORAC – *Oxygen Radical Absorbance Capacity*
PAL – Fenilalanina-amônia-liase
PT – Polifenóis totais
ROS – espécies reativas de oxigênio
TNF- α – Fator de necrose tumoral alfa
Trolox – Ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico
UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 METODOLOGIA.....	3
3 DESENVOLVIMENTO.....	4
3.1 Cacau	4
3.1.1 Origem	4
3.1.2 Cultivo	5
3.1.3 Beneficiamento.....	7
3.1.4 Mercado.....	9
3.2 Compostos Fenólicos do Cacau	11
3.2.1 Biossíntese dos compostos fenólicos	16
3.2.2 Propriedades associadas aos compostos bioativos.....	19
3.2.2.1 Capacidade antioxidante	20
3.2.2.2 Efeitos cardioprotetores	22
3.2.2.3 Atividade anti-inflamatória	23
3.2.2.4 Efeitos cutâneos	25
3.3 Compostos fenólicos no chocolate	26
4 CONCLUSÃO.....	29
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30

1 INTRODUÇÃO

Alguns alimentos são conhecidos por conterem componentes que apresentam benefícios à saúde, sendo esses componentes os compostos bioativos. Dentre esses alimentos pode-se destacar vinho tinto, cacau, chás preto e verde, peixes de águas frias e cereais como nozes e aveia (RIBEIRO; CARVALHO, 2016).

Os compostos bioativos são nutrientes ou não nutrientes consumidos normalmente como componente de um alimento e exercem ações metabólicas ou fisiológicas específicas no organismo (ANVISA, 2018). Algumas dessas ações podem ser de agente antioxidante, bloqueio da atividade de toxinas, ativação de enzimas e até a destruição de bactérias gastrointestinais nocivas. Os principais compostos já identificados com essas funções são carotenoides, fitoesteróis, flavonoides, fosfolipídios, organosulfurados e polifenóis (ANVISA, 2020; FIGUEIREDO, 2015).

Dentre as 100 fontes mais ricas em polifenóis, o cacau é classificado em quarto lugar, sendo superado apenas pelo cravo, hortelã e erva-doce. Entretanto, essas especiarias sazonais são amplamente utilizadas apenas em alguns países. Logo, o cacau é considerado o alimento mais rico em polifenóis consumido em larga escala em todo o mundo (HERNÁNDEZ; MÉNDEZ; GIRALDO, 2020).

O cacau (*Theobroma cacao*) é consumido principalmente na forma de seus produtos comerciais, que também apresentam benefícios à saúde, mesmo que em menor escala. É uma importante matéria-prima agrícola nacional, sendo o Brasil um dos principais produtores mundiais do fruto e tendo a maior produção do país no estado da Bahia. Além de ser reconhecido pelo seu sabor, importância econômica e nutricional, o cacau e seus derivados, são conhecidos por suas propriedades funcionais, principalmente a ação antioxidante promovida pelos compostos fenólicos presentes no fruto (PIMENTEL, 2016). Além da capacidade antioxidante do cacau, estudos comprovam outros efeitos benéficos para a saúde como atividade anti-inflamatória, efeitos cardioprotetores e cutâneos (GARCIA et al., 2018; RIBAS; GONÇALVES; MAZUR, 2018; RIBEIRO; CARVALHO, 2016).

Os principais compostos fenólicos do cacau são os flavonoides e os taninos. Os flavonoides são metabólitos secundários formados por dois anéis aromáticos ligados por um heterociclo oxigenado. A partir do padrão de hidroxilação e das variações nos anéis, esses podem ser classificados, por exemplo, em flavonóis, flavonas, flavanóis, flavanonas, antocianidinas e isoflavonas. Já os taninos podem ser divididos em condensados e hidrolisáveis de acordo com sua cadeia carbônica (PIMENTEL, ELIAS, PHILIPPI, 2019).

Existe uma crescente preocupação da população com sua saúde, que sofre cada vez mais com doenças crônicas não transmissíveis, como diabetes, hipertensão e colesterol alto (CARDOSO, 2021). Portanto, o Brasil possui um forte aliado para o combate a essas doenças, sendo esse um dos maiores produtores de cacau do mundo.

Sendo assim, este trabalho tem como objetivos estudar os compostos fenólicos do cacau, suas características e aplicações, analisar a relação desses compostos no chocolate, bem como reunir e revisar estudos realizados acerca dos benefícios dos compostos fenólicos para a saúde.

2 METODOLOGIA

A pesquisa foi realizada através da utilização dos bancos de dados SCIELO, Google Acadêmico e PUBMED. Foram selecionados artigos originais, de revisão, diretrizes e literaturas escritas nas línguas inglesa e portuguesa, entre os anos de 2015 e 2021, abordando o cacau, seu cultivo, mercado, compostos fenólicos e relação com efeitos benéficos para a saúde. O processo de seleção foi no período de março a agosto de 2021 e consistiu em identificar os artigos através dos termos ou palavras-chave, análise do título e posteriormente do seu resumo. Por fim, foi feita a leitura integral do artigo tendo como critérios de inclusão e exclusão o fato do artigo abordar o cacau e a sua composição, com foco na relação entre eles e a saúde.

Para contemplar a legislação vigente no Brasil, foram utilizadas as resoluções da Agência Nacional de Vigilância Sanitária como base da pesquisa. A estratégia da busca eletrônica consistiu em utilizar os seguintes termos como chave da pesquisa: cacau, compostos fenólicos, saúde, antioxidante, efeitos cardioprotetores.

3 DESENVOLVIMENTO

3.1 Cacau

3.1.1 Origem

O cacaueteiro tem origem no continente americano, mais precisamente da região das bacias dos rios Amazonas e Orinoco, caracteriza-se como uma planta perene, arbórea dicotiledônea, pertencente ao gênero *Theobroma*, sendo a espécie mais cultivada a *Theobroma cacao*. Podem ser divididos em três variedades: grupo Criollo, grupo Forasteiros e Trinitários (ALMEIDA, 2007).

As variedades do grupo Criollo apresentam frutos grandes e geralmente casca fina e rugosa, com muita polpa, o que leva a um cacau de qualidade superior, com sabor de pouca adstringência e amargor, sendo considerado o “cacau fino”. São atualmente encontrados na Colômbia, México e Venezuela. É um grupo muito susceptível a doenças, dificultando seu cultivo e, por consequência, possui uma baixa produção mundial (PIMENTEL, 2016; SENAR, 2018).

Já as variedades do grupo Forasteiro representam a maior faixa da produção mundial de cacau, cerca de 80%. O cacau desse grupo é conhecido como “tipo básico” e é amplamente cultivado na Bahia, Amazônia e países da África. Por fim, o grupo Trinitários é resultado de um cruzamento dos dois grupos anteriormente apresentados, como mostrado na Figura 1, e exibem características das duas variedades (PIMENTEL, 2016; SENAR, 2018).

Figura 1 - Três principais variedades de cacau.



Fonte: TERRA DO CHOCOLATE, 2019.

Desde o século XVII, o cacau vem sendo cultivado na sua região originária e, atualmente, cada vez mais tecnologias vêm sendo incorporadas à produção, como a utilização de melhoramento genético e produção de mudas, gerando a elevação da produtividade e

rentabilidade. No século XVIII, o cultivo do cacau foi expandido para o sul da Bahia, onde se encontra a maior produção do país, concentrando 62% da produção, seguido pela Região Norte com 34% (SENAR, 2018).

3.1.2 Cultivo

O cacaeiro é exigente quanto ao clima e ao solo nos quais se faz o seu plantio. Em geral, as temperaturas não podem ser menores do que 22 °C e nem maiores do que 28 °C, para que ocorra uma boa floração e, em consequência, uma boa formação de novos frutos. Em relação ao solo, deve-se atentar a profundidade de plantio (acima de 1 metro), ao tipo de solo (textura argilo-arenosa) e sua boa drenagem. Ressalta-se ainda que a quantidade de chuvas deve ser abundante na região, sendo ideal uma média anual de 1500 mm (SENAR, 2018).

As árvores podem atingir 20 metros de altura em condição de extrativismo, mas quando proveniente de sementes, têm entre 5 e 8 metros. Um cacaeiro pode produzir anualmente mais de 100.000 flores, mas apenas 5% serão fertilizadas e ainda, 0,1% realmente darão origem aos frutos, mostrados na Figura 2. O período entre a polinização das flores até o amadurecimento completo do fruto leva cerca de 140 a 205 dias. Geralmente são necessários, em média, 15 a 31 frutos para se obter 1 Kg de cacau comercial (BRASIL, 2020).

Figura 2 - Frutos do cacaeiro em diferentes estágios de maturação.



Fonte: SENAR, 2018.

O sombreamento da área de cultivo do cacau é extremamente importante para que as plantas não permaneçam sobre a ação direta dos raios solares. Quando não há mata nativa na

região da plantação, deve ser feito o plantio de outras culturas ao redor da área para garantir o sombreamento dos cacauzeiros. Esse pode ser provisório ou definitivo, sendo realizado de 6 meses a um ano antes do plantio da lavoura (BRASIL, 2020).

Durante o manejo da plantação deve-se contemplar os seguintes pontos: controle de plantas invasoras, escoramento e poda. As plantas invasoras competem pelos nutrientes, água e luz com os cacauzeiros, por isso deve-se controlar o crescimento dessas plantas até a fase em que as copas das árvores de cacau se toquem. O escoramento deve ser feito quando as árvores tombam, devido à grande quantidade de frutos, solo raso ou tipo de formação da copa. A poda é executada para que haja o controle de crescimento da planta, deixando-as com 4 a 5 metros, altura ideal para o crescimento de frutos. Além disso, ela ainda é importante para controlar a luminosidade e arejamento dentro da lavoura (ADAFAX, 2013).

Outro ponto importante para o desenvolvimento saudável dos frutos é o controle de pragas e doenças. As mais comuns nas plantações de cacau são a vassoura-de-bruxa, podridão-parda, mal do facão, mal-rosado, podridão de raízes, antracnose e morte súbita. Os principais meios de controle são o plantio de árvores resistentes, aplicação de fungicida e uso de agentes biológicos (ADAFAX, 2013; SENAR, 2018).

A doença mais destrutiva para as lavouras de cacau no Brasil é a vassoura-de-bruxa, chegando a registros de mais de 70% de perdas em produções na Amazônia. O fungo causador dessa praga é o *Moniliophthora perniciosa* e é caracterizada pelo crescimento acelerado do broto apical, tornando-os inchados e com folhas retorcidas. No estágio inicial, as vassouras são verdes e adotam uma coloração marrom escura quando estão totalmente secas, como mostrado na Figura 3 (BRASIL, 2020). Na Figura 4 (p. 7) é possível observar os frutos que cresceram a partir de plantas contaminadas com a vassoura-de-bruxa.

Figura 3 - Processo de desenvolvimento da vassoura-de-bruxa.



Fonte: BRASIL, 2020.

Figura 4 - Frutos que cresceram de flores contaminadas com a vassoura-de-bruxa.



Fonte: BRASIL, 2020.

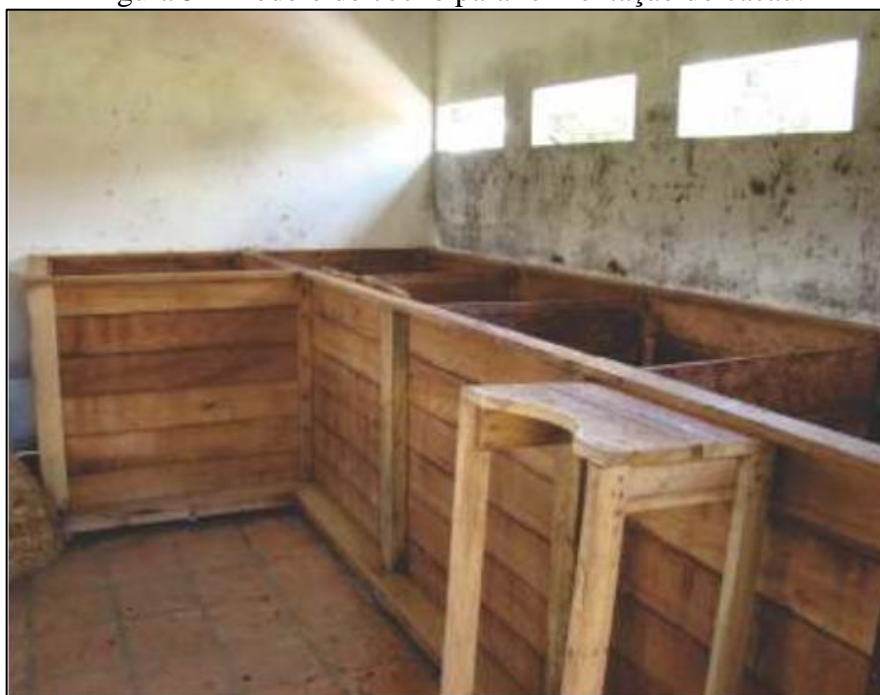
Por fim, realiza-se a colheita dos frutos maduros e saudáveis, utilizando-se um podão ou tesoura de poda e deixando-os no chão. Em seguida, recolhem-se os frutos, que serão quebrados para a retirada das amêndoas, sendo essas levadas para a primeira etapa de beneficiamento: a fermentação (BRASIL, 2020).

3.1.3 Beneficiamento

O beneficiamento do cacau inicia-se na propriedade do produtor com a fermentação, na qual ocorre a morte do embrião da semente e dá-se início a formação do sabor e do aroma característicos do chocolate. Essa etapa é realizada em cochos de madeira (Figura 5, p. 8), dura em média 5 dias e nesse período, as amêndoas ou cacau mole, devem ser remexidas após 48 e 72 horas. Esse modo de fermentação geralmente não é uniforme, gerando sementes com baixa qualidade (PIMENTEL, 2016; SENAR, 2018).

Durante o processo, ocorre o desenvolvimento de diversos microrganismos, em consequência à grande quantidade de açúcares presentes nas amêndoas. Alguns desses microrganismos são: leveduras (*Hanseniaspora guilliermondii* e *Saccharomyces cerevisiae*), bactérias lácticas (*Lactobacillus pentosus* e *Lactobacillus fermentum*) e bactérias acéticas (*Acetobacter pasteurianus* e *Gluconobacter frateurii*), que são responsáveis pela produção de álcool, ácido láctico e ácido acético, respectivamente (PIMENTEL, 2016).

Figura 5 - Modelo de cocho para fermentação do cacau.



Fonte: MARTINS et al., 2011.

Logo após o processo de fermentação, dá-se início a secagem das amêndoas, que pode ser realizada de forma natural, artificial ou mista. Este processo reduz a umidade das sementes e permite a finalização das reações químicas que começaram durante a fermentação. O tempo de duração da secagem é determinado de acordo com a umidade das sementes, que deve apresentar umidade final próxima a 7% (SENAR, 2018).

A secagem natural é o método mais utilizado e mais barato para o produtor, um exemplo pode ser observado na Figura 6 (p. 9). Consiste na exposição das sementes ao sol, sobre uma barçaça, de preferência com uma cobertura móvel para que seja possível cobrir rapidamente as amêndoas em caso de chuva. Essa barçaça deve ser uma estrutura elevada, de no mínimo 5 cm, de madeira e bem arejada. Deve-se fazer o revolvimento constante da massa e evitar-se o contato da mesma com o ar úmido da noite (BUENO, 2017).

Existem vários modelos de secadores para a secagem artificial como o secador tubular e a estufa solar. Este é um processo muito mais rápido do que o natural, porém de custo elevado, ideal para períodos chuvosos ou no caso de grandes colheitas. Enfim, deve-se armazenar o cacau em local seco previamente, por até 90 dias até ser encaminhado para a indústria de processamento. É recomendado ensacar o produto e mantê-lo em local arejado e bem iluminado (Figura 7, p. 9), evitando-se a presença de insetos e outros pequenos animais (BUENO, 2017).

Figura 6 - Secagem natural das sementes de cacau.



Fonte: BRASIL, 2020.

Figura 7 - Cacau ensacado para armazenamento.



Fonte: SENAR, 2018.

3.1.4 Mercado

O cacau é conhecido principalmente pela sua utilização na fabricação de chocolates, porém pode ser utilizado na fabricação de diversos produtos como sucos, iogurtes, geleias, sorvetes, destilados e fermentados finos como vinho e vinagre. Além disso, a indústria farmacêutica e cosmética utiliza a manteiga e o óleo do cacau para fabricação de seus produtos. Ainda é possível produzir mel de cacau durante a fermentação das amêndoas, mas esse ainda é um produto pouco conhecido no mercado (SOUZA, 2019).

A classificação das amêndoas de cacau é apresentada na Tabela 1, definida e regulamentada pela Instrução Normativa nº 38, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa), de 23 de junho de 2008, expressa pela tolerância de defeitos.

Tabela 1 - Classificação das amêndoas de cacau.

Enquadramento do produto	Defeitos (%)					
	Mofadas	Fumaça	Danificadas por insetos	Ardósia	Germinadas	Achatadas
Tipo 1	0 a 4	0 a 1	0 a 4	0 a 5	0 a 5	0 a 5
Tipo 2	> 4 a 6	> 1 a 4	> 4 a 6	> 5 a 10	> 5 a 6	> 5 a 6
Tipo 3	> 6 a 12	> 4 a 6	> 6 a 8	> 10 a 15	> 6 a 7	> 6 a 7
Fora de Tipo	> 12 a 25	> 6	> 8	> 15	> 7	> 7

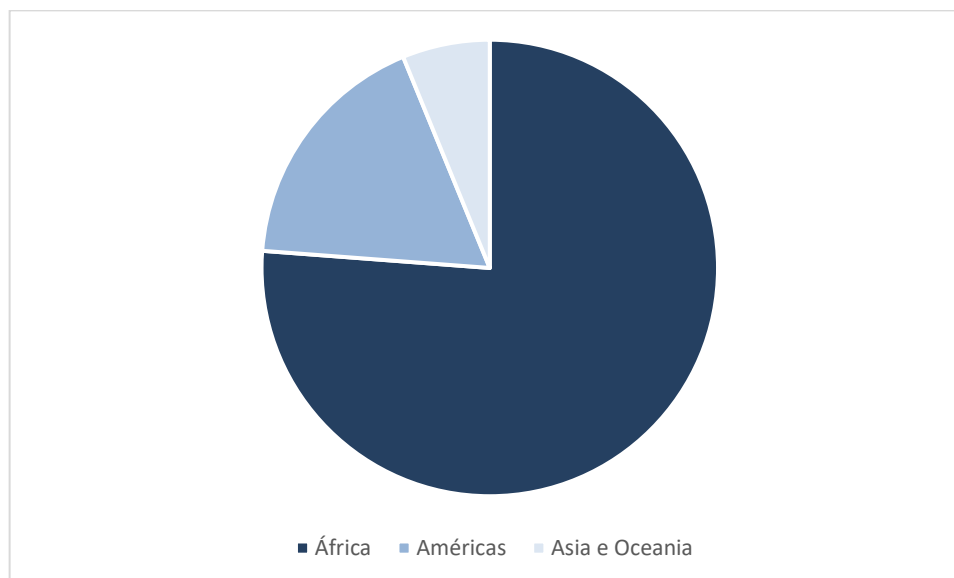
Fonte: BRASIL, 2008.

As amêndoas enquadradas como Fora de Tipo ou desclassificadas podem ser rebeneficiadas, recompostas ou mescladas com objetivo de enquadramento em algum tipo. Entretanto, se a amêndoa apresentar valores acima de 25% de mofo, não podem ser reaproveitadas, não podendo ser comercializadas e nem entrar no país, em caso de importação. Caso o produto apresente mais de um defeito, deve-se considerar o mais grave para enquadramento nos tipos. A escala de gravidade é: mofadas, fumaça (aroma percebido nas amêndoas de cacau com características de defumado), danificadas por insetos, ardósia (as amêndoas não fermentadas, de coloração cinzento-escuro ou roxas, com embrião branco ou marfim e que podem se apresentar compactas), germinadas e achatadas (BRASIL, 2008).

Em 2019, a produção mundial de cacau foi de aproximadamente 4,784 milhões de toneladas. O continente africano concentrou 76,2% dessa produção, sendo Costa do Marfim e Ghana os maiores produtores. Em seguida, as Américas, com 17,6%, sendo os maiores representantes o Equador e o Brasil. Por fim, a Ásia e a Oceania concentram juntas 6,2% (Figura 8, p. 11). Para ano de 2021, estima-se uma produção de 4,843 milhões de toneladas, o que representa um aumento de 1,23% (ICCO, 2021).

Os preços das amêndoas de cacau seguem em alta desde meados de 2018. Os países africanos, sendo os maiores produtores mundiais, influenciam os preços internacionais, incluindo os preços no Brasil. A Tabela 2 (p. 11) apresenta os preços comercializados em julho de 2019 no Brasil, incluindo a comparação com os valores comercializados no ano anterior e mês anterior (SOUZA, 2019).

Figura 8 - Distribuição da produção mundial de cacau em 2019.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 2 - Preço pago ao produtor (R\$/Kg) pela amêndoa de cacau brasileira.

Unidade da Federação	JUL/18	JUN/19	JUL/19
AM	4,77	5,88	5,81
PA	9,50	9,43	9,37
BA	9,92	10,25	10,08
RO	9,05	8,76	8,80
ES	9,83	10,27	9,91

Fonte: SOUZA, 2019.

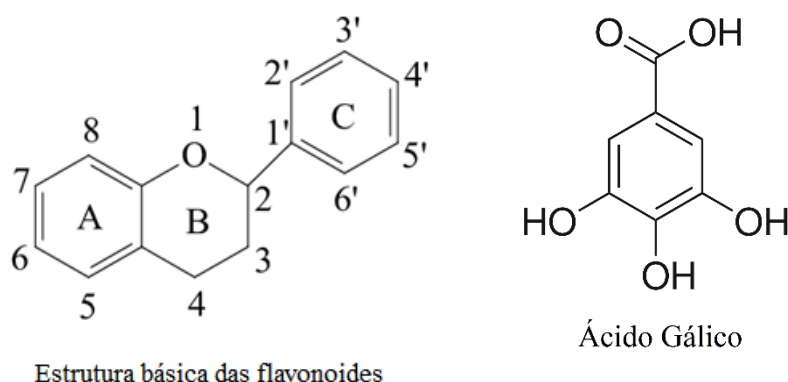
Observando-se os dados para o estado da Bahia, que concentra a maior produção do país, é possível identificar uma alta do preço de 1,61% em relação ao ano anterior e uma pequena queda de 1,66% em relação ao mês anterior. Os outros estados apresentaram pequenas variações para mais ou para menos em relação ao mês anterior, porém em relação ao ano anterior, o estado do Amazonas apresentou uma grande alta dos preços, enquanto as outras localidades permaneceram com pequenas alterações.

3.2 Compostos Fenólicos do Cacau

Os compostos fenólicos ou polifenóis estão presentes em diversos alimentos que fazem parte da dieta humana como frutas, vegetais e cereais. Podem apresentar uma estrutura simples ou alto grau de polimerização. Possuem um ou mais anéis aromáticos com pelo menos um

substituinte hidroxílico e podem apresentar outros grupos funcionais (Figura 9). São originados a partir do metabolismo secundário de plantas em situações de estresse como infecções, feridas, radiações ultravioletas (UV) entre outros. Apresentam uma grande diversidade, podendo ser divididos de acordo com a quantidade de anéis aromáticos e com os grupos substituintes ligados a molécula (PIMENTEL; ELIAS; PHILIPPI, 2019).

Figura 9 - Exemplos de estruturas dos compostos fenólicos.



Fonte: Autoria própria.

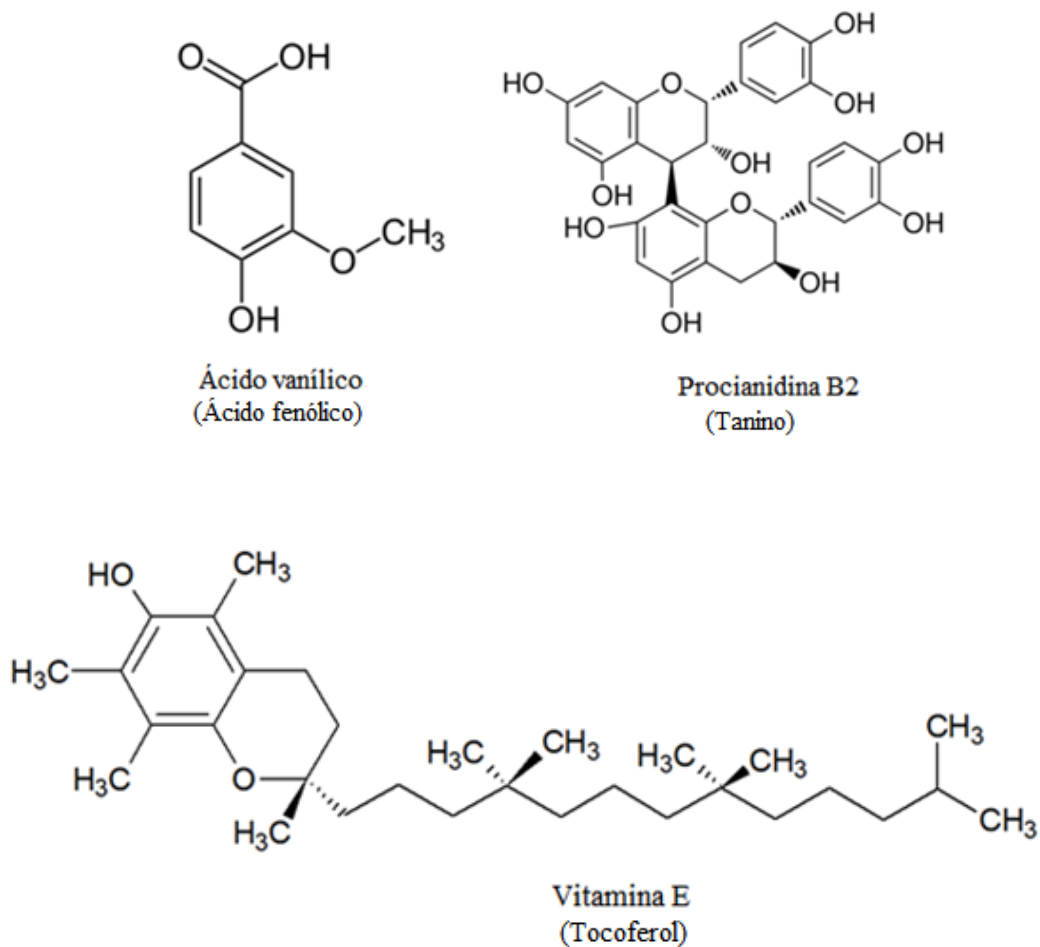
Esses compostos desempenham papel fundamental como agentes antipatogênicos e no crescimento, reprodução e pigmentação de vegetais. Em outros alimentos podem ser responsáveis pela cor, adstringência e estabilidade oxidativa. Os polifenóis podem ser classificados em diversas categorias, sendo as mais comumente encontradas na natureza os flavonoides, ácidos fenólicos, os taninos e os tocoferóis (Figura 10, p. 13) (ANGELO; JORGE, 2007).

Os fenóis ($pK_a \sim 10$) apresentam uma acidez maior comparado a dos álcoois ($pK_a \sim 16$), devido a estabilização promovida pelas estruturas de ressonância, apresentadas na Figura 11 (p. 14). Caso a estrutura do fenol possua substituintes, esses influenciaram a estabilidade da base conjugada: grupos que aumentam a densidade eletrônica do anel aromático, diminuem a estabilidade, e grupos que diminuem a densidade, aumentam a estabilidade. Em relação as reações típicas dos fenóis, pode-se citar as reações como nucleófilos, podendo ser convertidos em ésteres quando reagem com cloretos de ácidos ou anidridos de ácidos carboxílicos; também participam de reações de adições eletrofílicas aromáticas e de reações de oxidação da hidroxila na presença de $AgBr$, Ag_2O , H_2O_2 (SOLOMONS, 2009).

No cacau os compostos mais encontrados são os taninos e os flavonoides, que podem ser categorizados de acordo com a Figura 12 (p. 14). Os flavonoides podem ser ordenados em

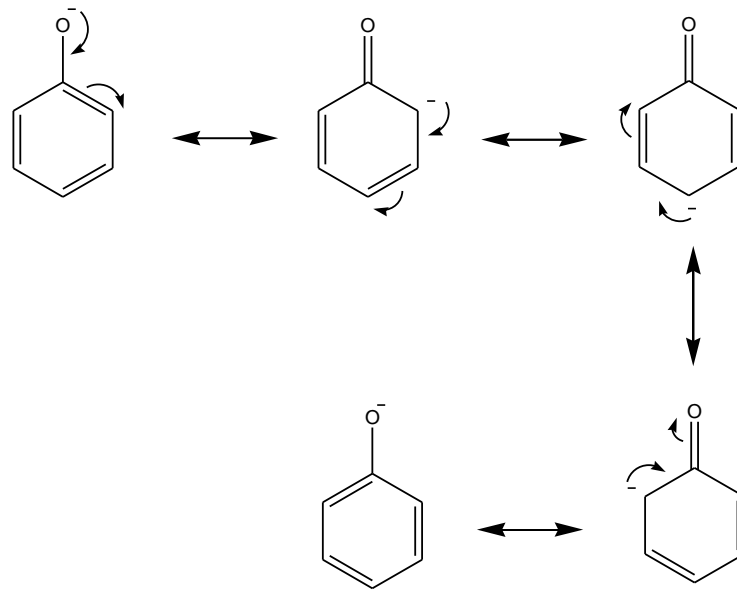
14 classes de acordo com o padrão de oxigenação e da substituição do anel central C, sendo as principais classes apresentadas na Figura 13 (p. 15). Os taninos são um grupo complexo de metabolitos secundários solúveis em soluções polares e encontrados em plantas vasculares. São divididos em duas classes sendo elas: os taninos hidrolisáveis, que consistem em monossacarídeos polihidroxilados; e os taninos condensados, que abrangem os oligômeros e polímeros de catequinas e seus ésteres galato, ligados por ligações carbono-carbono (NEVES, 2015).

Figura 10 - Exemplos das classes de polifenóis mais comuns na natureza.



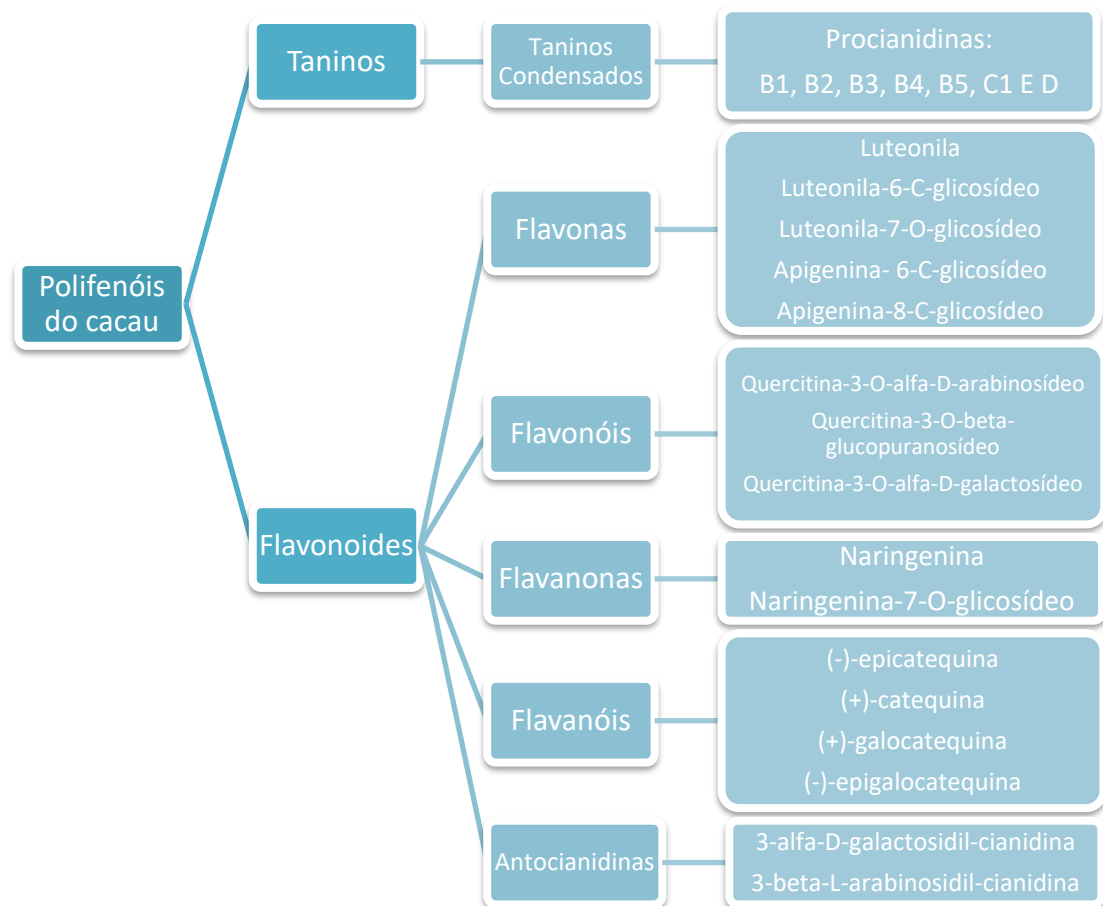
Fonte: Autoria própria.

Figura 11 - Estruturas de ressonância do íon fenolato.



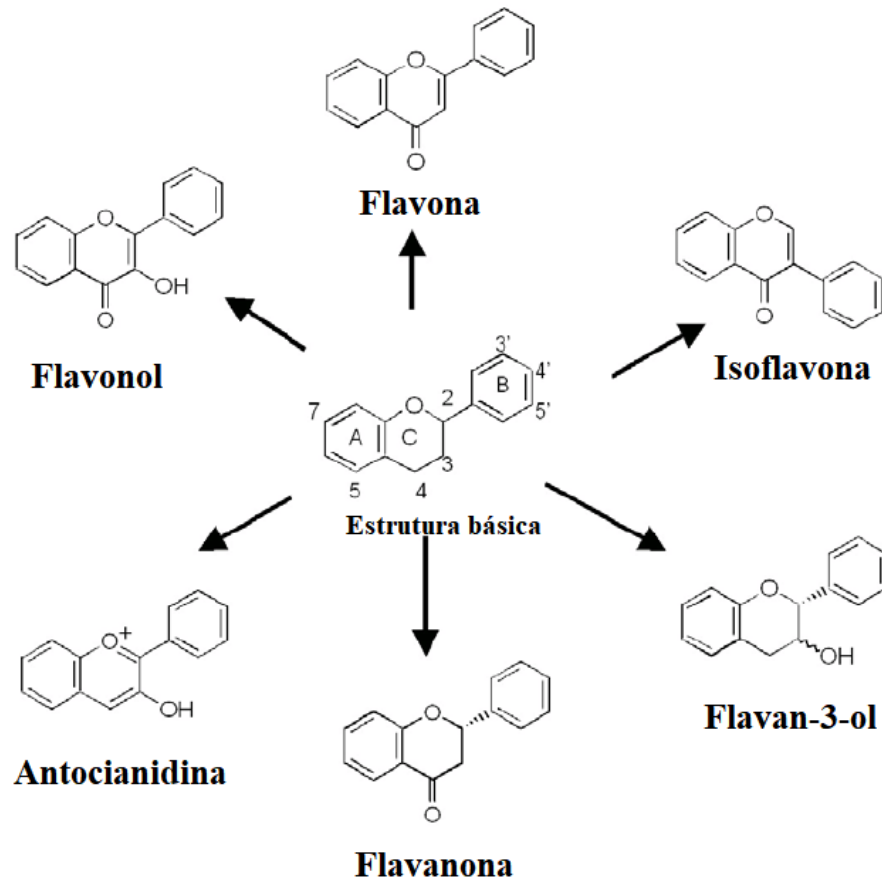
Fonte: adaptado de Solomons (2009).

Figura 12 - Classificação dos compostos fenólicos encontrados no cacau.



Fonte: Adaptado de PIMENTEL (2019).

Figura 13 - Estruturas químicas das classes de flavonoides presentes no cacau.



Fonte: Adaptado de NISHIUMI et al., 2011.

Os flavonoides são muito conhecidos pela sua atividade antioxidante que está relacionada a sua capacidade de inibir ou reduzir a formação de radicais livres e sua capacidade de quelação de metais. Os flavonoides são, geralmente, hidroxilados nas posições 3, 5, 7, 3', 4' e 5', sendo as posições 4', 5 e 7 as mais suscetíveis de substituição. Conforme a Figura 14, estes compostos são capazes de aprisionar radicais de iniciação lipídica, tais como superóxido, hidroxil e hidroperoxil, o que promove uma prevenção a peroxidação lipídica (LIMA, 2012).

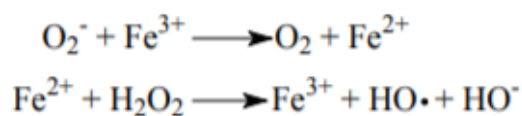
Figura 14 - Reação dos flavonoides com os radicais livres peroxil e hidroxil.



Fonte: LIMA, 2012.

Na Figura 15 é apresentada a reação de Fenton, que é suprimida pela quelação de íons metálicos através da complexação com os íons de ferro (LIMA, 2012).

Figura 15 - Reação de Fenton.



Fonte: LIMA, 2012.

Os polifenóis podem ser quantificados através da determinação de compostos fenólicos totais, quantificação individual e pela classe de compostos fenólicos. Essa análise é influenciada pela natureza do composto, método de extração, tempo e condições de estocagem e presença de interferentes. A solubilidade desses compostos varia de acordo com o seu grau de polimerização e interações com outros componentes do alimento e com a polaridade do solvente utilizado na extração. Os solventes mais comumente utilizados são metanol, etanos, acetona, água e acetato de etila. Os principais métodos de quantificação são os métodos espectrofotométricos, como o método de Follin-Denis. Além disso, podem ser utilizados métodos eletroquímicos e os cromatográficos (JACOB, 2014; ANGELO, JORGE, 2006).

3.2.1 Biossíntese dos compostos fenólicos

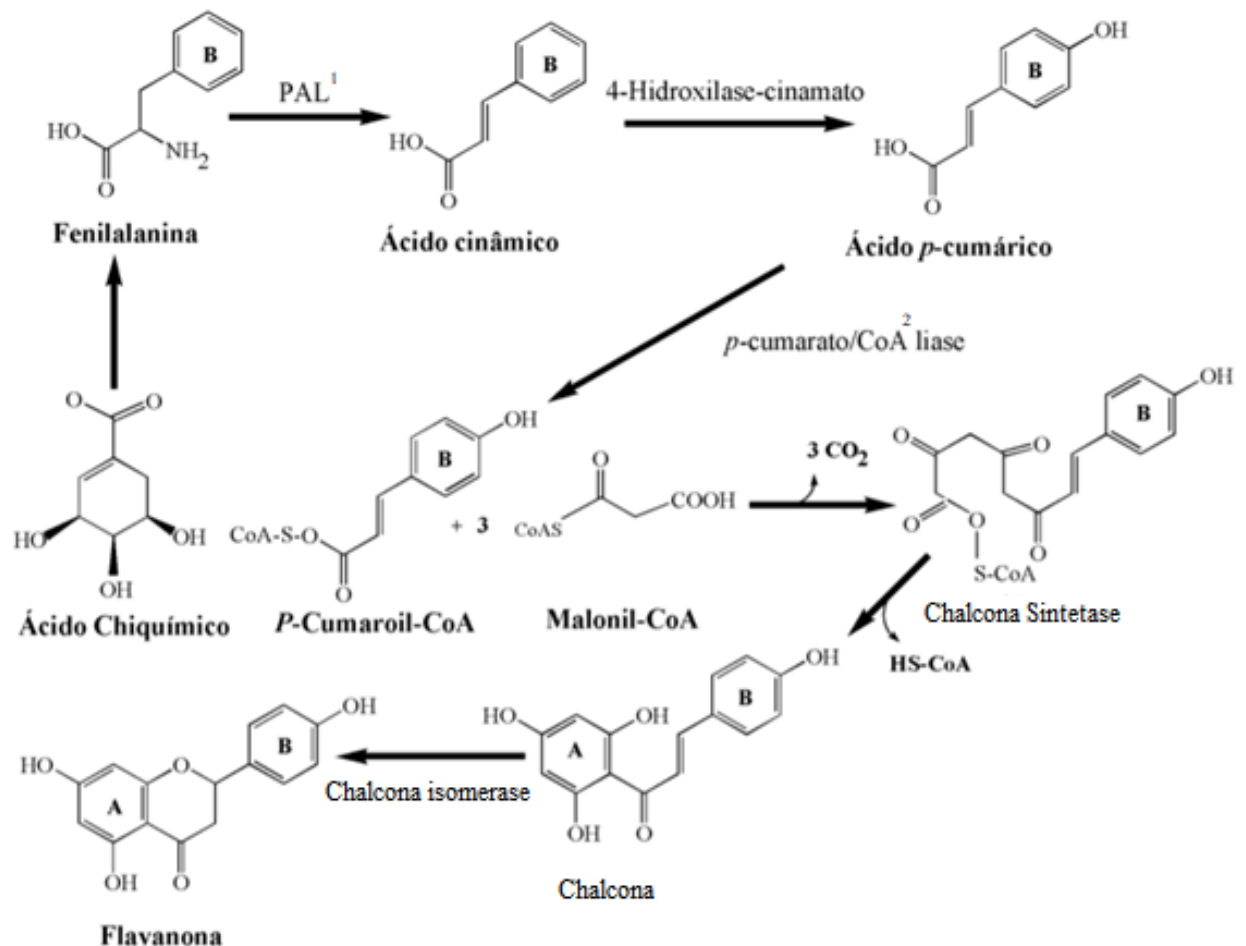
Sabe-se que o cacau possui alto teor de compostos bioativos, porém este teor sofre influência de diversos fatores como as diferentes variedades de cacau, tipo de cultivo, clima, posição geográfica e também de acordo com o seu processamento (BUENO, 2017).

Os flavonoides, também conhecidos como bioflavonoides, são os compostos fenólicos mais abundantes na natureza incluindo o cacau. São geralmente encontrados nos vacúolos das plantas, mas também nos cromoplastos e cloroplastos. O organismo humano e dos animais não são capazes de sintetizar esses compostos, por isso é importante manter uma dieta que os inclua. A estrutura base dos flavonoides foi apresentada na Figura 9 (p. 12) e consiste em dois anéis aromáticos, ligados por um heterociclo oxigenado (SALGADO, 2017).

São sintetizados por meio de mecanismos metabólicos complexos, originados a partir do metabolismo da glicose. O anel aromático A é formado a partir da condensação de malonil-coenzima A (CoA) pela via do acetato-malonato, e, por sua vez, os anéis B e o heterociclo são sintetizados pela via do chiquimato (SALGADO, 2017).

O ácido chiquímico produz a fanilalanina que é o precursor inicial da biossíntese dos flavonoides (Figura 16), que passa pela ação da enzima fanilalanina-amônia-liase (PAL), sofrendo uma desaminação, produzindo o ácido cinâmico. Em seguida, a enzima 4-hidroxilase cinamato transforma o ácido cinâmico em ácido *p*-cumárico. Segue-se a adição da coenzima A originando a *p*-cumaroilCoA, que por sua vez reage com três moléculas de malonil-SCoA formando a chalcona. Por fim, a enzima chalcona isomerase realiza a ciclização do anel da chalcona dando origem a flavanona, com a formação da estrutura química dos flavonoides (BARROS, 2012).

Figura 16 - Biossíntese dos flavonoides.



Onde:

¹ Enzima fanilalanina-amônia-liase

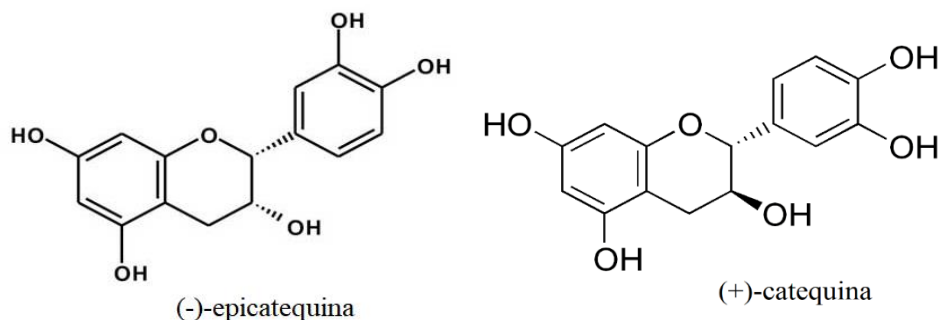
² Coenzima A

Fonte: Adaptado de BARROS, 2012.

Juntamente com metilxantinas, cafeína, teobromina e ácidos graxos saturados e monoinsaturados, os polifenóis no cacau se localizam nas células de pigmentos dos cotilédones

das sementes. Dentre os flavonoides pode-se destacar os flavanóis que são um dos principais compostos fenólicos presentes no cacau, sendo os mais abundantes a (+)-catequina e a (-)-epicatequina (Figura 17) (PIMENTEL; ELIAS; PHILIPPI; 2019).

Figura 17 - Estruturas dos flavanóis (+)-catequina e (-)-epicatequina.



Fonte: Autoria própria.

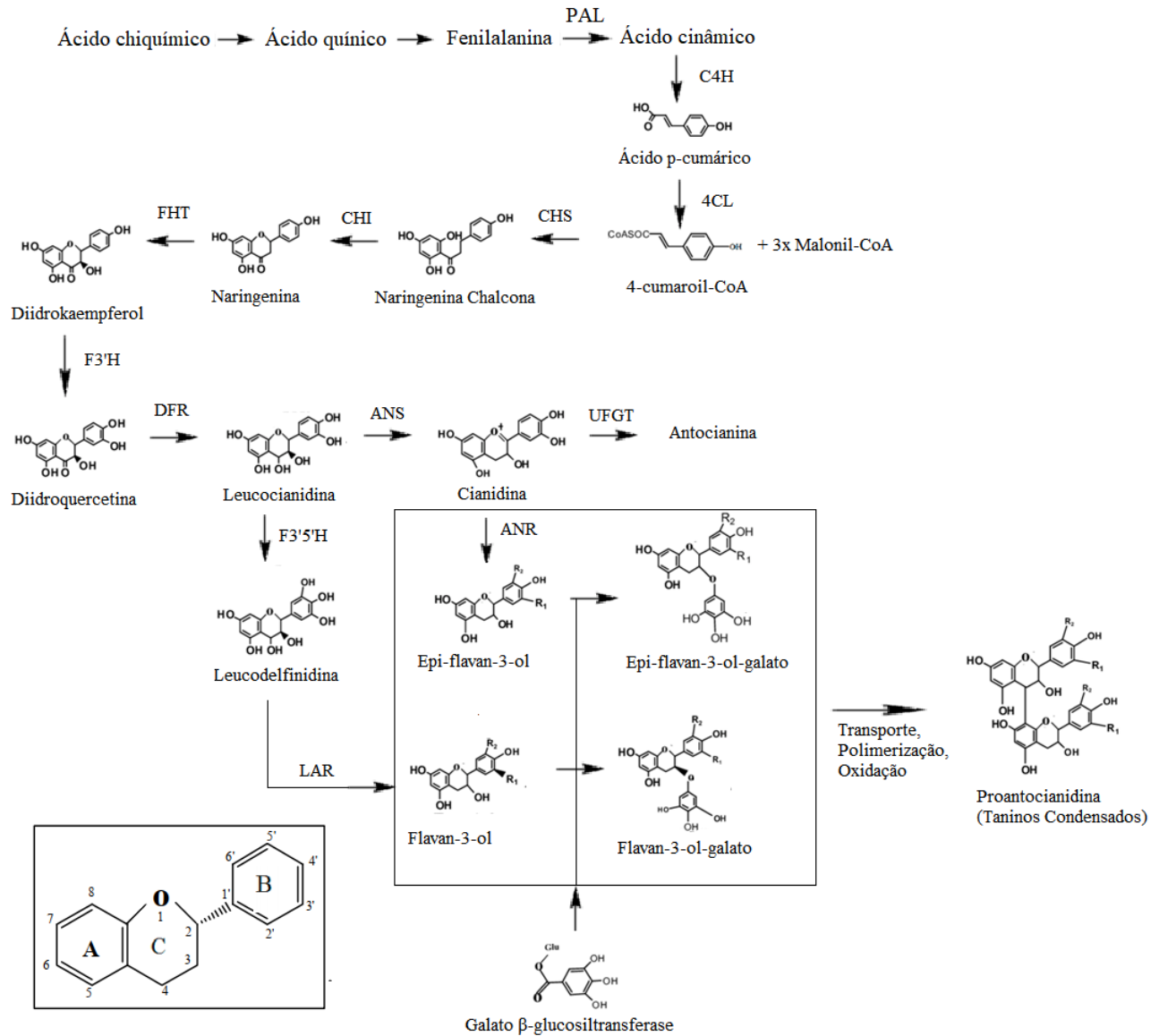
Por sua vez, os taninos condensados nada mais são do que polímeros de flavonoides cujos monômeros (catequinas e epicatequinas) são ligados por uma ligação carbono-carbono. Juntamente com os flavanóis, as procianidinas representam 60% dos polifenóis encontrados no cacau. As procianidinas são os compostos fundamentais para a atividade antioxidante do cacau e o processamento do mesmo pode influenciar na formação desses polímeros (PIMENTEL, ELIAS, PHILIPPI, 2019).

As vias biossintéticas de taninos condensados são três: a via do ácido chiquímico, a via do fenilpropanóide e a via dos flavonoides. Na Figura 18 (p. 19) é apresentada a via do ácido chiquímico, que se inicia da mesma forma que a biossíntese dos flavonoides, com desaminação da fenilalanina sob a ação da enzima fenilalanina-amônia-liase (PAL), produzindo o ácido cinâmico. Também ocorre a transformação do ácido cinâmico em ácido *p*-cumárico e em seguida a adição de CoA para originar a *p*-cumaroilCoA, que subsequentemente reage com três moléculas de malonil-CoA formando a naringenina chalcona (HE et al., 2015).

Nesse ponto, a enzima chalcona isomerase catalisa a transformação da naringenina chalcona em naringenina. Logo após, ocorre a ação da flavonona hidroxilase para produzir os diidroflavonóis, que também participa das vias metabólicas das flavanonas, ácido procatechuico, procianidinas e antocianinas. A diidroquercetina reage sob a ação da diidroflavonol redutase (DFR) e origina a leucocianidina que passa a leucodelfinidina, sob efeito da F3'5'H, outra flavonona hidroxilase. Na parte final do processo ocorre a reação da galato β -glucosiltransferase com epi-flavan-3-ol e flavan-3-ol. O produto dessa reação passa

por transporte, polimerização e oxidação, originando a ligação C-C, característica dos taninos condensados (HE et al., 2015).

Figura 18 - Biossíntese dos taninos condensados.



Fonte: Adaptado de HE et al., 2015.

3.2.2 Propriedades associadas aos compostos bioativos

Os alimentos com alegação de propriedades funcionais ou de saúde vêm ganhando grande relevância dentre os consumidores que buscam uma dieta saudável e natural. O cacau se destaca entre esses alimentos por ser de fácil consumo, principalmente na forma de seus derivados, pelo sabor e seus diversos benefícios à saúde. Dentre esses benefícios, os principais são a ação antioxidante e o efeito cardioprotetor, mas também foram realizados estudos que

relatam atividade anti-inflamatória, redução do colesterol e efeitos cutâneos (RIBEIRO; CARVALHO, 2016).

Primeiramente, deve-se analisar a relação entre o consumo de cacau e a observação dos efeitos benéficos no organismo. Sabe-se que quanto maior for o teor de cacau em seus derivados, como o chocolate, melhor serão aproveitados os efeitos, pois maior será a quantidade de compostos fenólicos no produto. Entretanto, esses produtos têm custo mais elevado e uma menor aceitação pelo consumidor final devido ao amargor e adstringência (RIBAS; GONÇALVES; MAZUR, 2018).

Apesar dos efeitos comprovadamente benéficos ao organismo, deve-se consumir os produtos de cacau com moderação. O chocolate ao leite por exemplo, contém gorduras e açúcares que, se consumidos de forma desenfreada, pode até causar comorbidades. Por outro lado, visto que a meia-vida dos flavanóis no organismo é de aproximadamente duas horas, pode-se consumir quantidades apropriadas com certa frequência buscando manter a concentração dos referidos flavonoides no sangue (RIBEIRO; CARVALHO, 2016).

3.2.2.1 Capacidade antioxidante

Substâncias antioxidantes são aquelas que retardam reações de degradação oxidativa, ou seja, reduzem a velocidade da oxidação por um ou mais mecanismos, como a inibição de radicais livres e complexação de metais. Os compostos fenólicos presentes no cacau têm uma alta capacidade antioxidante, portanto são capazes de proteger tecidos de estresse oxidativo (ALMEIDA et al., 2006; BUENO, 2017).

O estresse oxidativo está ligado a um desequilíbrio entre moléculas oxidantes e antioxidantes que resulta na indução de danos celulares pelos radicais livres, esses encontrados na forma de substâncias orgânicas ou inorgânicas, contendo um ou mais elétrons desemparelhados. Os radicais livres são altamente instáveis, com curta meia-vida e quimicamente muito reativas. Os danos oxidativos induzidos nas células e tecidos têm sido relacionados com a etiologia de várias doenças, incluindo doenças degenerativas tais como as cardiopatias, aterosclerose e problemas pulmonares. Os radicais livres também desempenham danos no ácido desoxirribonucleico (DNA), um papel importante nos processos de mutagênese e carcinogênese (RIBEIRO; CARVALHO, 2016).

A atividade antioxidante foi relacionada com diversos outros efeitos, entre eles, a capacidade de eliminar espécies livres de oxigênio e nitrogênio, e assim, anular a resposta pró-inflamatória de enzimas geradoras de espécies reativas de oxigênio, por exemplo, as enzimas ciclooxigenase (COX), lipoxigenase (LOX) e óxido nítrico sintase induzível (iNOS). Esse

último por exemplo produz grandes quantidades de óxido nítrico (NO), que é benéfico em pequenas quantidades, entretanto altos teores podem levar a efeitos deletérios, como a morte celular (ROCHA; CRISTINO, 2019).

No contexto dos flavonoides, sua atividade antioxidante está diretamente relacionada ao número de hidroxilas fenólicas na sua estrutura, sendo importante para o mecanismo de doação de hidrogênio e elétrons. Somado a isso, seu perfil estrutural é ideal para o sequestro dos radicais livres e quelação de íons metálicos. Os principais flavonoides presentes no cacau, responsáveis pela ação antioxidante, são a (+)-catequina e a (-)-epicatequina. Pesquisas realizadas *in vitro* indicam que os flavonoides presentes em chocolates amargos e meio amargos também são capazes de promover a redução da agregação plaquetária, da oxidação dos lipídios e lipoproteínas, regulação da resposta imune e também possui propriedade antimutagênicas (BUENO, 2017).

Outros estudos analisaram os melhores métodos e condições de extração dos polifenóis de matrizes vegetais, como o cacau, utilizando técnicas convencionais, como infusão, extração sólido-líquido e líquido-líquido; e não convencionais, como extração assistida por micro-ondas, fluidos supercríticos e ondas ultrassônicas. Muito já se conhece a respeito do perfil químico dos compostos presentes nos extratos polifenólicos obtidos a partir das amêndoas de cacau, entretanto o papel de cada família química não é totalmente conhecido, quando se trata do ponto de vista antioxidante (HERNÁNDEZ; MÉNDEZ; GIRALDO, 2020).

O estudo de Toro et al. (2018) avaliou os efeitos sobre a capacidade antioxidante de extratos de polifenóis de cacau e suas diferentes frações isoladas, utilizando os métodos *Oxygen Radical Absorbance Capacity* (ORAC), radical livre estável 1,1-difenil-2-picril-hidrazila (DPPH·) e radical 2,2-azinobis (ABTS). Os resultados demonstraram que o extrato bruto apresentou melhor capacidade antioxidante quando comparado as frações individuais. Esse fato pode ser confirmado observando os dados obtidos por meio do método ORAC, que para o extrato bruto foi $50,16 \pm 1,72$; enquanto para os monômeros de catequina e epicatequina foi de $13,7 \pm 1,0$ e $13,0 \pm 0,5$, respectivamente. Os resultados do ORAC são expressos como micromols de equivalentes de ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico (Trolox) por mol de polifenol. Sendo assim, os autores concluíram que a provável causa para a maior capacidade antioxidante do extrato bruto é a interação sinérgica de frações e monômeros.

Outras pesquisas comprovaram que dependendo do grau de polimerização do flavonoide e de seus grupos funcionais, podem existir efeitos sinérgicos ou antagônicos sobre o efeito antioxidante, mas ainda são necessários maiores estudos (HERNÁNDEZ; MÉNDEZ; GIRALDO, 2020).

3.2.2.2 *Efeitos cardioprotetores*

Diversos estudos comprovam os efeitos positivos dos compostos fenólicos do cacau no sistema cardiovascular. Alguns exemplos desses efeitos são a diminuição da pressão arterial e do colesterol e efeitos benéficos em relação a doença coronariana, insuficiência cardíaca, acidentes vasculares cerebrais e doença vascular periférica (GARCIA et al., 2018).

Os flavonoides presentes nos derivados do cacau aumentam a produção de óxido nítrico endotelial, o que induz a vasodilatação e levam a redução da pressão arterial. Pesquisas mostram que os polifenóis, principalmente a epicatequina, seriam capazes de estimular a óxido nítrico-sintase endotelial (e-NOS), levando a um aumento da liberação de óxido nítrico (NO). Além disso, inibe a atividade da enzima arginase, que aumenta a disponibilidade de arginina, um aminoácido precursor da síntese de NO. Por meio desses dois mecanismos, ocorre uma maior disponibilidade de óxido nítrico e sendo assim, a vasodilatação é favorecida. Outro mecanismo possível é a inibição da atividade da enzima conversora de angiotensina (ECA) que atua na conversão de angiotensina I em angiotensina II, que é um potente peptídeo vasopressor, ajudando assim no controle da pressão arterial (REI, MEDEIROS, 2011).

Um estudo realizado com 1804 participantes mostrou a eficiência do consumo de chocolate para a redução da pressão arterial. Consumindo uma média de 1,4 a 105 gramas de chocolate diariamente foi notada a diminuição da pressão em até 4 mmHg. Além disso, a pesquisa avaliou o tempo de consumo do chocolate, aqueles participantes que consumiram o produto entre 6 e 18 semanas tiveram melhores resultados do que os que consumiram de duas a quatro semanas (RIED et al., 2017).

Um outro ensaio foi realizado com 60 pacientes diabéticos estudando o efeito do consumo de 25 g de chocolate amargo por dia durante 8 semanas e os resultados mostraram uma diferença média nas pressões sanguíneas sistólica e diastólica de 6,40 mmHg e 5,93 mmHg, respectivamente. Esse estudo também manteve um grupo de controle consumindo apenas chocolate branco e não foram notadas diferenças significativas na pressão arterial dos participantes (ROSTAMI et al., 2015).

Os dois experimentos apresentados eram muito heterogêneos em relação ao consumo diário de chocolate para se estabelecer uma dosagem ideal e por isso, variaram muito os resultados em relação a redução da pressão arterial. Sendo assim, mais investigações seriam necessárias para fornecer uma relação clara entre o consumo de chocolate e redução da pressão (GARCIA et al., 2018).

Além do controle da pressão sanguínea, foram estudados outros efeitos dos polifenóis no organismo humano, como a diminuição do colesterol. O mecanismo mais provável para esse controle é a redução do efeito oxidativo da lipoproteína de baixa densidade (LDL) e aterogênese. Um estudo com 320 participantes analisou o impacto do chocolate nos valores do colesterol total, lipoproteína de alta densidade (HDL), LDL e triglicérides. Os resultados demonstraram uma redução significativa no colesterol total e no LDL, sendo de 6,23 mg/dL e 5,90 mg/dL, respectivamente. Nesta pesquisa também foi avaliada a duração do consumo do chocolate, sendo observada uma redução muito significativa de 8,44 mg/dL após duas semanas de tratamento. Porém, entre 4 e 12 semanas não houve resultados significativos. Os resultados dos estudos demonstram que o consumo moderado de chocolate é promissor no controle dos níveis de colesterol, mas seriam necessários mais estudos para definir claramente os benefícios e qual a quantidade ideal a ser consumida (GARCIA et al, 2018).

Outros efeitos benéficos com relação a doenças cardiovasculares como doença coronariana, insuficiência cardíaca, acidentes vasculares cerebrais e doença vascular periférica foram relatados por diversos estudos, mas pesquisas mais heterogêneas e com mais dados seriam necessários para definir precisamente a relação do cacau com esses efeitos (GAMMONE et al., 2018).

3.2.2.3 Atividade anti-inflamatória

Algumas reações inflamatórias são necessárias no organismo para repelir bactérias estranhas e vírus, entretanto em indivíduos que apresentam problemas cardiovasculares, essas respostas inflamatórias podem resultar em ataques cardíacos. Pesquisas realizadas *in vitro* com flavonóis e procianidinas do cacau, demonstraram que esses possuem a capacidade de reduzir a produção de compostos pró-inflamatórios e de aumentar a produção de algumas substâncias com propriedade anti-inflamatórias (RIBEIRO; CARVALHO, 2016).

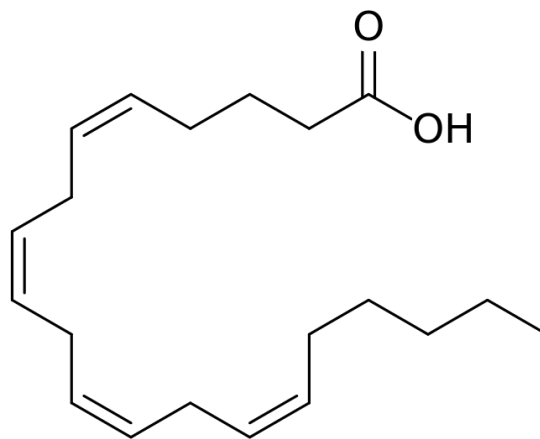
O processo inflamatório envolve alguns mediadores como o fator nuclear kappa B (NF- κ B), fator de necrose tumoral alfa (TNF- α), ciclooxigenase 2 (COX-2) e as lipoxigenases (LOX), que são proteínas que estão intimamente relacionadas à disfunção endotelial, atividade antiapoptótica, proliferação celular, angiogênese e metástase. O alvo primário para intervenções anti-inflamatórias é a produção de citocinas pró-inflamatórias por células imunes, pois são um ponto crítico no estabelecimento de um estado inflamatório (ROCHA; CRISTINO, 2019).

O cacau atua na inibição do NF- κ B que é um modulador transcricional dos genes envolvidos na inflamação, sendo o seu controle considerado um ponto chave para a diminuição da inflamação. Estudos realizados mostraram que o cacau pode agir diretamente diminuindo os

níveis nucleares de NF- κ B e, por consequência, a expressão de enzimas pró-inflamatórias que são estimulados pelo TNF- α (GOYA et al., 2016).

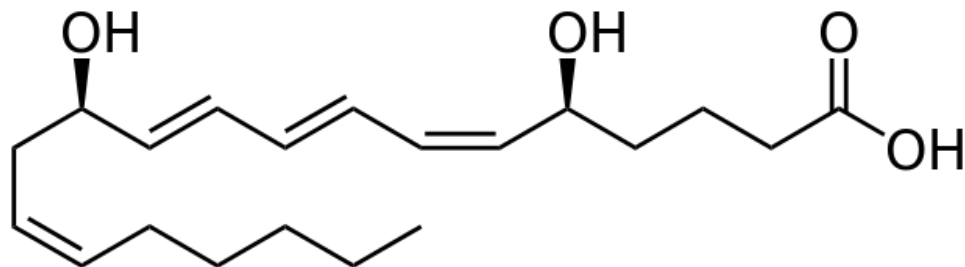
Uma outra pesquisa, realizada *in vitro*, revelou que os flavonoides do cacau parecem ser capazes de inibir a atividade de vários LOX, que participam na síntese de vários mediadores inflamatórios e do metabolismo do ácido araquidônico (Figura 19), que desempenha um importante papel no desenvolvimento muscular, auxilia no gerenciamento da termogênese da gordura corporal e ainda participa de duas vias metabólicas: a via das ciclooxygenases (COX) e a via das lipoxigenases (LOX). O cacau atua inibindo o LOX e, assim, parece ser capaz de diminuir a síntese de leucotrienos (Figura 20) que são compostos que desencadeiam a inflamação da cascata do ácido araquidônico (ROCHA; CRISTINO, 2019).

Figura 19 - Fórmula estrutural do ácido araquidônico.



Fonte: Autoria própria.

Figura 20 - Fórmula estrutural do leucotrieno B4.



Fonte: Autoria própria.

Além disso, recentemente foram observadas inibições promovidas pelo cacau da ativação de neurônios trigeminais e a expressão de proteínas envolvidas na medula espinhal e nocicepção do gânglio. Esse último fenômeno diz respeito à codificação e processamento dos estímulos físicos, químicos ou patológicos que resultam na dor (ALVES, et al., 2017). Uma dieta rica em cacau foi fornecida a ratos e os resultados mostraram a inibição da dor orofacial inflamatória neurogênica (BOWDEN, 2017). Outra pesquisa mostrou que uma dieta que contém cacau, pode causar o aumento de níveis circulantes de diferentes peptídeos com propriedades anti-inflamatórias e antinociceptivas (DE FEO, 2020).

3.2.2.4 Efeitos cutâneos

O cacau é muito conhecido por seu uso em produtos alimentícios, mas também é bastante utilizado em produtos cosméticos e pesquisas realizadas mostram que os artigos a base desse fruto também trazem efeitos benéficos para a pele. Os compostos antioxidantes do cacau demonstram efeitos no combate ao envelhecimento cutâneo e grande capacidade de hidratação. Um ensaio no qual aplicou-se o extrato alcoólico do cacau em ratos expostos a luz ultravioleta (UV) por 15 semanas apresentou efeito positivo em relação retardamento do envelhecimento (RIBAS; GONÇALVES; MAZUR, 2018).

O envelhecimento da pele está ligado a causas intrínsecas, que são inevitáveis, e a causas exógenas, que são geradas por ambientes nocivos, e podem ser parcialmente evitadas. A principal causa exógena do envelhecimento cutâneo é o dano foto-oxidativo causado pela luz solar ultravioleta (UV), fenômeno conhecido como fotoenvelhecimento. A exposição prolongada a luz UV pode causar a superprodução fotoquímica de espécies reativas de oxigênio (ROS), que induzem uma cascata molecular complexa, causando inflamações, acelerando o envelhecimento fisiológico e determinando uma degeneração dérmica e epidérmica típica (SCAPAGNINI et al., 2014).

Trabalhos realizados em sistemas *in vitro* e *in vivo* apresentaram efeitos protetores dos polifenóis nos processos bioquímicos que tem interferência da radiação UV, mostrando que o uso de polifenóis naturais, tanto por via tópica quanto por via oral, pode fornecer proteção eficaz contra a radiação UV e fotoenvelhecimento subsequente. Nesses estudos, os polifenóis do cacau, principalmente os pertencentes à família dos flavanóis, foram testados em animais e humanos e forneceram evidências de uma fotoproteção eficaz (SCAPAGNINI et al., 2014). Por fim, em um estudo realizado por KANG et al. (2017), foram utilizados ratos para demonstrar a diminuição de sintomas causados por dermatite atópica (DA), devido ao teor de polifenóis no cacau que regulam os processos inflamatórios. Os animais foram expostos ao

extrato de cacau e apresentaram maior hidratação das áreas afetadas pela DA, uma regulação negativa de marcadores inflamatórios como mastócitos, eosinófilos, citocinas e imunoglobulina E (IgE) e atenuação de sintomas provindos da doença.

3.3 Compostos fenólicos no chocolate

O derivado do cacau mais conhecido no mundo é o chocolate, seja o amargo, meio amargo ou ao leite. Para chegar a esse produto, são necessárias diversas etapas de processamento, como as etapas de fermentação, secagem, torragem, moagem das amêndoas inteiras ou dos *nibs* para a geração da massa de cacau e do liquor de cacau e prensagem do liquor para a obtenção da manteiga e da torta de cacau. A torta da origem ao cacau em pó e ainda pode sofrer alcalinização. Ainda existem outras etapas de mistura, refino e moldagem para obtenção do resultado final do chocolate. Diversos estudos visam entender como todas essas etapas afetam a disponibilidade dos principais compostos fenólicos responsáveis pelos benefícios à saúde humana (EFRAIM, 2011).

As principais etapas que acarretam uma perda de considerável de polifenóis, diminuindo a capacidade antioxidante do grão, são a fermentação e alcalinização. O principal objetivo do beneficiamento é diminuir o amargor e a adstringência e formar o sabor e aroma característico do produto, sendo de extrema importância para a aceitação do consumidor final (EFRAIM, 2011; PALLARES et al., 2016).

O estudo de PALLARES et al. (2016) utilizou o clone CCN-51 para observar a evolução do teor de polifenóis totais (PT) e da capacidade antioxidante (CA) nas etapas de fermentação e secagem, com o objetivo de obter um ponto de partida para elaboração de produtos enriquecidos com compostos fenólicos a partir desse clone. Os autores concluíram que as duas etapas geram perdas significativas tanto nos polifenóis totais quanto na capacidade antioxidante. O procedimento foi dividido entre fase inicial (0 a 2 dias), intermediária (4 dias) e final (6 a 8 dias) e os dados obtidos estão resumidos na Tabela 3 (p. 27). Observando-se os resultados, pode-se concluir que quanto maior o tempo de fermentação e secagem, maiores as perdas observadas e menor o potencial funcional.

Tabela 3 - Valores médios encontrados para os polifenóis totais e capacidade antioxidante, após fermentação e secagem dos grãos de cacau.

Fases	PT (mgEAG/gMS) ¹	CA (mgEAG/gMS) ²
Inicial	73,48 ± 4,93	969,42 ± 68,44
Intermediária	47,85 ± 6,46	593,24 ± 110,06
Final	36,68 ± 2,08	404,20 ± 53,00
Redução	49,92%	41,69%

Onde:

PT: polifenóis totais

CA: capacidade antioxidante

¹mg equivalentes de ácido gálico por grama de amostra seca;

²μmol trolox-equivalente por grama de amostra seca.

Fonte: Autoria própria.

Outro estudo, apresentado por BRITO et al. (2017), avaliou o conteúdo de compostos fenólicos, antocianina total e a capacidade de eliminação de radicais livres dos grãos de cacau durante a fermentação. Assim como a pesquisa anterior, observou-se a redução dos polifenóis totais e das antocianinas totais, sendo de 31% e 79%, respectivamente. A possível explicação para essas perdas está relacionada ao processo de lixiviação durante a fermentação e à atividade da enzima polifenoloxidase, que catalisa reações oxidativas dos polifenóis promovendo a cor marrom característica do chocolate, reduzindo a adstringência e amargor do cacau. Além disso, as antocianinas cianidina 3-O-arabinosídeo e cianidina 3-O galactosídeo podem ser hidrolisadas por glicosidases em antocianidinas durante o processo de fermentação. Por fim, os autores concluíram que apesar das perdas apresentadas, a atividade antioxidante ainda é significativa para os produtos fermentados de cacau.

O teor de compostos fenólicos no cacau é influenciado por diversos fatores como tipo de cultivo, clima e variedades, como citado anteriormente. Isso também influenciará a quantidade de compostos nos derivados como o chocolate, que passa por diferentes etapas de fabricação até o produto comercial. Sendo assim, SOUZA et al. (2020) analisaram o conteúdo de compostos fenólicos, flavonoides e atividade antioxidante de quatro marcas de chocolate comerciais do tipo meio amargo e duas do tipo amargo. Os resultados observados para o teor de polifenóis variaram bastante, de 27,81 a 48,14 mg de ácido gálico por 25 g de amostra, sendo os maiores valores encontrados nos chocolates amargos. Os flavonoides variaram de 18,09 a 24,47 mg de catequinas por 25 g de amostra e a atividade antioxidante variou entre 0,57 e 2,61 mmols equivalentes de Trolox por 25g de amostra, sendo os maiores valores também encontrados nos chocolates do tipo amargo. Portanto, foi possível concluir que os chocolates

amargos, que contêm maior teor de cacau, terão maiores valores de compostos fenólicos e atividade antioxidante, mas não sendo possível apresentar uma relação direta dos teores de flavonoides, nesse estudo.

Por fim, os chocolates comerciais foram considerados fontes significativas de compostos bioativos e, considerando os referidos fatores genéticos, agrícolas e de processamento, o teor dessas substâncias é variado.

4 CONCLUSÃO

O cacau vem sem muito estudado devido aos compostos bioativos presentes na sua composição, que estão relacionados aos efeitos benéficos observados no organismo humano. Os compostos do cacau que promovem esses efeitos são os compostos fenólicos, por isso eles foram estudados nesse trabalho.

Dentre os polifenóis do cacau, os flavonoides são os mais abundantes e são formados por dois anéis aromáticos, ligados por um heterociclo oxigenado. São sintetizados por meio de mecanismos metabólicos mistos. As principais atividades relacionadas aos flavonoides do cacau são os efeitos antioxidantes, que estão diretamente relacionados ao número de hidroxilas fenólicas na sua estrutura; sequestro de radicais livres, quelação de íons metálicos, redução da agregação plaquetária, oxidação dos lipídios e lipoproteínas, regulação da resposta imune, propriedade antimutagênicas e redução da pressão arterial.

Em seguida, reuniu-se e analisou-se diversos estudos que abordaram as alegações de propriedades funcionais ou de saúde, relacionados aos polifenóis encontrados no cacau. Os principais efeitos observados são a atividade antioxidante, atividade anti-inflamatória, efeitos cardioprotetores, como a diminuição da pressão arterial e controle do colesterol, e efeitos cutâneos.

Por fim, como o principal representante do cacau é o chocolate, reuniu-se pesquisas que tiveram como objetivo de analisar se após todas as etapas de processamento do produto, como a fermentação, secagem, torra e alcalinização, ainda existe uma quantidade significativa de compostos fenólicos no mesmo. Essas pesquisas concluíram que ocorre uma grande redução tanto dos polifenóis quanto da atividade antioxidante no processamento do cacau para a produção de chocolates. Além disso, o chocolate do tipo amargo apresenta os maiores teores de fenólicos após as etapas de beneficiamento, devido ao maior teor de cacau na produção do mesmo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAFAX – Associação para o desenvolvimento da agricultura familiar do Alto Xingu. **Cultivo e Manejo de Cacaueiros**. 2013. São Félix do Xingu, PA. Disponível em: http://www.fundovale.org/wp-content/uploads/2016/04/IEB_Cacau_Adafax_site.pdf. Acesso em: 20 de mar. De 2021.

ANGELO, P. M., JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – uma breve revisão. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 66(1): 1-9, 2007. Disponível em: <http://periodicos.ses.sp.bvs.br/pdf/rial/v66n1/v66n1a01.pdf>. Acesso em: 02 de set. de 2021.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 243, de 26 de julho de 2018, dispõe sobre os requisitos sanitários dos suplementos alimentares. *Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF*, 17 de jul. 2018.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Perguntas e Respostas – Substâncias Bioativas. Gerência Geral de Alimentos – Gerência de Avaliação de Risco e Eficácia de Alimentos. Brasília, outubro de 2020.

ALMEIDA, J. M. D., SANTOS, R. J., GENOVESE, M. I., LAJOLO, F. M. Avaliação da atividade antioxidante utilizando sistema beta-caroteno/ácido linoléico e método de sequestro de radicais DPPH•. *Food Science and Technology*. 2006, v. 26, n. 2, pp. 446-452. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cta/a/X3SxxkjCGxfHGfj6hkJvVgM/?lang=pt#ModalArticles>. Acesso em: 27 de jun. de 2021.

ALMEIDA, A. A. F., VALLE, R. R. Ecophysiology of the cacao tree. *Brazilian Journal of Plant Physiology*. 2007, v. 19, n. 4, pp. 425-448. ISSN 1677-9452. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1677-04202007000400011>. Acesso em: 19 de jul. de 2021.

ALVES, J. E. O., SILVEIRA, M. D., VIEIRA, E. M. P., VIDAL, L. W. M. Mecanismos fisiopatológicos da nocicepção e bases da analgesia perioperatória em pequenos animais. *Acta Biomedica Brasiliensia*. 2017, v. 8, n. 1. Disponível em: <https://www.actabiomedica.com.br/index.php/acta/article/view/165#:~:text=A%20nocicep%C3%A7%C3%A3o%20%C3%A9%20fen%C3%B4meno,superiores%20do%20sistema%20nervoso%20central>. Acesso em: 03 de ago. de 2021.

ANGELO, P.M., JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos: uma breve revisão. 2007. *Revista Instituto Adolfo Lutz*, 66(1): 1-9. Disponível em: http://periodicos.ses.sp.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0073-98552007000100001&lng=pt. Acesso em: 10 de abr. de 2021.

BARROS, M. C. T. C. **Preparação de novos derivados flavonoides com potencial atividade biológica**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química Farmacêutica Industrial) – Universidade de Coimbra. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/43574322.pdf>. Acesso em: 12 de abr. de 2021.

BOWDEN L.N., ROHRS, E. L., OMOTO, K., DURHAM, P. L., HOLLIDAY, L. S., MORRIS, A. D., ALLEN, K. D., CAUDLE, R. M., NEUBERT, J. K. Effects of cocoa-enriched diet on orofacial pain in a murine model. *Orthodontics & Craniofacial Research*. 2017 Jun; 20 Suppl

1: 157-161. doi: 10.1111/ocr.12149. PMID: 28643911; PMCID: PMC5928773. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28643911/>. Acesso em: 19 de jul. de 2021.

BRITO, B. N. C., CHISTÉ, R. C., PENA, R. S., GLORIA, M. B. A., LOPES, A. S. Bioactive amines, and phenolic compounds in cocoa beans are affect by fermentation. **Food Chemistry**. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814617301930?via%3Dihub>. Acesso em: 03 de ago. de 2021.

BUENO, L.R. **Análise da capacidade antioxidante do chocolate orgânico**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2017.

BRASIL. MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 38, de 23 de junho de 2008. **Regulamento Técnico da Amêndoa de Cacau**. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/normativos-cgqv/pocs/instrucao-normativa-no-38-de-23-de-junho-de-2008-amendoa-de-cacau.pdf/view>. Acesso em: 20 de mar. de 2021.

BRASIL. MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Cartilha de boas práticas na lavoura cacaeira no estado do Pará**. 2020. Secretaria de Inovação, Desenvolvimento Rural e Irrigação, Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaeira. – Belém. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/ceplac/publicacoes/outras-publicacoes/cartilha-do-cacaeiro-com-ficha-catalografica.pdf/view>. Acesso em: 17 de jul. de 2021.

CARDOSO, L. S. M., TEIXEIRA, R. A., RIBEIRO, A. L. P., MALTA, D. C. Premature mortality due to non-communicable diseases in Brazilian municipalities estimated for the three-year periods of 2010 to 2012 and 2015 to 2017. **Revista Brasileira de Epidemiologia**. 2021, v. 24, suppl 1, e210005. Epub 16 Abr 2021. ISSN 1980-5497. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-549720210005.supl.1>. Acesso em: 19 de jul. de 2021.

DE FEO, M., PALADINI, A., FERRI, C., CARDUCCI, A. PINTO, R. D., VARRASSI, G., GRASSI, D. Anti-inflammatory and anti-nociceptive effects of cocoa: a review on future perspectives in treatment of pain. **Pain and therapy**, v. 9, n. 1, p. 231-240, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s40122-020-00165-5.pdf>. Acesso em: 19 de jul. de 2021.

EFRAIM, P., ALVES, A. B., JARDIM, D. C. P. Revisão: Polifenóis em cacau e derivados: teores, fatores de variação e efeitos na saúde. **Brazilian Journal of Food Technology**. 2011, v. 14, n. 3, pp. 181-201. Disponível em: <https://doi.org/10.4260/BJFT2011140300023>. Acesso em: 01 de set. de 2021.

FIGUEIREDO, H. R.; CARVALHO, V. R. J. **Alimentos funcionais: Compostos bioativo e seus efeitos benéficos à saúde**. 2015. FEPESMIG – Fundação de Ensino e Pesquisa do Sul de Minas. Disponível em: <http://repositorio.unis.edu.br/handle/prefix/460>. Acesso em: 19 de fev. de 2021.

GAMMONE, M. A., EFTHYMAKIS, K., PLUCHINOTTA, F. R., BERGANTE, S., TETTAMANTI, G., RICCONI, G., D’ORAZIO, N. Impact of chocolate on the cardiovascular

health. 2018. **Frontiers In Bioscience**, Landmark, 23, 852-864. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28930576/>. Acesso em: 23 de jun. de 2021.

GARCIA, J.P., SANTANA, A., BARUQUI, D. L., SURACI, N. The cardiovascular effects of chocolate. 2018. **Reviews in Cardiovascular Medicine**; 19(4): 123-127. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31064163/>. Acesso em: 23 de jun. de 2021.

GOYA, L., MARTÍN, M. Á., SARRIÁ, B., RAMOS, S., MATEOS, R., BRAVO, L. Effect of Cocoa and Its Flavonoids on Biomarkers of Inflammation: Studies of Cell Culture, Animals and Humans. **Nutrients**. 2016 Apr 9; 8(4):212. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2072-6643/8/4/212>. Acesso em: 27 de jun. de 2021.

HE, M., TIAN, H., LUO, X., QI, X., CHEN, X. 2015. Molecular Progress in Research on Fruit Astringency. **Molecules**. 20. 1434-1451. 10.3390/molecules20011434. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/273309793_Molecular_Progress_in_Research_on_Fruit_Astringency. Acesso em: 19 de jul. de 2021.

HERNÁNDEZ, S. M. P.; MÉNDEZ, C. J. M.; GIRALDO, L. J. L. Extraction, separation and evaluation of antioxidant effect of the different fractions of polyphenols from cocoa beans. **Revista Colombiana de Química**, vol. 49, n.º. 3, p. 19-27, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.15446/rcq.v49n3.84082>. Acesso em: 19 de fev. de 2021.

ICCO – International Cocoa Organization. **Production of Cocoa Beans**. 2021. Côte d'Ivoire – Vol. XLVII, n.º 1, Cocoa. Disponível em: <https://www.icco.org/statistics/#production>. Acesso em: 20 de mar. de 2021.

JACOB, M. A. M. **Compostos fenólicos, atividade antioxidante e características físico-químicas de mel e pólen coletados por *Apis mellifera* Linnaneus, 1758 (Hymenoptera: Apidae)**. Dissertação (Doutorado em Entomologia, área de concentração em Entomologia Agrícola) – Universidade Federal Lavras, Minas Gerais, 2014. Disponível em: http://repositorio.ufla.br/jspui/bitstream/1/3460/2/TESE_Compostos%20fen%C3%B3licos%20C%20atividade%20antioxidante%20e%20caracter%C3%ADsticas%20f%C3%ADsico-qu%C3%ADmicas%20de%20mel%20e%20p%C3%B3len%20coletados%20por%20Apis%20mellifera%20Linnaeus%201758%2028Hymenoptera%20Apidae%29.pdf. Acesso em: 02 de set. de 2021.

KANG, H., LEE, C. H., KIM, J. R., KWON, J. Y., JINSON, M., KIM, J., LEE, K. W. Theobroma cacao extract attenuates the development of Dermatophagoides farinae-induced atopic dermatitis-like symptoms in NC/Nga mice. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 216, p.19-26, fev. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814616311748?via%3Dihub>. Acesso em: 27 de jun. de 2021.

LIMA, F. O., BEZERRA, A. S. Flavonoides e radicais livres. **Disciplinarum Scientia**. Série: Ciências Naturais e Tecnológicas, Santa Maria, v. 13, n. 1, p. 111-124, 2012.

MARTINS, J.M., SANTOS, J. H. F., SILVA, W. S., SILVA, V. B., ARRUDA, J. A. P., NASCIMENTO, J. A. R., DORTAS, L. C., FREITAS, A. J. A., RAMOS, A.A. 2011. **Melhoria da Qualidade de Cacau**. Ilhéus. CEPLAC/CENEX. 48p. Disponível em: [http://nbcgib.uesc.br/cicacau/arquivos/producao_tecnico_cientifica/\[1\]qualidade-do-cacau.pdf](http://nbcgib.uesc.br/cicacau/arquivos/producao_tecnico_cientifica/[1]qualidade-do-cacau.pdf). Acesso em: 17 de jul. de 2021.

NEVES, P. D. O. **Importância dos compostos fenólicos dos frutos na promoção da saúde**. Dissertação (Mestre em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal. Disponível em: https://bdigital.ufp.pt/bitstream/10284/5241/1/PPG_15639.pdf. Acesso em: 02 de set. de 2021.

NISHIUMI, S., MIYAMOTO, S., KAWABATA, K., OHNISHI, K., MUKAI, R., MURAKAMI, A., ASHIDA, H., TERAOKA, J. Dietary flavonoids as cancer-preventive and therapeutic biofactors. **Frontiers in Bioscience**. 2011, 1;3:1332-62. doi: 10.2741/229. PMID: 21622274. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21622274/>. Acesso em: 31 de ago. de 2021.

PALLARES, A. P.; ESTUPIÑÁN, M. R. A.; VILLAMIL, J. A. P.; GIRALDO, L. J. L. Impacto de la fermentación y secado sobre el contenido de polifenoles y capacidad antioxidante del clon de cacao CCN-51. 2016. **Revista Ion**, Bucaramanga, v. 29, n. 2, p. 7-21. Disponível em: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0120-100X2016000200007&lng=en&nrm=iso&tlng=pt#:~:text=A%20influ%C3%AAncia%20do%20tempo%20de,a%20partir%20do%20ponto%20funcionalmente. Acesso em: 19 de fev. de 2021.

PIMENTEL, A. A. **Avaliação capacidade antioxidante e quantificação de constituintes fenólicos de nibs e chocolate de variedades clonais de cacauero**. 2016. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2016.

PIMENTEL, C. V. M. B.; ELIAS, M. F.; PHILIPPI, S. T. **Alimentos funcionais e compostos bioativos**. 2019. Editora Manole, 1. ed., 963 p. – ISBN-10: 8520453600.

REI, J. D, MEDEIROS, F. **Chocolate e os benefícios cardiovasculares**. Revista do Hospital Universitário Pedro Ernesto, 2011. Disponível em: <https://www.e-publicacoes.uerj.br/index.php/revistahupe/article/view/8864/6747>. Acesso em: 22 de jun. de 2021.

RIBAS, H. O.; GONÇALVES, D. S.; MAZUR, C. E. Benefícios funcionais do cacau (*Theobroma cacao*) e seus derivados. 2018. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v.19 n.4 - ISSN 1518-8361. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/academica/article/view/61915>. Acesso em: 19 de fev. de 2021.

RIBEIRO, L. S.; CARVALHO, V. R. J. **CACAU: como esse alimento funcional auxilia na saúde**. 2016. FEPESMIG – Fundação de Ensino e Pesquisa do Sul de Minas. Disponível em: <http://repositorio.unis.edu.br/handle/prefix/474>. Acesso em: 19 de fev. de 2021.

RIED, K., FAKLER, P., STOCKS, N. P. Effect of cocoa on blood pressure. **Cochrane Database of Systematic Reviews**. 2017; 25:1-120. Disponível em: <https://www.essentialnutrition.com.br/media/artigos/cacaowhey/18.pdf>. Acesso em: 22 de jun. de 2021.

ROCHA, A. C. B. S., CHRISTINO, P. M. A. B. **Ação do cacau na prevenção de doenças crônicas não transmissíveis**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Nutrição) – Faculdade de Ciências da Educação e Saúde, Centro Universitário de Brasília, Brasília, 2019.

Disponível em: <https://repositorio.uniceub.br/jspui/bitstream/prefix/13506/1/21602419.pdf>. Acesso em: 27 de jun. 2021.

ROSTAMI, A., KHALILI, M., HAGHIGHAT, N., et al. High-cocoa polyphenol-rich chocolate improves blood pressure in patients with diabetes and hypertension. **ARYA Atherosclerosis**. 2015;11:21-29. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/High-cocoa-polyphenol-rich-chocolate-improves-blood-RostamiKhalili/2c1ec0ebf165330c1d8816eaffcd81b37d08ee44>. Acesso em: 27 de jun. de 2021.

SALGADO, J. **Alimentos funcionais**. 2017. São Paulo, Oficina de Textos, 1. ed., 258 p. – ISBN: 9788579752865.

SCAPAGNINI, G., DAVINELLI, S., DI RENZO, L., DE LORENZO, A., OLARTE, H. H., MICALI, G., CICERO, A. F., GONZALEZ, S. Cocoa bioactive compounds: significance and potential for the maintenance of skin health. **Nutrients**, v. 6, n. 8, p. 3202-3213, 2014. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2072-6643/6/8/3202#cite>. Acesso em: 19 de jul. de 2021.

SENAR – Serviço Nacional de Aprendizagem Rural. **Cacau: produção, manejo e colheita**. 2018. Brasília: 145 p; il. 21 cm (Coleção Senar, 215) – ISBN: 978-85-7664-197-1.

SOLOMONS, T. W. G. & FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2009. v. 2.

SOUZA, E. C. M. **Análise Mensal – Cacau (amêndoa)**. 2019. CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuário-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-cacau>. Acesso em: 20 de mar. de 2021.

SOUZA, C. H., PAULA, I. M. P., FERNANDES, G. R., PAULA, B. M. D. Teores de flavonoides, compostos fenólicos e atividade antioxidante em diferentes tipos e marcas de chocolates comerciais. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**. 2020, v. 1, n. 18, p. 434-444. Disponível em: <http://periodicos.unincor.br/index.php/revistaunincor/article/view/5958>. Acesso em: 04 de ago. de 2021.

TERRA DO CHOCOLATE, 2019. Criollo, forasteiro ou trinitário, qual melhor? Disponível em: <https://terradochocolate.blogspot.com/2019/02/criollo-forasteiro-ou-trinitario-qual-o.html>. Acesso em: 6 de jul. de 2021.

TORO, S. U., GIRALDO, L. J. L., DECKER, E. A. Relationship between the Physicochemical Properties of Cocoa Procyanidins and Their Ability to Inhibit Lipid Oxidation in Liposomes. 2018. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Vol. 66, nº 17, p. 4490-4502, 2018. DOI: 10.1021/acs.jafc.8b01074.