

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

GABRIELA CARDOSO SENA

**ELABORAÇÃO E APLICAÇÃO DO EXTRATO ALCOÓLICO DE CACAU
(*Theobroma cacao*) NA FABRICAÇÃO DE LICOR FINO**

**Belo Horizonte (MG)
2023**

GABRIELA CARDOSO SENA

ELABORAÇÃO E APLICAÇÃO DO EXTRATO ALCOÓLICO DE CACAU
(*Theobroma cacao*) NA FABRICAÇÃO DE LICOR FINO

**Trabalho de conclusão de curso apresentado
como requisito parcial para a obtenção de título
de Bacharela em Química Tecnológica pelo
CEFET MG.**

**Orientadora: Profa. Dra. Flávia Augusta
Guilherme Gonçalves Rezende**

Coorientador: Dr. Christiano Pedro Guirlanda

Belo Horizonte (MG)
2023

Gabriela Cardoso Sena

ELABORAÇÃO E APLICAÇÃO DO EXTRATO ALCOÓLICO DE CACAU
(*Theobroma cacao*) NA FABRICAÇÃO DE LICOR FINO

Trabalho de Conclusão de Curso do Bacharelado em Química Tecnológica
CEFET – MG

Belo Horizonte, 16 de junho de 2023.

Profa. Dra. Flávia Augusta Guilherme Gonçalves Rezende
(Orientadora – CEFET MG)

Dr. Christiano Pedro Guirlanda
(Coorientador – Consultor em Engenharia de Alimentos)

Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia
(Avaliador – CEFET MG)

Profa. Dra. Esther Maria Ferreira Lucas
(Avaliadora – CEFET MG)

Dedico este trabalho à minha mãe, Cida, em memória de meu pai, Tião, ao meu noivo, Guilherme, à minha família e aos meus amigos, que tornaram essa caminhada um pouco menos sofrida.

AGRADECIMENTOS

Em memória de meu pai, Tião, por toda dedicação em me garantir uma educação de qualidade, tendo deixado um legado de constante busca pelo conhecimento e pensamento crítico. Não tenho sua presença física para compartilhar minhas conquistas, mas o levo sempre no meu coração.

À minha mãe, Cida, pela sua entrega incondicional na minha criação, pelo apoio em minhas escolhas e pela confiança depositada no meu desenvolvimento profissional;

Às minhas irmãs, Rafaela e Amanda, pelo apoio e companheirismo;

Ao meu noivo, Guilherme, pela confiança e acolhimento;

À minha orientadora, Flávia, pela disposição e auxílio ao me guiar na realização deste trabalho e, em especial, pelo acolhimento mesmo diante de tanta correria e adversidades;

Ao meu coorientador, Christiano, por todas as contribuições e ideias que enriqueceram o desenvolvimento deste trabalho;

Ao professor Márcio Basílio que, enquanto coordenador do curso de Química Tecnológica por boa parte da minha vida acadêmica, se mostrou sempre disposto em ajudar e atender ao máximo a demanda dos alunos, respeitando a individualidade e necessidades de cada um, contribuindo pra uma jornada mais leve;

Aos meus amigos e amigas do CEFET, que conhecem melhor do que ninguém os desafios que passamos ao longo da graduação, em especial à Lorena, por todo seu auxílio e companhia durante a execução dos experimentos;

Ao CEFET que, como Instituição Federal de Ensino, cumpre com o compromisso de fornecer educação gratuita e de qualidade, ainda que sofrendo diversos ataques diretos ou indiretos por parte daqueles que deveriam prezar pelo seu povo;

A tantas outras pessoas que contribuíram de alguma forma com meu desenvolvimento pessoal e profissional dentro do universo da Química;

Por fim, aos professores da banca, Cleverson e Esther, pela avaliação positiva que corroboraram para minha aprovação e por todas as sugestões e aprendizados compartilhados ao longo da apresentação oral.

Agradeço!

RESUMO

SENA, G. C.; REZENDE, F. A. G. G.; GUIRLANDA, C. P. Elaboração e aplicação do extrato alcoólico de cacau (*Theobroma cacao*) na fabricação de licor fino.

O cacau é uma das mais importantes *commodities* de exportação do mundo. Suas sementes são a principal matéria-prima utilizada na fabricação do chocolate, sendo oleaginosas ricas em componentes bioativos que conferem características únicas e específicas aos seus derivados. O processamento do cacau se inicia com a colheita do fruto para retirada de suas sementes, que passam por processos de fermentação, secagem, torra, moagem e prensagem. São gerados diversos produtos e subprodutos com aplicações variadas ao longo da cadeia produtiva. Este trabalho é focado no *nibs* de cacau, que consiste de fragmentos de cotilédones de cacau após a etapa de torrefação. Avaliou-se a aplicação dos métodos de hidrodestilação com montagem de co-destilação, de hidrodestilação com extrator Clevenger e de extração por banho de ultrassom na obtenção de óleo essencial a partir do *nibs* de cacau. Em nenhum dos casos foi observada formação considerável ou visível do produto de interesse, levantando a hipótese de o *nibs* não possuir quantidade suficiente do produto para extração, em razão do processo de torra ao qual ele é submetido. Apesar disso, a extração por ultrassom foi capaz de extrair o óleo fixo de cacau e gerou extrato alcoólico com características interessantes, possibilitando a sua aplicação no desenvolvimento de licores finos de cacau. O extrato US-1 foi utilizado diretamente, enquanto os extratos US-2 e US-3 passaram por um processo de evaporação parcial do solvente. Os licores foram preparados pela mistura de xarope de açúcar com extrato alcoólico ou com álcool de cereais e extrato concentrado, seguido pela correção da graduação alcoólica com água mineral natural. Depois passaram por processos de decantação e filtragem e, por fim, foram feitos ensaios físico-químicos para avaliar a qualidade. Foram testados os parâmetros de pH, concentração de açúcares, teor alcoólico, porcentagem lipídica e acidez total. De maneira geral, os resultados foram satisfatórios do ponto de vista físico-químico. Em relação à segurança microbiológica, o pH atingiu uma faixa em que há risco de desenvolvimento de leveduras. Este parâmetro pode impactar diretamente no tempo de prateleira do produto, por isso seria interessante realizar um estudo de estabilidade com uso de coadjuvantes tecnológicos permitidos pelo Ministério da Saúde. A análise de lipídeos indicou considerável porcentagem lipídica nos licores, sendo maior no licor US-3. Para trabalhos futuros, sugere-se a execução de uma análise sensorial e microbiológica, de modo que a qualidade do produto possa ser avaliada por completo.

Palavras-chave: óleos essenciais; óleos fixos; cacau; química de alimentos; métodos de extração.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplos de terpenos, terpenoides e fenilpropanoides encontrados em óleos essenciais.	3
Figura 2 - Exemplos de compostos fenólicos e flavonoides encontrados em óleos essenciais. .	3
Figura 3 - Representação esquemática da destilação a vapor.	7
Figura 4 - Ação da radiação de micro-ondas na parede celular de amostras vegetais.	8
Figura 5 - Ilustração esquemática da extração por ultrassom.	10
Figura 6 - Estrutura do α -tocoferol.	11
Figura 7 - Exemplo de fitoesterol encontrado em óleos vegetais.	11
Figura 8 - Estrutura de um triacilglicerol, com destaque para a porção originada do glicerol.	12
Figura 9 – Cortes longitudinais do fruto de cacau, evidenciando as amêndoas com polpa (acima), e da semente de cacau evidenciando cotilédones e embrião (abaixo).	15
Figura 10 - Fluxograma de processamento do cacau.	16
Figura 11 - Critérios visuais para determinação da qualidade da fermentação do cacau.	18
Figura 12 - Aspecto das sementes, cascas das sementes e nibs de cacau após torrefação.	20
Figura 13 - Nibs de cacau utilizados na moagem.	25
Figura 14 - Montagem de co-destilação utilizada para hidrodestilação.	26
Figura 15 - Montagem utilizada para destilação com extrator Clevenger.	27
Figura 16 - Montagem utilizada na extração por banho de ultrassom.	28
Figura 17 - Montagem de destilação para determinação de teor alcoólico do licor US-2.	31
Figura 18 - Amostra de nibs após operação de moagem.	33
Figura 19 - Formação de óleo observada durante evaporação do extrato US-2.	34
Figura 20 – Formação de fase gordurosa após resfriamento do extrato US-2.	34
Figura 21 - Licores obtidos logo após o preparo.	35
Figura 22 - Resultado final dos licores.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de pH das amostras de licor.	36
Tabela 2 - Comparação entre as médias de pH das amostras US-1, US-2 e US-3 por meio do teste de Tukey.	37
Tabela 3 - Concentrações de açúcares obtidas para os licores.	38
Tabela 4 - Resultados obtidos na determinação do teor alcoólico dos licores.	39
Tabela 5 - Resultados da determinação lipídica dos licores.	40
Tabela 6 - Comparação entre as médias de percentual lipídico das amostras US-1, US-2 e US-3 por meio do teste de Tukey.	40
Tabela 7 – Valores de acidez total obtidos para cada licor.	41
Tabela 8 - Comparação entre as médias de acidez total das amostras US-1, US-2 e US-3 por meio do teste de Tukey.	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Amêndoa(s) de cacau
CAC	Casca(s) de amêndoa de cacau
DIC	Extração por queda de pressão instantânea controlada
EAM	Extração assistida por micro-ondas
EFS	Extração com fluido supercrítico
ELP	Extração com líquido pressurizado
GC	Cromatografia gasosa
GC-MS	Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
ICCO	Organização Internacional do Cacau
LC	Cromatografia líquida
MS	Espectrômetro de massas
NMR	Ressonância magnética nuclear
OE	Óleos essenciais
OF	Óleos fixos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	2
2.1 ÓLEOS ESSENCIAIS.....	2
2.1.1 Aplicações	4
2.2 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS	5
2.2.1 Métodos Convencionais.....	5
2.2.2 Métodos Não Convencionais.....	7
2.3 ÓLEOS FIXOS.....	10
2.4 CACAU	13
2.4.1 Origem e classificações.....	13
2.4.2 Estrutura	14
2.5 MANUFATURA DO CACAU	15
2.5.1 Pré-processamento.....	16
2.5.2 Processamento.....	19
2.6 PRODUTOS E SUBPRODUTOS DERIVADOS DE CACAU	20
2.8 LICOR	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 MATÉRIA-PRIMA	25
3.2 PREPARO DA AMOSTRA.....	25
3.3 EXTRAÇÃO POR DESTILAÇÃO	25
3.4 EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR BANHO DE ULTRASSOM	27
3.5 PREPARO DOS LICORES FINOS	28
3.5.1 Xarope	28
3.5.2 Licor US-1	29
3.5.3 Licores US-2 e US-3.....	29
3.6 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS LICORES	30
3.6.1 pH.....	30
3.6.2 Concentração de açúcares.....	30
3.6.3 Teor alcoólico	30
3.6.4 Lipídeos	31
3.6.5 Acidez total.....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1 MOAGEM.....	33
4.2 DESTILAÇÃO	33
4.2 EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR BANHO DE ULTRASSOM	33
4.3 LICORES	35
4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS LICORES	36
4.4.1 pH.....	36
4.4.2 Concentração de açúcares.....	38
4.4.3 Teor alcoólico	39
4.4.4 Lipídeos	40
4.4.5 Acidez total.....	41
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	43
REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

A amêndoa de cacau é uma semente oleaginosa derivada da *Theobroma cacao*, uma árvore de sombra que pode alcançar 10 metros de altura. Trata-se de uma *commodity* de importância mundial, com aplicação principal na fabricação de chocolate. Seus derivados possuem um grande valor nutricional, compostos de proteínas, vitaminas, minerais, gordura boa, além de serem ricos em polifenóis (TEYE et al., 2020). O processamento do cacau gera diversos produtos e subprodutos de valor, como mel de cacau, *nibs*, cacau em pó (OKIYAMA, NAVARRO e RODRIGUES, 2017) e a manteiga de cacau, uma gordura *premium* de alto valor agregado (PARKIN, 2008). Segundo a Organização Internacional do Cacau (ICCO, 2023b), a produção mundial estimada de amêndoas de cacau na temporada 2021/22 foi de 4,8 milhões de toneladas, sendo o continente africano responsável por 74,6% dela. No Brasil, a produção foi de 220 mil toneladas. Para o período de 2022/23 a previsão é de que 5 milhões de toneladas de sementes de cacau sejam produzidas mundialmente.

O licor é uma bebida muito apreciada no mundo todo por seu sabor adocicado, que apresenta propriedades benéficas ao sistema digestivo. Sua produção pode ser realizada de maneira artesanal ou industrial (DE JESUS FILHO et al., 2020). Os licores demonstram uma boa aplicação para produtos perecíveis ou matrizes vegetais com aspecto físico indesejado, porém com características sensoriais adequadas. Também são vantajosos para contornar problemas ligados à produção excessiva, além de possuírem grande tempo de prateleira, sem necessidade de refrigeração (DE OLIVEIRA et al., 2019). No Brasil, a produção dos licores é regulamentada pelo Decreto nº 6871, de 4 de junho de 2009, que “dispõe sobre a padronização a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas” (BRASIL, 2009).

Este trabalho teve como objetivos avaliar a aplicação dos métodos de extração por destilação e por banho de ultrassom na obtenção do óleo essencial de cacau, aplicar os extratos obtidos no preparo de licores finos de cacau e realizar testes físico-químicos para atestar a qualidade dos produtos obtidos.

O cacau é *commodity* estratégica, mas está sujeito à flutuação de preços no mercado internacional, impactando diretamente o produtor rural (GUIRLANDA, DA SILVA e TAKAHASHI, 2021), que geralmente vende as amêndoas por não possuir estrutura para produção de chocolate. Fabricar licor artesanal de qualidade a partir do *nibs* de cacau exige baixo investimento e agrega valor à produção, representando uma maneira alternativa de obtenção de renda por parte do pequeno produtor.

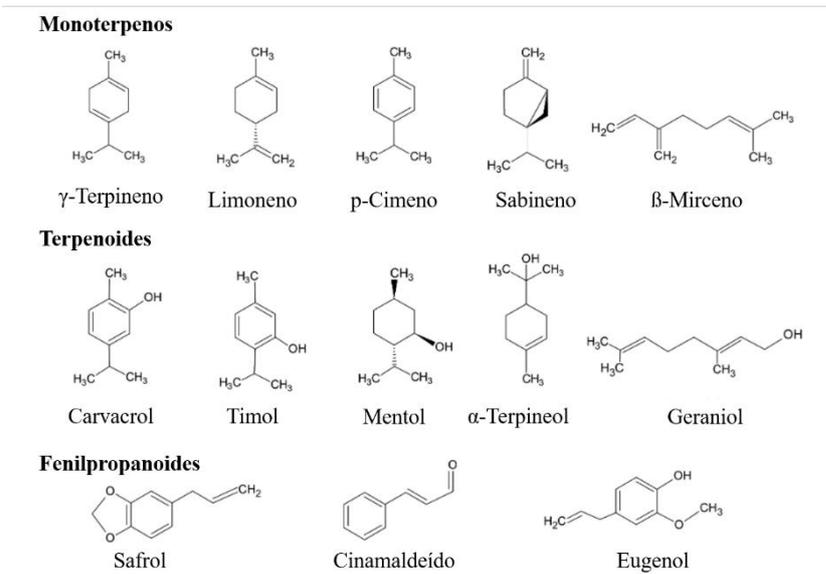
2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ÓLEOS ESSENCIAIS

Os óleos essenciais (OE) são compostos de odor e/ou sabor característicos, formados pelo metabolismo secundário de plantas aromáticas (BAKKALI et al., 2008; PRAKASH et al., 2015; WINSKA et al., 2019). Winska et al. (2019) e Prakash et al. (2015) afirmam que os OE são produzidos por mais de 17 mil espécies de plantas, normalmente pertencentes às famílias de angiospermas *Lamiaceae*, *Rutaceae*, *Myrtaceae*, *Zingiberaceae* e *Asteraceae*, mas apenas cerca de 300 delas são comercializadas. Na natureza, os óleos essenciais possuem papel importante na interação das plantas com o meio ambiente, agindo como atrativos para polinizadores, no controle de doenças e como repelentes de insetos indesejados (BAKKALI et al., 2008). Os OE possuem propriedades antimicrobianas e se mostram muito eficazes em diversas aplicações pela diminuição do crescimento e sobrevivência de microrganismos em sua presença. Devido a isso, esses compostos vêm sendo estudados como alternativas adequadas em substituição ao uso de antimicrobianos e como opções de aditivos naturais na indústria alimentícia (CALO et al., 2015).

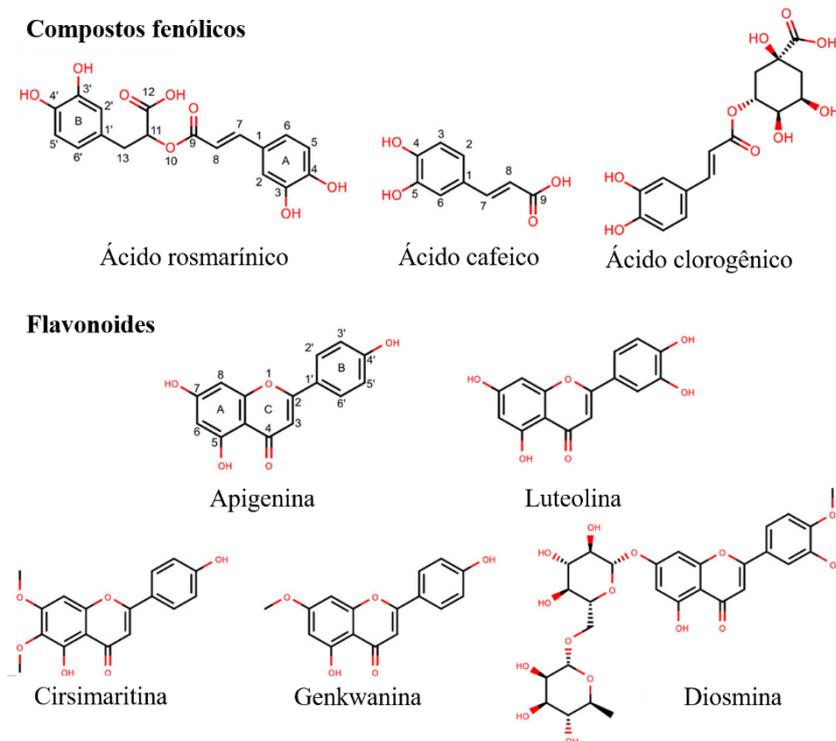
Óleos essenciais podem ser extraídos das sementes, cascas, folhas e flores de uma planta (MASSANGO et al., 2017) e são misturas complexas de componentes químicos bioativos (SAPORITO et al., 2018). Eles se constituem principalmente de uma ou mais classes de compostos voláteis, a saber: terpenos e seus derivados oxigenados (terpenoides); compostos fenólicos e derivados; outras moléculas oxigenadas (álcoois, éteres, etc); fenil propanoides, entre outros. Todas essas substâncias possuem peso molecular relativamente baixo, baixa ou nenhuma polaridade e odor característico, sendo os terpenoides o maior grupo de compostos presentes em OE (STASHENKO e MARTINEZ, 2018). Nas Figuras 1 e 2 (p. 3) observa-se alguns exemplos de compostos presentes em OE e suas estruturas químicas.

Figura 1 – Exemplos de terpenos, terpenoides e fenilpropanoides encontrados em óleos essenciais.



Fonte: Traduzido e adaptado de SILVA et al., 2021.

Figura 2 - Exemplos de compostos fenólicos e flavonoides encontrados em óleos essenciais.



Fonte: Traduzido e adaptado de LESNIK, FURLAN e BREN, 2021.

Prakash et al. (2015) explicam que a composição química dos óleos essenciais é influenciada por variáveis ecológicas e condições geográficas, idade da planta, período de

colheita e metodologia de extração. Quanto a isto, pode-se citar o tomilho (*Thymus vulgaris*), que possui pelo menos quatro quimiotipos com propriedades biológicas e aromas distintos, e a malva (*Pelargonium graveolens*), que o óleo feito da espécie que cresce na Ilha da Reunião no Oceano Índico (óleo de gerânio Bourbon) é diferente daquele da espécie que nasce na China (óleo de gerânio chinês).

2.1.1 Aplicações

A aplicação dos OE é variada, como na formulação de aromatizantes, temperos e conservantes. Desde a idade média eles são amplamente utilizados como bactericidas, virucidas, fungicidas, antiparasitários e inseticidas. Também são incorporados em produtos medicinais e cosméticos, na agricultura e na indústria alimentícia (PRAKASH et al., 2015). Massango e colaboradores (2017) afirmam que os OE são frequentemente submetidos a testes relacionados às suas propriedades fungicidas, bactericidas e inseticidas para aplicação na agricultura. Em condições de laboratório os resultados são promissores, tornando-os importantes alternativas no controle sustentável de pragas.

No campo da medicina, alguns óleos essenciais têm sido objeto de estudos clínicos voltados para a aromaterapia conforme apontado por Zhang e Yao (2019). Os autores explicam que esses compostos são aplicados por inalação, diretamente na pele ou por via oral. Parâmetros fisiológicos determinados ao longo dos estudos trazem evidências dos efeitos dos OE no alívio do estresse e da ansiedade. Baptista-Silva e colaboradores (2020) complementam que a inalação de óleos essenciais e seus compostos voláteis possui papel importante no controle do sistema nervoso central, tendo sido utilizados no tratamento de epilepsia como tranquilizadores e analgésicos. Alguns exemplos de OE com aplicações terapêuticas são os de lavanda, laranja, bergamota, rosas e sálvia (ZHANG e YAO, 2019). OE também podem ser utilizados como aceleradores de cicatrização de feridas infectadas e curativos de úlceras diabéticas, como é o caso do extrato de *A. canelilla*, planta aromática amazônica, que é uma substância com propriedades anti-inflamatórias e analgésicas. Outros tipos de OE como *T. capitatus*, *Cinnamomum spp.* e *Citrofortunella microcarpa*, podem ser utilizados no combate de patógenos por sua atividade antimicrobiana (ALBUQUERQUE et al., 2022).

Baptista-Silva et al. (2020) explicam que diversas propriedades farmacológicas são encontradas em OE. Eles são capazes de interferir nas funções mitocondriais e em certos casos têm efeito pro-oxidantes, sendo agentes anti-carcinogênicos efetivos. Estudos têm sido feitos acerca da aplicação dos OE encapsulados com quitosana no tratamento de vários tipos de câncer (ALBUQUERQUE et al., 2022). Diversos estudos demonstraram eficiência na redução local

de tumores e da proliferação de células tumorais por ação apoptótica e/ou necrótica de óleos essenciais. O óleo de açafraão demonstra ampla gama de atividades terapêuticas em alguns estudos, como proteção do fígado, supressão de tumores e ação antimicrobiana. Também houve menções ao óleo de cominho negro, que apresentou atividade antiproliferativa e inibição de câncer induzido em ratos (BAPTISTA-SILVA et al., 2020).

Na área de alimentos, os OE são muito utilizados para adição de aroma e sabor e/ou como agentes antioxidantes e antimicrobianos (BAPTISTA-SILVA et al., 2020). Embalagens contendo OE como componentes ativos podem ser utilizados para minimizar a oxidação lipídica e proteica de carne, além de moderarem o uso de alguns conservantes sintéticos que sabidamente possuem efeito negativo na saúde (SMAOUNI et al., 2022). Santos et al. (2022) acrescentam que os óleos essenciais também podem ser encapsulados e copolimerizados em filmes biodegradáveis ou comestíveis ou no empacotamento de produtos alimentícios para prevenir desenvolvimento e dispersão de patógenos. Chaudhari et al. (2021) consideram que OE são alternativas seguras e sustentáveis para aplicação em alimentos, frente à sua elevada disponibilidade, diferentes mecanismos de ação, baixa toxicidade e natureza renovável, mas pontuam que a sua aplicação prática ainda é limitada devido à sua baixa solubilidade, impacto negativo nas propriedades organolépticas dos alimentos por seu perfil aromático e vulnerabilidade à oxidação apresentada por algumas espécies.

2.2 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS

A composição química de um óleo essencial varia naturalmente por fatores genéticos da própria planta e ambientais, mas também pode ser influenciada pelos métodos de extração utilizados (TAVAKOLPOUR, 2017). O principal objetivo de todos os métodos de extração é separar os metabólitos solúveis das plantas do bagaço celular insolúvel. O extrato bruto é uma mistura complexa de metabólitos vegetais, como óleos essenciais, alcaloides, compostos fenólicos, glicosídeos, terpenoides e flavonoides, que podem ser utilizados como agentes medicinais. Contudo, é necessário refinamento para que o extrato possa ser utilizado em alimentos e na indústria farmacêutica (SURESH et al., 2021).

2.2.1 Métodos Convencionais

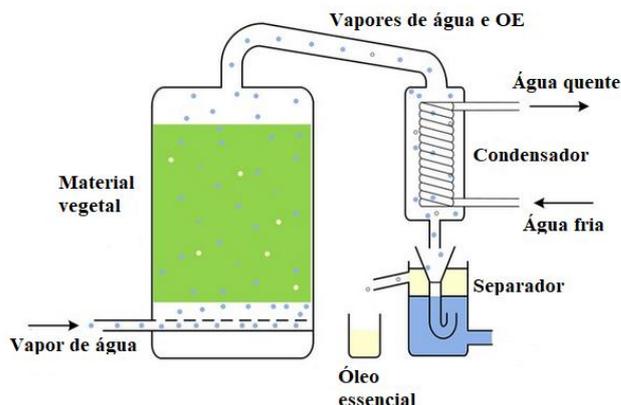
Suresh e colaboradores (2021) consideram que métodos convencionais como hidrodestilação, destilação a vapor e extração com solvente orgânico são fáceis de implementar e possuem bom custo-benefício.

Na hidrodestilação a matéria-prima é completamente imersa em água e exposta ao calor do sistema em ebulição, o que libera OE por evaporação. A água e o OE formam uma mistura heterogênea que é vaporizada e o vapor se liquefaz no condensador por resfriamento indireto. A mistura do condensador flui para um separador onde o óleo essencial é recuperado (SANTOS, 2016; SURESH et al., 2021; TAVAKOLPOUR et al., 2017). Apesar da técnica possuir alto rendimento e pureza nos extratos, ela demanda um enorme volume de água em alta temperatura, o que pode afetar na qualidade do extrato (MONCADA, TAMAYO e CARDONA, 2014) devido ao risco de superaquecimento da matriz e consequente degradação dos compostos do OE (RIBEIRO, 2018).

A extração com solventes possui alta eficiência e ampla aplicação. O rendimento da extração depende do tipo de solvente, devido à diversidade de polaridade, tempo de extração, temperatura, proporção solvente-amostra e composição físico-química da amostra (BAHARUM et al., 2016). Apesar de demonstrarem grande eficácia devido à seletividade dos solventes e compostos de interesse para extração, Moncada, Tamayo e Cardona (2014) explicam que muitas vezes solventes tóxicos precisam ser utilizados para garantir uma extração adequada, representando um risco ambiental. Além disso, a qualidade do óleo extraído pode ser notoriamente afetada dependendo do solvente selecionado e Conde-Hernandez e colaboradores (2017) acrescentam que ainda há o risco de ocorrerem transformações químicas durante a remoção do solvente, que geralmente ocorre com o emprego de calor.

A destilação a vapor é um dos métodos mais tradicionais e o mais utilizado para extração de óleos essenciais das plantas em larga escala (PEREIRA, 2010; SANTOS, 2016; SURESH et al., 2021), por ser simples e econômica, além de ser capaz de lidar com grandes volumes de material vegetal numa única batelada (STEFFENS, 2010). O princípio de funcionamento é o mesmo da hidrodestilação, mas a amostra não tem contato direto por imersão com a água (SURESH et al., 2021). Steffens (2010) explica que o vapor de água passa por um extrator onde se encontra a amostra e rompe sua estrutura celular, resultando na liberação de compostos voláteis. O vapor condensa junto do líquido aromático, de onde o OE pode ser separado por um decantador. Compostos que entram em ebulição em temperaturas mais altas podem ser obtidos numa temperatura menor por causa da pressão de vapor combinada (SURESH et al., 2021). Ainda que o processo resulte num produto livre de solvente, as principais desvantagens da técnica são o alto consumo de tempo e energia, além do risco de o calor utilizado hidrolisar parcialmente alguns componentes do óleo essencial, causando degradação térmica (SHAHSAVARPOUR et al., 2017). A Figura 3 (p. 7) é uma representação esquemática da extração por destilação a vapor.

Figura 3 - Representação esquemática da destilação a vapor.



Fonte: Traduzido e adaptado de PATIENCE et al., 2017.

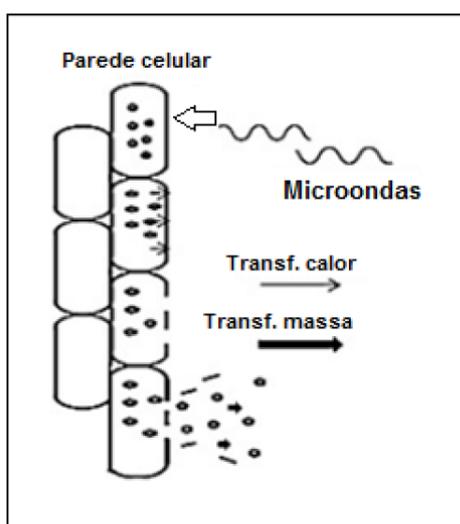
Outra técnica convencional de extração mencionada por Santos (2016) é a *enfleurage*, um método muito antigo, utilizado por algumas indústrias de perfume, em que pétalas de flores, a temperatura ambiente, são dispostas sobre uma camada de gordura por um intervalo de tempo suficiente para a deposição do óleo essencial. As pétalas são trocadas frequentemente até a saturação. A gordura posteriormente é tratada com álcool e essa mistura passa por destilação a baixa temperatura, isolando o OE. Uma vantagem levantada por Oktavianawati et al. (2019) é a capacidade da técnica em prevenir a hidrólise dos componentes do óleo durante a extração, devido à sua operação em baixa temperatura. Apesar de os extratos gerados terem características mais próximas às da matéria-prima fresca, Godoi, da Rosa e Dacorégio (2021) destacam que a *enfleurage* é demorada, possui custo elevado e necessita de uma alta demanda de operários. Wu et al. (2021) ponderam que a técnica pode ser otimizada quando combinada com a extração com fluidos supercríticos, método não convencional que será abordado mais adiante.

2.2.2 Métodos Não Convencionais

Métodos convencionais de extração possuem várias desvantagens econômicas e ambientais, devido à alta demanda de tempo e energia, além do uso de solventes tóxicos em alguns casos. Diante disso, técnicas mais limpas vêm sendo estudadas, como a extração assistida por micro-ondas, extração com fluido supercrítico, extração com líquido pressurizado (PAGLIARI et al., 2022), extração por queda de pressão instantânea controlada (DIC, do francês *Détente Instantanée Controlée*) (FEYZI et al., 2017) e extração assistida por ultrassom (SURESH et al., 2021).

A radiação de micro-ondas é uma energia eletromagnética, um tipo de energia não ionizante – que não afeta ligações químicas e não gera mudanças moleculares por retirada de elétrons. Ela ocorre pela interação de campos elétrico e magnético perpendiculares e age nas moléculas por rotação dipolar ou condução iônica, convertendo energia eletromagnética em calor. Na extração assistida por micro-ondas há aumento da temperatura interna das células da amostra, causando o rompimento das membranas em razão do conseqüente aumento da pressão, liberando o óleo essencial (RIBEIRO, 2018). A Figura 4 é uma representação esquemática do processo.

Figura 4 - Ação da radiação de micro-ondas na parede celular de amostras vegetais.



Fonte: RIBEIRO, 2018.

A extração assistida por micro-ondas (EAM) se demonstra superior em relação aos métodos convencionais devido ao custo moderado de capital e operação em condições atmosféricas. Contudo, a modelagem para aplicação do método em larga escala tem sido desafiadora, pois algumas condições ótimas do processo são aplicadas apenas em sistemas específicos e com uma escala restrita de extração (CHAN, YUSOFF e NGOH, 2015).

A extração com fluido supercrítico (EFS) é um método rápido, limpo e eficiente na extração de compostos de matrizes vegetais. Sua aplicação é particularmente interessante em alimentos, fármacos e cosméticos (PEREIRA e MEIRELES, 2010), devido à possibilidade de se fabricar produtos sem resíduos tóxicos, sem degradação dos princípios ativos e com alta pureza e qualidade (PEREIRA e MEIRELES, 2010; SHAHSAVARPOUR et al., 2017), mas demanda um elevado consumo de energia para a compressão e descompressão do sistema supercrítico (MONCADA, TAMAYO e CARDONA, 2014). A EFS consiste basicamente de duas principais etapas: (1) extração de substâncias solúveis do substrato sólido pelo fluido

supercrítico (FS), que é uma substância em condições acima da sua temperatura e pressão críticas, e (2) separação desses compostos do solvente depois da expansão. Primeiro o solvente é alimentado no extrator e uniformemente distribuído pelo leito fixo formado pelo substrato sólido. Durante a extração, o solvente flui pelo leito fixo e dissolve os compostos solúveis e essa mistura é separada nos tanques flash pela rápida redução da pressão e/ou aumento da temperatura. O solvente é resfriado e comprimido novamente, retornando para o extrator (PEREIRA e MEIRELES, 2010). A extração DIC utiliza vapor de água como solvente. Trata-se de um processo termo mecânico que consiste em submeter a matéria-prima à uma alta pressão de vapor saturado por um curto período de tempo, seguida por diminuição abrupta da pressão tendendo ao vácuo. Esse processo impacta o tecido vegetal e o deixa com uma estrutura porosa (FEYZI et al., 2017).

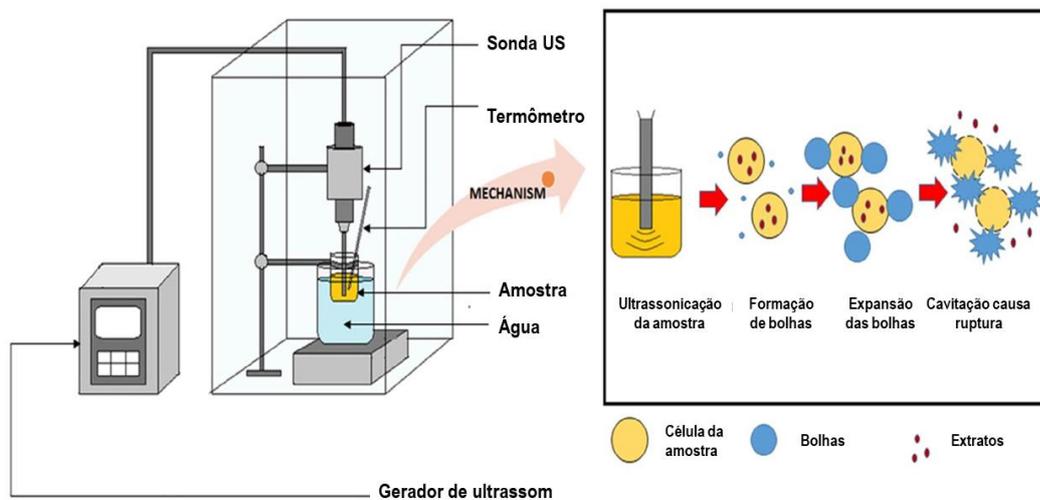
A extração com líquido pressurizado (ELP) é uma técnica avançada que usa solventes líquidos em temperatura e pressão elevadas, facilitando a penetração dos solventes na matriz da amostra, reduzindo o tempo de extração e consumo de solvente (PAGLIARI et al., 2022). Na ELP o solvente é mantido na temperatura desejada e direcionado a um extrator, onde se encontra a amostra, por meio de uma bomba tipo HPLC (cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*). O processo de extração ocorre durante um período pré-determinado de tempo quando se alcança a temperatura e pressão desejada. Ao fim da extração, o sistema de aquecimento e a bomba são desligados e o extrato é liberado na câmara de coleta (SURESH et al., 2021).

A extração assistida por ultrassom possui diversas vantagens. Comparada com técnicas convencionais, ela apresenta maior seletividade, rendimento, baixo gasto de energia, baixa emissão de energia, pouca ou não necessidade de solventes, rapidez de extração e qualidade superior dos extratos. Essas vantagens estão relacionadas ao efeito de cavitação, que é causado pela passagem de ondas ultrassônicas pela amostra, causando a ruptura celular e transferência de massa e calor (OLALERE et al., 2022). A energia de ultrassom pode ser classificada como de baixa e alta intensidade, conforme sua aplicação. Ondas de baixa intensidade (abaixo de 10 kW/m²) possuem frequência acima de 100 kHz e têm o objetivo apenas de transmitir energia sem causar alterações no estado da matéria, de forma que retorne para seu estado de origem. Já o ultrassom de alta intensidade (acima de 10 kW/m²) possui frequência entre 18 e 100 kHz e tem o objetivo de causar alterações no meio (VERRUCK e PRUDENCIO, 2018).

A extração por ultrassom possui alta reprodutibilidade e é de fácil execução. A sonicação cria bolhas próximas ao tecido vegetal. Ao aplicar pressão ao líquido, há rompimento das forças internas das moléculas, formando bolhas microscópicas. O crescimento e colapso

dessas bolhas corresponde ao fenômeno de cavitação, que causa a ruptura da superfície celular da amostra. Com isso, o solvente atinge mais facilmente a matriz vegetal, promovendo liberação de seu material intracelular. Este é um dos métodos não convencionais mais simples e baratos de se aplicar (RASPE et al., 2021). Na Figura 5 observa-se uma ilustração esquemática do mecanismo de uma extração por ultrassom.

Figura 5 - Ilustração esquemática da extração por ultrassom.

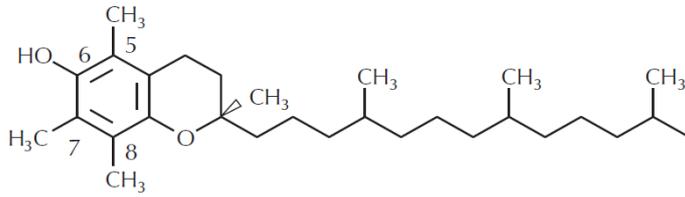


Fonte: Traduzido e adaptado de PATRA, ABDULLAH e PRADHAN, 2021.

2.3 ÓLEOS FIXOS

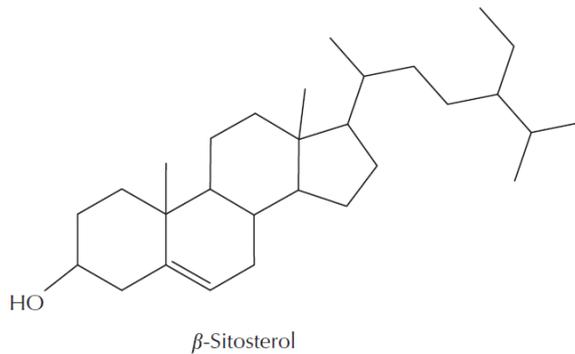
Óleos fixos (OF) são a porção não volátil dos óleos de origem animal ou vegetal (MANASA, CHAUDHARI e TUMANNEY, 2020), constituídos de compostos lipofílicos como gorduras, resinas e ceras, geralmente solúveis em solventes orgânicos. Eles podem ser fontes de metabólitos bioativos secundários como compostos fenólicos, tocoferóis (Figura 6) e fitoesteróis (Figura 7), que contribuem com propriedades antioxidantes (DAGA et al., 2022). Assim como os OE, os óleos fixos podem ser extraídos de diversas partes das plantas. Os constituintes mais comuns são os ácidos graxos, compostos formados por uma cadeia alifática com grupo ácido carboxílico (ROSA et al., 2018).

Figura 6 - Estrutura do α -tocoferol.



Fonte: MCCLEMENTS e DECKER, 2010.

Figura 7 - Exemplo de fitosterol encontrado em óleos vegetais.

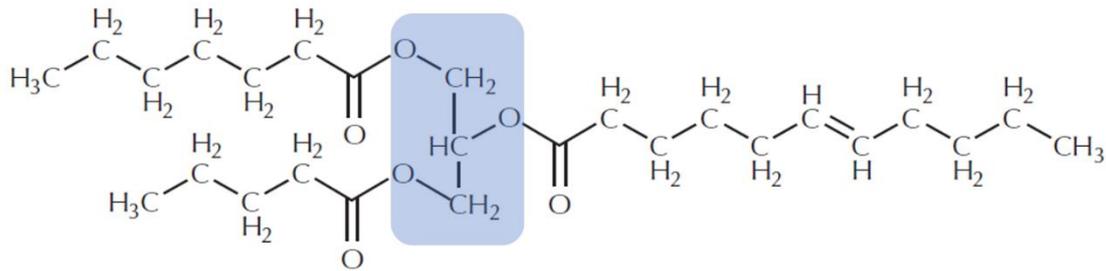


Fonte: Adaptado de MCCLEMENTS e DECKER, 2010.

A classificação dos OF pode se dar com base no refino, sendo não virgens, virgens e extra virgens. Os não virgens são refinados com o uso de calor e produtos químicos, que podem influenciar na composição de ácidos graxos e nutrientes do óleo. Óleos virgens e extra virgens são refinados por prensagem a frio, sendo que os primeiros possuem acidez um pouco mais elevada (VAUGHN et al., 2018).

Os óleos fixos se constituem de triglicerídeos com cadeias carbônicas insaturadas ou de triacilgliceróis, que são lipídeos gerados pela união de uma molécula de glicerol com três de ácidos graxos (Figura 7), presentes em formas livres ou combinados (DE MENEZES FILHO, 2021). Os ácidos graxos possuem cadeia alifática e um grupo ácido carboxílico, geralmente ocorrendo em cadeia longa linear com número par de carbonos. São classificados em saturados, quando possuem ligações simples, e insaturados, quando possuem ligações duplas. A maioria dos óleos vegetais possuem elevado grau de insaturação, sendo compostos principalmente por ácidos graxos com cadeia de 18 carbonos, mas existem exceções, como o óleo de coco (MCCLEMENTS e DECKER, 2010).

Figura 8 - Estrutura de um triacilglicerol, com destaque para a porção originada do glicerol.



Fonte: Adaptado de MCCLEMENTS e DECKER, 2010.

A atividade ovicida e a capacidade de bloquear a respiração dos insetos exercidas por alguns OF permite que eles sejam aplicados no controle de pragas. Eles também podem interagir e interferir no metabolismo de alguns insetos (ROSA et al., 2018). Determinados ácidos graxos causam redução na excreção de produtos de peroxidação lipídica pelos OF, mostrando elevada atividade antioxidante e anti-inflamatória. Eles podem ser aplicados na profilaxia de doenças cardiovasculares e aterosclerose (HUSSEIN e EL-ANSSARY, 2019). OF de frutas demonstram atividade hipoglicêmica, antioxidante, anti-inflamatória, antimicrobiana e inibidora de tirosina (ALMEIDA et al., 2022). Os OF são muito aplicados em cosméticos naturais, pois dão características emolientes, hidratantes e suaves ao toque. Também possuem efeito nutritivo, por serem ricos em vitaminas e minerais funcionais (DA SILVA et al., 2023).

Óleos fixos extraídos de sementes de planta são de interesse no setor farmacêutico por seu uso como excipientes. Eles também são aplicados em formulações emulsionadas como cremes, loções e condicionadores, agindo como emolientes. O mecanismo de ação se dá pela formação de uma camada na pele e no cabelo, fornecendo efeito hidratante, provendo suavidade e lubrificação e contribuindo com efeito agradável ao toque. Além disso, eles facilitam a aplicação e o espalhamento e aumentam o tempo de efeito dos produtos (SOUZA et al., 2021).

Alguns exemplos famosos de óleos fixos são o azeite de oliva, a manteiga de cacau e o óleo de coco. O azeite de oliva possui odor característico e é muito utilizado em alimentos, devido às suas amplas propriedades nutritivas. É utilizado principalmente como tempero em saladas. Também é aplicado na área farmacêutica, na formulação de sabonetes, curativos e pomadas, além de possuir propriedades laxativas. A manteiga de cacau é composta de triglicerídeos e glicerídeos mistos, sendo formada por ácidos esteárico, palmítico, oleico, entre outros. É utilizada principalmente na indústria cosmética. O óleo de coco é composto por uma mistura de glicerídeos, sendo os ácidos graxos majoritários o láurico, mirístico, palmítico, esteárico e oleico. Possui aplicações diversas, como em misturas comestíveis, no preparo de

cosméticos e sabonetes, como base de pomadas e como matéria-prima na fabricação de detergentes (MOYNA e HEINZEN, 2007).

Alguns OF, como o óleo de soja degomado e o olho de semente de algodão demonstraram elevada seletividade no combate a ácaros (TEODORO et al., 2020). O óleo de sementes de uva possui alguns compostos com atividade citotóxica em células tumorais, além de ter demonstrado toxicidade contra alguns patógenos, o que é sugestivo para efeitos antimicrobianos. Óleo de canola pode conter componentes com atividade antioxidante, antimicrobiana, e inibidora de estrogênio (SILVA et al., 2023). Sementes de cominho negro são amplamente utilizadas para extração de seu óleo fixo. Tendo sido aplicado como diurético, emenagogo e galactopoiético. Também possui aplicações como antisséptico, analgésico local e no tratamento de doenças respiratórias e inflamatórias (MAHBOUBI, 2018).

Souza e colaboradores (2021) pontuam que o método de extração é decisivo para a qualidade e quantidade de componentes minoritários dos óleos fixos. Ela pode ser feita por meio de prensagem hidráulica ou mecânica, extração com solventes, extração com fluidos supercríticos, entre outros. A prensagem a frio possui desvantagem relacionada à menor capacidade de extrair óleo das sementes, tornando necessárias etapas de re-extração da torta da prensagem. Na prensagem a quente, a extração possui maior rendimento (HINDI et al., 2023). Métodos de prensagem são menos eficientes em relação ao conteúdo extraído quando comparados com a extração por solventes. Por outro lado, a extração com solventes pode interferir diretamente na qualidade do óleo, pois pode alterar suas propriedades em razão da solubilização (SOUZA et al., 2021).

2.4 CACAU

2.4.1 Origem e classificações

O cacau é derivado da *Theobroma cacao L.*, uma árvore da família *Malvaceae*, nativa das américas do sul e central, mais especificamente da bacia amazônica. É uma planta de sombra que pode alcançar até 10 metros de altura (VÁSQUEZ et al., 2019). O termo “theobroma” significa “alimento dos deuses” e foi sugerido por Carlo Linnaeus no século XVIII devido às inúmeras propriedades atribuídas ao cacau pelo povo da América Central (CINAR et al., 2021). O cacau é consumido há mais de 3 milênios, conforme registros arqueológicos que demonstram o consumo de uma bebida feita a partir das amêndoas de cacau pelas civilizações Maia e Asteca (VÁSQUEZ et al., 2019). O cultivo de *T. cacao* se deu pela primeira vez na

Mesoamérica e a disseminação mundial do cacau só ocorreu no século XVI, com a chegada da Espanha em terreno Asteca (TUNICK e NASSER, 2019; VÁSQUEZ et al., 2019).

Cinar et al. (2021) explicam que o cacau é produzido principalmente em países do Oeste Africano, responsáveis por mais de 60% da produção mundial, mas geralmente o processamento das sementes se dá na União Europeia, Indonésia, EUA e Brasil. É uma *commodity* de importância global e principal ingrediente na manufatura de chocolate. Existem quatro principais variedades genéticas de cacau com interesse econômico: Forastero, Criollo, Trinitario (CASTRO-ALAYO et al., 2019) e Nacional. A Forastero é nativa da bacia amazônica, ocupando 80% da produção mundial. A variedade Nacional tem origem no Equador e é considerada um tipo de Forastero. A variedade Criollo é considerada a de maior qualidade, mas por ser particularmente suscetível a doenças, também é a mais cara e a variedade Trinitario é híbrida dos tipos Forastero e Criollo (TUNICK e NASSER, 2019).

O aroma do cacau é formado durante o processo de torra da semente e este atributo é utilizado na distinção das variedades e em sua classificação comercial, que se divide em duas: (1) cacau “granel” ou “comum” e (2) cacau de “aroma fino”(CASTRO-ALAYO et al., 2019). A variedade Forastero (tipo granel), cultivada na África, é a mais abundante na produção mundial. A variedade Nacional é produzida no Equador e classificada como nível fino – uma exceção apontada pela Organização Internacional do Cacau (ICCO, 2023a) – juntamente com as variedades Criollo e Trinitario (SAMANIEGO et al., 2020). Outra exceção apresentada pela Organização Internacional do Cacau (ICCO, 2023a) são as sementes de cacau do Camarões, que são produzidas por árvores do tipo Trinitario, mas se classificam como cacau comum.

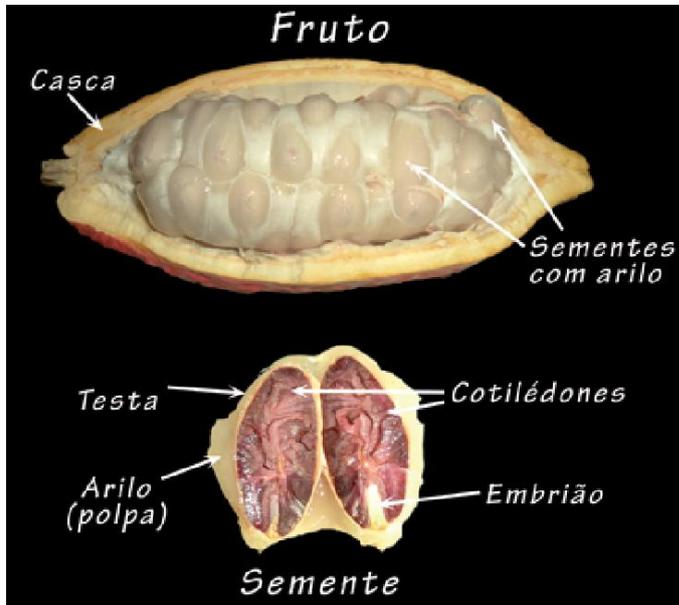
2.4.2 Estrutura

Os frutos de cacau possuem entre 30 e 50 amêndoas (TUNICK e NASSER, 2019) e geralmente começam a se formar após três anos do plantio. A fase de produção máxima ocorre após oito ou nove anos. A casca do fruto do cacau é rígida, de formato oval e relativamente espessa. Possui diversas cores dependendo da espécie de cacau e é responsável pela proteção do fruto contra condições ambientais, pragas e dano mecânico. Ela é rica em lignina, polissacarídeos não amiláceos, terpenoides, flavonoides, compostos fenólicos, ácidos carboxílicos e alguns aminoácidos livres (VÁSQUEZ et al., 2019).

As amêndoas de cacau (Figura 9, p. 15) são rodeadas por uma polpa mucilaginosa doce, ácida e aromática, agradável ao paladar (CASTRO-ALAYO et al., 2019). Elas consistem de uma casca externa, também chamada testa, que reveste dois cotilédones e um embrião. A casca é removida, junto com o gérmen, antes ou depois do processo de torra dos grãos, e os

fragmentos dos cotilédones, chamados de *nibs*, são utilizados na produção de chocolate (OKIYAMA, NAVARRO e RODRIGUES, 2017).

Figura 9 – Cortes longitudinais do fruto de cacau, evidenciando as amêndoas com polpa (acima), e da semente de cacau evidenciando cotilédones e embrião (abaixo).



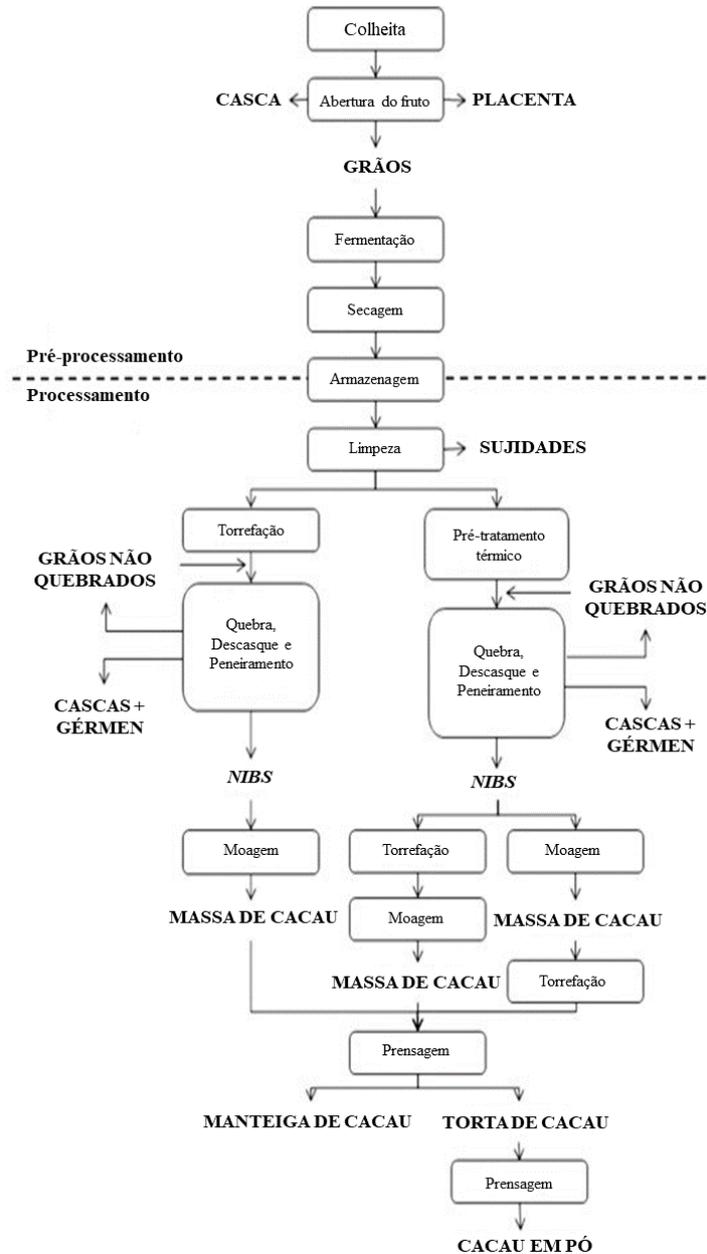
Fonte: PALEARI, 2021.

As sementes de cacau possuem diversos compostos fitoquímicos, sendo os polifenóis os mais abundantes, conferindo propriedades de atividade biológica, como efeitos antioxidante, anti-inflamatório e antiapoptótico (CINAR et al., 2021).

2.5 MANUFATURA DO CACAU

A manufatura do cacau se divide em duas etapas: (1) pré-processamento e (2) processamento. A primeira inclui os estágios relacionados ao produtor rural (OKIYAMA, NAVARRO e RODRIGUES, 2017). Depois de colhidos, os grãos do cacau são separados do resto do fruto e passam por um processo de fermentação, seguido por uma operação de secagem. A segunda etapa diz respeito ao processamento industrial, cujo principal produto é o chocolate (ROJO-POVEDA et al., 2020). A Figura 10 (p. 16) apresenta um fluxograma simplificado das operações envolvidas.

Figura 10 - Fluxograma de processamento do cacau.



Fonte: Traduzido e adaptado de OKIYAMA, NAVARRO e RODRIGUES, 2017.

No Brasil, os critérios de identidade e qualidade do chocolate e produtos derivados do cacau são estabelecidos pela resolução RDC nº 264 de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (BRASIL, 2005).

2.5.1 Pré-processamento

Os frutos são colhidos das árvores com o auxílio de um machado ou faca. Cada amêndoa possui dois cotilédones (*nibs*) que geram a massa de cacau para a fabricação de chocolate

(TUNICK e NASSER, 2019). As sementes com a polpa são separadas do restante do fruto (VÁSQUEZ et al., 2019) e passam pelo processo de fermentação, que é influenciado por diversos fatores como o tipo de cacau, doenças, particularidades climáticas e sazonais, quantidade de grãos e acondicionamento da polpa. A polpa é o substrato metabolizado durante a fermentação por uma cultura de fungos e bactérias, ou seja, mudanças na polpa podem afetar o processo, já que as propriedades de um substrato são determinantes no desenvolvimento e metabolismo microbiano (AFOAKWA et al., 2013).

A fermentação ocorre em cestas, caixas de madeiras ou pilhas armazenadas ao abrigo da luz por um período de cinco a sete dias. Nos primeiros dois dias do processo fermentativo ocorrem reações anaeróbicas exotérmicas, em que as leveduras fermentam a glicose, frutose e sucralose da polpa. Devido à produção de etanol, há aumento da temperatura para 40°C. O processo de virar os grãos causa aeração, aumentando ainda mais a temperatura para 50°C conforme as bactérias produzem ácidos láctico e acético. Nesta etapa ocorre a morte do embrião e há liberação de enzimas, importantes para o sabor. Nos últimos três dias, reações de escurecimento envolvendo polifenóis, proteínas e peptídeos conferem cores características do cacau. A fermentação remove parte dos taninos e ácidos naturalmente presentes na AC. Os taninos representam de 5 a 15% do peso das amêndoas, conferindo sabor amargo e adstringente para o produto final (TUNICK e NASSER, 2019). A análise visual pode trazer informações sobre a qualidade, como mostrado na Figura 11 (p. 18).

Figura 11 - Critérios visuais para determinação da qualidade da fermentação do cacau.

O que observar em relação ao critério coloração:



Marrom

Boa fermentação.
Padrão desejável.



Branca

Variedade genética.
Não é caracterizado como defeito.



Ardósia – Sem fermentação

Produz excessivo amargor e adstringência ao líquido e chocolate quando presente acima de 3% na amostra. Pode gerar sabor de sementes cruas ou verdes.



Violeta e Parcialmente Marrom – Fermentação insuficiente

Pode gerar produto final com sabor ácido e adstringente.



Sobrefementadas – Amêndoas que passaram do tempo adequado de fermentação.

Gera um produto com aroma característico de amônia (fermentação butírica), caracterizado como couro molhado, presunto, ou peixe em decomposição.



Mofadas – Fungos podem ser observados a olho nu, no interior das amêndoas.

Amostras com 3% de mofo interno pode produzir o sabor de mofo no chocolate. Este *off flavor* não se consegue retirar durante o processamento do líquido. A presença de mofo aumenta o nível de Ácidos Graxos Livres (FFA) na manteiga de cacau.



Germinadas – É observado a presença do gérmen vivo (com cor branca), que pode atravessar a casca ou quebrar as sementes;

Fonte: FERREIRA, 2017.

O nível de fermentação pode afetar o aroma final do pó de cacau e do chocolate. É possível avaliá-lo visualmente, usando o teste de corte, em que grãos não fermentados possuem coloração cinza, os com fermentação insuficiente são violeta e os totalmente fermentados são marrons. Contudo, este é um método demorado e subjetivo. Outro método mais efetivo (mas ainda demorado e poluente) é a determinação analítica, que envolve a moagem dos grãos, extração do pigmento com uma mistura de metanol e ácido clorídrico e análise espectrofotométrica (CAPORASO et al., 2018).

Após a fermentação, as amêndoas são secas naturalmente, por uma a quatro semanas, ou artificialmente, abaixo de 60°C por pelo menos 48h, com a queda da umidade de cerca de 60 para 7,5%. As AC secas são então enviadas para processamento (TUNICK e NASSER, 2019), podendo ser armazenadas em sacos permeáveis de juta ou sisal, ou a granel para armazenamento e transporte. Quando armazenadas em sacos permeáveis, elas podem ganhar ou perder umidade, dependendo das condições psicométricas do ar ao redor, até alcançar o estado de equilíbrio. A atividade de água regula o crescimento de mofo que pode afetar a qualidade e condicionamento do produto. Com isso, a estabilidade das amêndoas de cacau

depende principalmente do seu teor de umidade e fatores que afetam a atividade de água, como a umidade relativa do ar e a temperatura (BARREIRO e SANDOVAL, 2020).

2.5.2 Processamento

Okiyama, Navarro e Rodrigues (2017) explicam que no estágio de processamento a primeira etapa é a limpeza. A seguir existem dois caminhos: em algumas fábricas, antes da torra, os grãos de cacau passam por um pré-tratamento térmico, seguido de quebra, descasque e separação; em outras, a semente é torrada por inteiro e só depois a casca é separada. O pré-tratamento é vantajoso, pois o calor cria uma pressão interna que facilita a remoção das cascas. A ausência delas torna o processo de torra mais homogêneo, haja vista que o material que passará por essa operação possui tamanhos similares. A torra da semente completa é o procedimento tradicional e também facilita a remoção da casca, mas algumas desvantagens críticas relacionadas, além do grande gasto de energia, incluem o fato da operação não ser uniforme em razão da variabilidade do tamanho das partículas e a migração de parte da manteiga de cacau para a casca em grãos excessivamente torrados, causando perda de produto.

A torra é a principal operação no processamento do cacau, que provê o desenvolvimento da cor marrom característica, gera compostos responsáveis pelo sabor e aroma únicos do chocolate e produz sua textura crocante. Esta operação impacta não apenas as características físicas e sensoriais, como também a sua composição química e nutricional (ORACZ e NEBESNY, 2019). Temperaturas elevadas de torrefação promovem uma série de reações de Maillard, convertendo aminoácidos livres e reduzindo açúcares em aldeídos, pirazinas e álcoois, que influenciam diretamente no desenvolvimento do aroma do cacau (VÁSQUEZ et al., 2019). O cacau ainda pode passar por tratamento alcalino antes ou depois da torra para potencializar cor e sabor, aumentar a capacidade dispersiva do cacau em pó em bebidas e para diminuir adstringência e amargor (OKIYAMA, NAVARRO e RODRIGUES, 2017; TUNICK e NASSER, 2019). Tunick e Nasser (2019) acrescentam que quando a variedade de cacau é de qualidade superior, a quantidade de ácidos e amargor é menor, não sendo necessário passar por esse processo. *Nibs* de cacau (Figura 12, p. 20) possuem uma composição específica que abrange lipídeos, carboidratos, proteínas, minerais e compostos bioativos com atividade antioxidante. A presença de carboidratos e proteínas em sua composição é importante no desenvolvimento do sabor e aroma específico do chocolate e seus derivados (PENIDO et al., 2021).

Figura 12 - Aspecto das sementes, cascas das sementes e *nibs* de cacau após torrefação.



Fonte: FRANGIONI, 2016.

A estrutura celular dos *nibs* contém cerca de 55% de manteiga de cacau na forma sólida. Durante o processo de moagem, o calor gerado causa o derretimento dessa manteiga, formando a massa de cacau, que pode ser misturada com produtos lácteos, emulsificantes e adoçantes. Ela é misturada entre 40 e 80°C por alguns dias, revestindo as partículas com gordura e desenvolvendo o sabor final do chocolate (TUNICK e NASSER, 2019). A manteiga de cacau pode ser extraída por prensagem da massa de cacau e a torta obtida é pulverizada para obtenção do cacau em pó (AFOAKWA, 2014; TUNICK e NASSER, 2019), que passa por um processo de resfriamento, a fim de que a gordura do pó cristalize em sua forma estável, prevenindo a perda de cor e formação de grumos após o empacotamento (AFOAKWA, 2014).

2.6 PRODUTOS E SUBPRODUTOS DERIVADOS DE CACAU

Derivados de cacau possuem muito impacto na indústria alimentícia, dado que produtos com aroma de chocolate estão dentre os preferidos dos consumidores, além de possuírem aplicação em uma ampla gama de produtos. Recentemente, notou-se aumento no consumo de derivados do cacau em contraste à diminuição na produção de amêndoas de cacau (OKIYAMA et al., 2019).

O suco da polpa de cacau, também chamado de mel de cacau, é gerado pela fermentação da polpa juntamente com a amêndoa de cacau. A camada mucilaginosa é liquefeita pela ação de microrganismos presentes no fruto e nos sítios de processamento. Este derivado possui grande potencial de aplicação como um meio rico para o desenvolvimento de microrganismos de interesse industrial. Sua composição é rica em açúcares e minerais e ausência de alcaloides e outras substâncias tóxicas (VÁSQUEZ et al., 2019). Por seu sabor adocicado, ele é muito utilizado na produção de bebidas alcólicas, apresentando compostos voláteis, baixa concentração de metanol, alta aceitabilidade no que tange ao aroma, além do valor nutricional equivalente ao de marcas comerciais (AFOAKWA, 2013). O suco da polpa de cacau também pode ser separado dos tecidos parenquimatosos para formar um derivado hidrocoloide puro, aplicado como goma vegetal (CAMPOS-VEGA, NIETO-FIGUEROA e OOMAH). Guirlanda, da Silva e Takahashi (2021) salientam que o mel de cacau se encontra continuamente em processo fermentativo, sendo ainda pouco utilizado devido à insegurança microbiológica no procedimento de pós-colheita, o que diminui a validade desse subproduto. Além disso, a falta de conservação adequada representa uma dificuldade na fabricação de sucos baseados em mel de cacau ou na sua utilização na indústria alimentícia.

A manteiga de cacau é um óleo natural e de alto valor agregado que contribui para as características de textura únicas do chocolate, além de conter compostos bioativos como tocoferóis e fitosteróis (HUSSAIN e MOHAMAD, 2015). Sua composição de ácidos graxos é peculiar, e ela possui odor característico e sabor de chocolate. É a única fase gordurosa contínua do chocolate, que também ajuda na dispersão dos outros ingredientes. É quebradiça em temperaturas abaixo de 25°C, suave ao toque e derrete na boca. Essas propriedades específicas a tornam um importante ingrediente na indústria confeitaria e na produção do chocolate. A estrutura cristalina da manteiga de cacau dá aos derivados do chocolate uma excelente qualidade em termos de brilho, crocância e textura suave. Também é utilizada na formulação de cosméticos, devido à suas propriedades hidratantes e antioxidantes (NAIK e KUMAR, 2014). Tunick e Nasser (2019) acrescentam que a manteiga de cacau é rica em triglicerídeos como ácido palmítico, ácido esteárico e ácido oleico. Sua estrutura possui propriedades únicas de solidificação e liquefação com seis estruturas polimórficas diferentes.

O cacau em pó é utilizado essencialmente na aromatização de biscoitos, sorvetes e outros laticínios, drinques, bolos e coberturas. Também é utilizado na indústria de bebidas, como no preparo de achocolatado (AFOAKWA et al., 2013).

Apesar de ser um subproduto, as cascas do fruto de cacau (CFC) vêm sendo estudadas acerca de sua aplicação. Sua principal aplicação tem sido no uso como ração de aves e/ou gado

devido à sua riqueza em proteínas, fibras, gordura bruta e componentes minerais. As suas cinzas foram investigadas para aplicação como substituto parcial e/ou combinado com fertilizantes, biogás e biocombustíveis. Também foram observados alguns benefícios à saúde, como efeito clareador na pele e no cabelo devido à inibição de enzimas, levando à redução de melanina; potencial de proteção solar e efeito contra colagenase, na diminuição de rugas e na hidratação da pele. O recurso também pode ser utilizado como agente texturizante depois de seco e moído (CAMPOS-VEGA, NIETO-FIGUEROA e OOMAH, 2018). Diversas moléculas funcionais já foram identificadas na composição das CFC, dentre elas os fenóis, flavonoides e metabólitos derivados de terpenoides (VÁSQUEZ et al., 2019).

As cascas das amêndoas de cacau (CAC) representam de 12 a 20% da semente de cacau (JOKIC et al., 2020) e a presença desses componentes após o processamento é indesejável, pois pode afetar a qualidade do produto final (OKIYAMA, NAVARRO e RODRIGUES, 2017). Vásquez e colaboradores (2019) acrescentam que elas geralmente são vendidas como adubo ou descartadas. Rojo-Poveda e colaboradores (2020) pontuam que o descarte de CAC traz problemas econômicos e ambientais, pois possuem substâncias com potencial de atividade fitotóxica e quantidades consideráveis de teobromina, que pode ser tóxica para alguns mamíferos não humanos. Contudo, os autores acrescentam que elas também possuem compostos muito interessantes do ponto de vista nutricional. Para Pavlovic et al. (2020), transformar resíduos do processamento de matérias-primas na indústria alimentícia em recursos com valor nutricional se tornou uma tendência para redução do desperdício de alimentos.

A composição nutricional das CAC é semelhante à da semente de cacau, diferindo-se apenas em relação às gorduras, que estão mais presentes nos grãos, enquanto as fibras prevalecem na casca. Além disso, as cascas possuem quantidades consideráveis de componentes bioativos. Comparada a outros subprodutos do cacau, elas possuem maior quantidade de proteínas e carboidratos (ROJO-POVEDA et al., 2020). O potencial de aplicações desse resíduo é diverso na indústria alimentícia: a teobromina possui propriedades farmacológicas como diurético, estimulante cardíaco e atividade vasodilatadora. Os principais ácidos graxos presentes nas CAC são palmítico, esteárico e oleico, similar ao conteúdo da manteiga de cacau, mas podendo chegar ao dobro de ácido linoleico. Os polifenóis mais abundantes nas CAC são a epicatequina e a catequina, além de alguns ácidos fenólicos como o gálico e o clorogênico. A presença de polifenóis é responsável pela atividade antioxidante das CAC (PAVLOVIC et al., 2020).

Capacidade de adsorção, elevado grau de porosidade e baixo teor de cinzas são características interessantes das CAC para uso como precursor lignocelulósico de monólitos de

carbono; como matéria-prima eficiente na fabricação de adsorvente de baixo custo para captura de poluentes; como combustível, devido ao seu elevado potencial calorífico, além de ser uma alternativa sustentável de energia alternativa. Em relação à saúde humana, frações do extrato de CAC mostraram propriedades positivas, como incidência na redução de doenças crônicas, controle de distúrbios alimentares e atividade protetora contra danos isquêmicos em células humanas (VÁSQUEZ et al., 2019).

2.8 LICOR

O Decreto nº 6871 de 2009 considera como licor a bebida de graduação alcoólica entre 15 e 54°GL composta de pelo menos 30 gramas de açúcar por litro de bebida. Para a formulação do produto, deve-se utilizar etanol potável ou destilado de origem agrícola, bebida alcoólica ou a mistura dos três, além de extrato vegetal, animal ou misto. Substâncias facultativas englobam aromatizantes, corantes, saborizantes e outros aditivos (BRASIL, 2009). O documento ainda classifica os licores conforme a quantidade de açúcares, a saber: licor seco (entre 30 e 100 g/L), fino (entre 100 e 350 g/L), creme (acima de 350 g/L) e escarchado ou cristalizado (bebida saturada de açúcares parcialmente cristalizados).

O álcool interfere diretamente na qualidade dos licores. Ele pode ser utilizado tanto na sua forma pura de origem agrícola, como álcool de cereais (SOUZA, 2019), quanto na forma de outras bebidas alcoólicas como aguardente, vodca, conhaque, entre outras, conferindo propriedades organolépticas diferenciadas ao licor (DE JESUS FILHO et al., 2020). Teixeira e colaboradores (2012) destacam que, apesar da faixa permitida para a graduação alcoólica ser ampla, a maioria dos licores industriais possui teor entre 18 e 25°GL, devido à maior aceitabilidade por parte dos consumidores.

O extrato pode ser produzido por destilação ou maceração, ou obtido em forma de essência, neste caso podendo ser aplicado diretamente, sem tratamentos. Na destilação, a matéria-prima é deixada em contato com etanol ou água por determinado tempo e depois promove-se a destilação para obtenção do extrato concentrado, como no caso de sementes e flores. O destilado é então aplicado na formulação. A maceração geralmente é utilizada em licores de fruta. Trata-se de uma extração do tipo sólido-líquido, em que a matéria-prima fica em contato com etanol por vários dias para liberação dos extratos no sobrenadante, que depois é aplicado nas outras etapas do preparo (TEIXEIRA et al., 2011). A possibilidade de se obter extratos de qualquer parte de uma planta é o que dá aos licores uma ampla gama de opções de sabores e aromas (BUGLASS, MCKAY e LEE, 2011).

A doçura dos licores geralmente tem como fonte a sacarose oriunda de açúcar cristal ou refinado, puros ou na forma de xarope, que possui maior facilidade de dissolução (DE JESUS FILHO, 2020). Outros tipos de adoçantes permitidos são o açúcar invertido, a glicose, a frutose, a maltose e o mel (BRASIL, 2010).

As formas de preparo de licor são diversas. Originalmente eles eram preparados de maneira artesanal, mas o sucesso e a aceitação no seu consumo os levaram a ser produzidos em escala industrial. Apesar de ser um processo simples e sem regras rígidas, é importante salientar que a qualidade do produto depende tanto das matérias-primas, quanto da execução das etapas de fabricação (PENHA, 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram executados no Laboratório de Química Orgânica Luiz Bernardes e no Laboratório de Processos Industriais do prédio escolar, no Campus Nova Suíça do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), no município de Belo Horizonte.

3.1 MATÉRIA-PRIMA

Nibs de cacau obtidos em abril e com validade em junho de 2023, nas lojas de produtos a granel Empório Paraíso do Granel, no bairro Planalto e Sr. A Granel, no bairro Santa Efigênia, município de Belo Horizonte, MG.

3.2 PREPARO DA AMOSTRA

Os *nibs* de cacau foram moídos com o auxílio de um liquidificador doméstico e um martelo culinário de alumínio, a fim de se aumentar a superfície de contato da matéria-prima (Figura 13). Depois da moagem, a amostra foi armazenada em saco hermético próprio para alimentos para uso posterior.

Figura 13 - *Nibs* de cacau utilizados na moagem.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

3.3 EXTRAÇÃO POR DESTILAÇÃO

A extração foi baseada no método utilizado por Pires e colaboradores (2019). Em um balão de fundo redondo de 500 mL foram acrescentados 100 g de amostra de *nibs* de cacau e

água destilada até atingir aproximadamente a metade da altura do balão. O recipiente foi então acomodado em uma manta aquecedora e foi feita uma montagem de co-distilação (Figura 14). Ligou-se o aquecimento para início do processo de destilação, que foi interrompido após cerca de 4 horas.

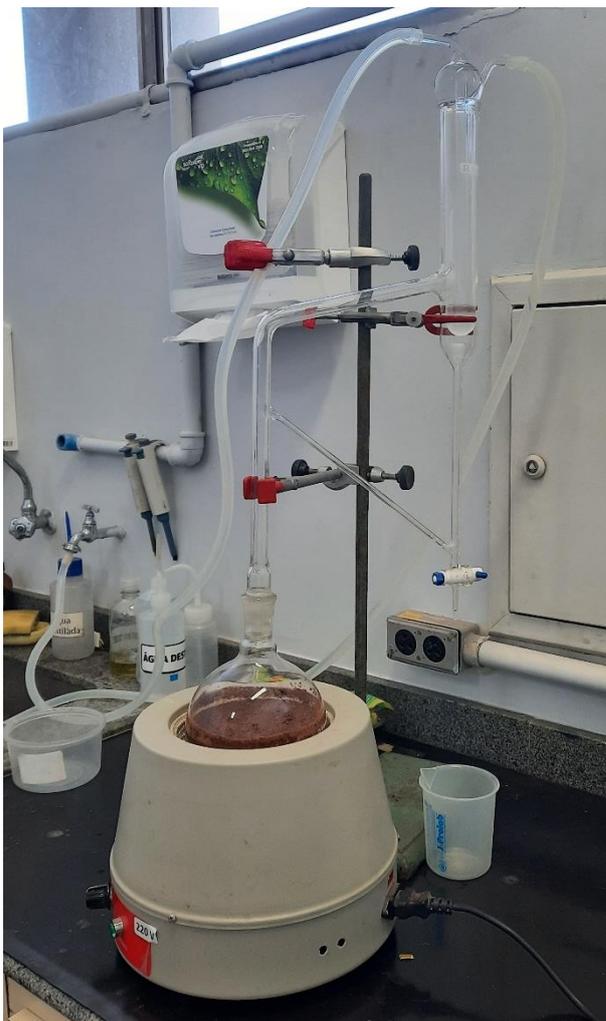
Figura 14 - Montagem de co-distilação utilizada para hidrodestilação.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

Com base nos procedimentos aplicados por Ragab et al. (2019), Santos (2016) e Tavakolpour et al. (2017), outra forma de extração foi feita utilizando um sistema de destilação por arraste de vapor. Em um balão de 1000 mL foram acrescentados 100 g de amostra de *nibs* de cacau e água destilada até atingir aproximadamente metade do nível do balão. O recipiente foi então acomodado em uma manta aquecedora e conectado a um extrator tipo Clevenger (Figura 15). O aquecimento foi ligado e o sistema foi mantido em aquecimento por cerca de 3 horas.

Figura 15 - Montagem utilizada para destilação com extrator Clevenger.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

3.4 EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR BANHO DE ULTRASSOM

O procedimento de extração por ultrassom foi baseado nos métodos aplicados por Aunillah et al. (2021) na obtenção do extrato de sementes de cacau, e por Tekin, Akalin e Seker (2015) na extração do óleo essencial de cravo. Em um Erlenmeyer de 500 mL foram adicionados 50 g de amostra de *nibs* de cacau e 250 mL de solução de etanol 70% preparada a partir de álcool de cereais 93,8°GL (produzido por Agroindustrial Taruma Ltda, lote 0806, válido até 4/2024) e a mistura foi agitada manualmente. O recipiente foi então submerso numa cuba de lavagem ultrassônica da marca Cristófoli Equipamentos, com capacidade de 2,5 L, potência de 170 W e frequência ultrassônica de 42 kHz, com água em nível acima do nível da mistura no Erlenmeyer (Figura 16). O sistema foi ajustado para a temperatura de 40°C e 1 hora de extração. Este procedimento foi realizado em triplicata (amostras US-1, US-2 e US-3).

Figura 16 - Montagem utilizada na extração por banho de ultrassom.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

Após a extração, as amostras ainda quentes (a fim de evitar formação de camada sólida na superfície do filtro) foram submetidas a uma filtração a vácuo para remoção do resíduo sólido, que foi descartado. O filtrado da amostra US-1 foi recolhido e armazenado para uso posterior. Já os filtrados das amostras US-2 e US-3 foram submetidos a um processo de aquecimento em chapa aquecedora para evaporação parcial do álcool e o processo foi encerrado ao se observar início de formação de espuma. Os extratos foram coletados e armazenados em balões de vidro sob refrigeração. Por questões de logística, a evaporação do extrato US-2 precisou ser interrompida antes do término e foi retomada no dia seguinte, enquanto o processo de evaporação do extrato US-3 ocorreu por completo logo após a extração.

3.5 PREPARO DOS LICORES FINOS

3.5.1 Xarope

Primeiramente determinou-se a massa de açúcar necessária para a produção de 500 mL de licor com uma concentração de 200 g de açúcar por litro ($20\% \text{ mV}^{-1}$). O cálculo foi feito por meio da Equação 1, sugerida por De Jesus Filho e colaboradores (2020), onde Q é a quantidade de açúcar, q é a concentração de açúcares no licor e V o volume de licor.

$$Q(g) = q(g/L) * V(L) \quad (\text{Eq. 1})$$

O preparo do xarope foi feito conforme sugerido por Penha (2006). Foram preparadas três amostras de xarope na proporção 2:1, acrescentando-se 100 g de açúcar refinado em 50 mL de água mineral natural a 65 °C. A mistura sob aquecimento foi agitada com bastão de vidro para homogeneização e mantida em repouso até a fervura. O aquecimento foi interrompido e o xarope foi resfriado a temperatura ambiente.

3.5.2 Licor US-1

A graduação alcoólica da amostra US-1 foi aferida por meio de um alcoômetro. Com base no proposto por De Jesus Filho e colaboradores (2020), calculou-se o volume de extrato necessário para o preparo de um licor a 25 °GL, por meio da Equação 2, onde C e V são o teor alcoólico inicial e volume necessário de extrato e C' e V' são o teor alcoólico e volume requeridos para o licor.

$$C (^{\circ}GL) * V (mL) = C' (^{\circ}GL) * V' (mL) \quad (\text{Eq. 2})$$

Com base em Penha (2006) e Stadnik, Borges e Borges (2015), uma amostra de xarope completamente resfriada foi acrescentada aos poucos e em constante agitação a 263 mL de amostra US-1 até a completa dissolução. A solução foi vertida em um balão volumétrico de 500 mL e o volume foi completado com água mineral natural. O licor foi então transferido para uma garrafa de vidro de 500 mL, previamente esterilizada em estufa a 105°C por 30 minutos, e deixado em repouso por 5 dias para decantação. Por fim o licor US-1 foi filtrado para remoção do decantado e procedeu-se com as análises físico-químicas do produto.

3.5.3 Licores US-2 e US-3

Calculou-se o volume necessário de álcool de cereais a 97 °GL para o preparo de um licor a 45 °GL conforme Equação 2. Uma amostra de xarope completamente resfriada foi acrescentada a 230 mL de álcool de cereais 97 °GL até completa dissolução. Acrescentou-se 50 mL de extrato líquido US-2. A solução foi vertida em um balão volumétrico de 500 mL e o volume foi completado com água mineral natural. O licor foi então transferido para uma garrafa de vidro de 500 mL, previamente esterilizada em estufa a 200°C por 30 minutos, e deixado em repouso por 5 dias para decantação. Por fim o licor US-2 foi filtrado para remoção do decantado e procedeu-se com as análises físico-químicas do produto. Os mesmos procedimentos foram realizados para preparo do licor US-3.

3.6 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS LICORES

As análises físico-químicas foram feitas conforme o sugerido pela legislação e pelo Instituto Adolfo Lutz. A análise sensorial é importante para avaliar a aceitabilidade de produtos alimentícios (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008), mas por questões de logística não foi possível realizá-la neste trabalho.

3.6.1 pH

O pH foi determinado por medição direta conforme método 017/IV do Instituto Adolfo Lutz (2008) para amostras líquidas. Utilizou-se pHmetro microprocessado digital de bancada da marca Del Lab, modelo DL-PH, com eletrodo de vidro.

3.6.2 Concentração de açúcares

A concentração de açúcares dos licores foi determinada por meio de um refratômetro digital para análise de açúcares da marca Milwaukee, modelo MA871, previamente calibrado com água destilada. O procedimento foi feito seguindo o indicado no manual do fabricante.

3.6.3 Teor alcoólico

O teor alcoólico foi determinado com base no método 217/IV do Instituto Adolfo Lutz (2008). Em um balão de fundo chato de 250 mL com pérolas de vidro foram adicionados quantitativamente 50 mL de amostra medidos em um balão volumétrico, lavando-o por cerca de 4 vezes. O balão de fundo chato foi conectado a um sistema de destilação simples (Figura 17, p. 31), com saída do destilado direcionada para o mesmo balão utilizado para medir a amostra. O aquecimento do sistema foi feito por chapa aquecedora e procedeu-se com a destilação até o volume de destilado alcançar cerca de $\frac{3}{4}$ da capacidade do balão na saída.

Figura 17 - Montagem de destilação para determinação de teor alcoólico do licor US-2.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

Após o término da destilação, completou-se o balão de destilado com água. A temperatura foi ajustada para 20°C e aferiu-se a densidade da mistura por meio de um picnômetro de vidro previamente calibrado com água destilada a 20°C. O valor obtido para densidade foi convertido para °GL conforme tabelado. O procedimento foi realizado em triplicata, sendo 3 montagens simultâneas, uma para cada licor.

3.6.4 Lipídeos

A determinação de lipídeos foi feita com base numa metodologia não oficial proposta por Ferreira e colaboradores (2020). Cerca de 1g de amostra de licor foi acrescentado em um tubo de ensaio, seguido por 5mL de Hexano P.A. (produzido por Neon, nº CAS 110-54-3, lote 45166, válido até 3/1/2024) e o recipiente foi tampado. A mistura foi agitada e colocada por 20 minutos em banho de ultrassom numa cuba da marca Unique, modelo USC 750, com potência ultrassônica de 25 kHz. Após o banho, os sobrenadantes dos tubos foram vertidos em béqueres de massa conhecida, previamente secos em estufa a 105°C por 2 horas e resfriados em dessecador. O solvente foi evaporado em capela de exaustão e os béqueres foram levados à estufa a 105°C por 2 horas e resfriados em dessecador. Por fim a massa dos béqueres com extrato seco foi aferida e a porcentagem lipídica foi calculada por meio da Equação 3.

$$\%lipídica = \frac{m_{extrato}}{m_{amostra}} * 100 \quad (\text{Eq.3})$$

3.6.5 Acidez total

A acidez total foi determinada com base no método 221/IV do Instituto Adolfo Lutz (2008). Em um Erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 50 mL de amostra medidos em pipeta volumétrica, 0,5 mL de solução alcoólica de fenolftaleína e cerca de 100 mL de água destilada. A solução foi titulada até coloração rósea com Hidróxido de Sódio (NaOH) a 0,05 mol L⁻¹ e fator de correção 1,170. A acidez total foi calculada por meio da Equação 4, onde n é o volume gasto de NaOH na titulação, M e f são a concentração e o fator de correção do NaOH, respectivamente, MM é a massa molar do ácido acético e V é o volume de amostra.

$$\text{Acidez total (g ácido acético/100 mL de amostra)} = \frac{n \text{ (mL)} * M * f * MM}{10 * V \text{ (mL)}} \quad (\text{Eq. 4})$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MOAGEM

A amostra de nibs, por ser seca e rígida, teve um processo de moagem dificultoso e incompleto, gerando fragmentos de tamanhos variados, como pode ser visto na Figura 18. Apesar disso, foi possível utilizar a amostra sem maiores problemas.

Figura 18 - Amostra de nibs após operação de moagem.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

4.2 DESTILAÇÃO

A co-destilação do *nibs* de cacau não gerou quantidade visível de óleo essencial de cacau no destilado após quatro horas e, por isso, o processo foi encerrado. No método Clevenger, após cerca de uma hora e meia do início do processo, houve formação de óleo, mas em volume extremamente baixo para coleta. Após três horas de processo, não houve alteração nesse volume e, por isso, o aquecimento foi encerrado. Este resultado não necessariamente implica que os métodos são pouco eficazes para a extração de óleos essenciais. O *nibs* de cacau é um produto oriundo do processo de torra da semente de cacau, que ocorre a temperaturas entre 110 e 160°C, podendo durar até 2 horas (MUÑOZ et al., 2019). Diante disso e considerando que os OE são voláteis e, em parte, termolábeis (SAPORITO et al., 2018), há uma grande chance deles estarem ausentes ou em baixas concentrações nos *nibs*, dificultando ou impossibilitando sua extração por métodos convencionais.

4.2 EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR BANHO DE ULTRASSOM

O processo de extração por banho de ultrassom alterou visivelmente a aparência da fase líquida onde se encontrava a amostra de *nibs*. A necessidade de filtração da mistura sem resfriar foi constatada após se observar formação de uma camada sólida na superfície do filtro com o resfriamento natural durante o processo, dificultando a passagem de líquido pelo funil. Por esse

motivo, utilizou-se água na mesma temperatura de extração para lavagem do sólido. Após a filtração, formou-se um sistema bifásico, sendo a fase inferior um decantado com características físicas similares às da manteiga de cacau. Na fase superior foi observada a formação de uma emulsão com odor de cacau e traços de etanol.

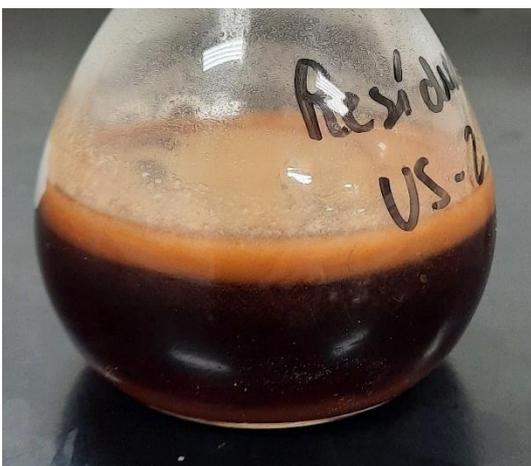
Ao se aquecer os extratos para remoção parcial do álcool nas amostras US-2 e US-3, notou-se a formação de uma fase superior oleosa (Figura 19), o que inicialmente acreditava-se tratar do óleo essencial de cacau. Contudo, após resfriamento para a temperatura ambiente, houve solidificação da fase oleosa (Figura 20), o que é característico de gorduras (MCCLEMENTS e DECKER, 2010).

Figura 19 - Formação de óleo observada durante evaporação do extrato US-2.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

Figura 20 – Formação de fase gordurosa após resfriamento do extrato US-2.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

Apesar de não ter havido formação visível de óleo essencial, os extratos gerados possuíam aparência e odor característicos de cacau, levantando a possibilidade de que uma

pequena quantidade de OE estivesse presente, haja vista que boa parte dos óleos essenciais são solúveis em solventes orgânicos de baixo peso molecular como o etanol (BAKKALI et al., 2008). Este fato aliado à formação de manteiga de cacau, indicaram potenciais utilizações dos extratos em alimentos. Sendo assim, a extração por ultrassom se mostrou um método com possibilidade de aplicação na fabricação de licores, apresentando similaridades com o processo de maceração alcoólica, que se refere a deixar matriz vegetal em contato com etanol para liberação de extratos (PENHA, 2006; TEIXEIRA et al., 2011).

4.3 LICORES

Os três licores produzidos apresentaram coloração acastanhada. Logo após o preparo, o licor US-1 se mostrou um líquido turvo e apresentou formação de fase sólida na superfície. Os licores US-2 e US-3 apresentaram aparência mais límpida, mas ainda foi observada presença de sólidos superficiais, sendo mais presentes no licor US-3. A presença de água açúcares, que são substâncias polares, favorecem a precipitação de gorduras, que são apolares (SOLOMONS e FRYHLE, 2000). Na Figura 21 pode-se observar as aparências dos licores logo após o preparo.

Figura 21 - Licores obtidos logo após o preparo.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

Após a decantação e filtração, os três licores ficaram com a aparência límpida, isentos de sólidos suspensos visíveis a olho nu. O licor US-1 apresentou coloração mais escura e odor dominante de cacau em relação ao álcool, enquanto os licores US-2 e US-3 ficaram mais claros

e o aroma de álcool prevaleceu. Essas diferenças foram, provavelmente, influenciadas pelo aquecimento. Como o extrato US-1 não passou pelo processo de evaporação, que ocorreu em temperatura elevada, os compostos voláteis presentes foram mantidos, enquanto nos extratos US-2 e US-3 provavelmente ocorreu degradação. Os produtos finais podem ser vistos na Figura 22.

Figura 22 - Resultado final dos licores.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS LICORES

4.4.1 pH

Os resultados obtidos na medida do pH estão dispostos na Tabela 1. Realizou-se teste de Tukey para comparação das médias, e o resultado se encontra na Tabela 2.

Tabela 1 - Valores de pH das amostras de licor.

Amostra	pH		
	US-1	US-2	US-3
1	4,93	5,66	5,60
2	4,95	5,68	5,59
3	4,93	5,64	5,62

Fonte: Autoria própria, 2023.

Tabela 2 - Comparação entre as médias de pH das amostras US-1, US-2 e US-3 por meio do teste de Tukey.

Amostra	Média ± Desvio padrão
US-1	4,94 ^c ± 0,01
US-2	5,66 ^a ± 0,02
US-3	5,60 ^b ± 0,02

Nota: letras distintas indicam médias diferentes, com 95% de confiança; n=3.

Fonte: Autoria própria, 2023.

Os valores médios de pH nos licores foram de $4,94 \pm 0,01$ para o licor US-1, $5,66 \pm 0,02$ para US-2 e $5,60 \pm 0,02$ para US-3. Pelo teste de Tukey, nota-se que os três valores são estatisticamente diferentes entre si. Os licores US-2 e US-3 apresentaram valores próximos, sendo o US-3 levemente mais ácido e o licor US-1 apresentou pH muito abaixo dos outros dois. Possivelmente isso ocorreu devido à concentração de etanol e extrato utilizados na formulação das bebidas. US-1 foi formulado para uma graduação alcoólica de 25% e maior proporção de extrato de cacau. Como o extrato não passou pela remoção parcial do álcool, a característica de emulsão foi mantida e, conseqüentemente, havia maior presença de manteiga de cacau no meio. A manteiga de cacau possui constituintes ácidos (TUNICK e NASSER, 2019) e o cacau possui pH próximo de 5 (COHEN E JACKIX, 2004, apud ARAGÃO, 1992). Esses fatores podem ter contribuído no valor mais baixo do pH. Os licores US-2 e US-3 foram formulados para uma graduação alcoólica próxima dos 50% e o volume de extrato representou apenas 10% do volume total, além de parte da fase gordurosa ter sido separada da fase líquida pelo processo de evaporação (ou seja, parte dos constituintes ácidos foram removidos). O etanol e a água possuem pH mais próximos da neutralidade (DINIZ, 2008) e, por estarem em maior quantidade, provavelmente contribuíram para o pH mais elevado.

Ao comparar os resultados com os de outros estudos, o licor US-1 apresentou pH próximo ao de 4,30 reportado por Barros e colaboradores (2016) em licor de hastes de uva e de 4,82 e 4,48 reportados por Stadnik, Borges e Borges (2015) em licores de maçã com hortelã, mas acima do pH de 3,41 determinado por Mustafa (2012) em licor de *Vangueria infausta* e entre 2,61 e 3,28 obtidos por Chagas (2020) em amostras de licores de maracujá comerciais. Essa diferença é compreensível, dado que as duas espécies vegetais utilizadas como matéria-prima nos estudos possuem pH naturalmente baixo, conforme analisado pelos autores. Os licores US-2 e US-3 apresentaram resultados de pH muito acima do observado nas referências consultadas.

Valores de pH na faixa entre 3,5 e 8 em conjunto com a elevada quantidade de açúcares presente podem intensificar a precibibilidade da bebida (PRATI e CAMARGO, 2008), pois é a

faixa ótima de desenvolvimento de leveduras osmofílicas, que são resistentes a ambientes açucarados. As que causam maior preocupação são as leveduras do tipo *Zygosaccharomyces*, responsáveis por consideráveis perdas de produtos na indústria alimentícia. As *Z. rouxii* são as mais frequentes em casos de contaminação, pois além de resistirem a concentrações muito elevadas de açúcares, são tolerantes a pH baixo e diversos tipos de conservantes (MEMBRÉ, KUBACZKA e CHÉNÉ, 1999; ROJO et al., 2015). Para avaliar a estabilidade dos produtos, seria interessante realizar testes de prateleira aliados ao estudo do uso de coadjuvantes tecnológicos permitidos pelo Ministério da Saúde (BRASIL, 2019).

4.4.2 Concentração de açúcares

Na Tabela 3 se observa a concentração obtida de açúcares para cada amostra de licor. O resultado foi expresso em °Brix, parâmetro que representa a porcentagem em massa de sacarose em solução (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Tabela 3 - Concentrações de açúcares obtidas para os licores.

Amostra	Concentração de açúcares (°Brix)		
	US-1	US-2	US-3
1	25,6	31,1	31,1
2	25,4	31,2	31,1
3	25,5	31,2	31,2

Fonte: Elaboração própria, 2023.

Os valores médios de concentração de açúcar nos licores em porcentagem mássica foram de $25,5 \pm 0,2\%$ para o licor US-1; $31,2 \pm 0,1\%$ para o licor US-2 e $31,1 \pm 0,1\%$ para o licor US-3. Todas as amostras se encontraram dentro da faixa de 10 a 35% de açúcares exigidos pela legislação brasileira para licores finos (BRASIL, 2009). Os resultados do índice de refração se mostraram próximos dos determinados por Oliveira e colaboradores (2015) em licores de graviola (29,1 e 29,4°Brix) e por Silva (2019) em licor de pinha (28,63°Brix). Em ambos os casos as bebidas foram formuladas com quantidades de açúcar similares às utilizadas neste trabalho. Destaca-se, porém, que o valor da refração em °Brix não representou a quantidade real de açúcar utilizado nas bebidas, que foi de 20%. Provavelmente isto ocorre em razão da presença de substâncias como lipídeos e proteínas, que podem contribuir para a opacidade, dado que são capazes de refletir luz (MCCLEMENTS e DECKER, 2010).

O procedimento oficial para determinação de açúcares indicado pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) envolve a titulação de um sistema em ebulição – que deve ser realizada em no máximo três minutos – sob agitação constante. Soluções em aquecimento podem superaquecer,

causando projeções do líquido para fora do recipiente. Considerando que na titulação o analista permanece em contato muito próximo do sistema (SKOOG et al., 2013), o risco de sofrer queimaduras é alto. O método ainda resulta na precipitação de óxido de cobre (Cu_2O). Além disso, por possuir coloração intensa, a amostra de licor necessitaria de um pré-tratamento de clarificação, envolvendo a precipitação de chumbo. Chumbo e cobre são elementos potencialmente tóxicos (EPTs) que possuem limites de concentração para lançamento no meio ambiente determinados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em sua resolução nº 430 de 2011 (BRASIL, 2011), ou seja, são resíduos que necessitam de tratamento ao serem gerados. Apesar de fornecer resultados mais exatos, o método oficial para determinação de açúcares em licores é complexo e envolve riscos, além de gerar resíduos indesejáveis. Como este trabalho foi realizado para fins acadêmicos e a quantidade real de açúcares é conhecida, não foi vista a necessidade de se aplicar a metodologia oficial.

4.4.3 Teor alcoólico

Os valores obtidos para densidade relativa do destilado e sua conversão para teor alcoólico em °GL foram dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados obtidos na determinação do teor alcoólico dos licores.

Amostra	Densidade Relativa	Teor alcoólico (°GL)
US-1	1	0,9720
	2	0,9747
	3	0,9766
US-2	1	0,9542
	2	0,9549
	3	0,9541
US-3	1	0,9476
	2	0,9469
	3	0,9500

Fonte: Elaboração própria, 2023.

Os teores alcoólicos médios dos licores US-1, US-2 e US-3 foram de $20,8 \pm 2,1$ °GL, $37,0 \pm 0,3$ °GL e $40,9 \pm 1,0$ °GL, respectivamente. Em todos os casos os valores ficaram dentro da faixa entre 15 e 54 °GL exigida pela legislação para licores (BRASIL, 2009). O licor US-2 obteve a menor variação de resultados entre suas repetições (aproximadamente 2%), enquanto o licor US-1 apresentou grande variação (cerca de 20%). A amostra US-1 levou mais tempo para ser destilada em comparação com as outras, o que pode ter acarretado em perda não controlada de produto por evaporação.

4.4.4 Lipídeos

Os dados e resultados da análise de lipídeos podem ser observados na Tabela 5. Foram registrados os valores de massa inicial e massa final de extrato. A porcentagem lipídica foi calculada por meio da divisão da massa de extrato pela massa inicial, seguida por uma multiplicação por 100.

Tabela 5 - Resultados da determinação lipídica dos licores.

Amostra	m inicial (g)	m extrato (g)	%lipídica	
US-1	1	1,0203	0,1507	14,77
	2	1,0170	0,1716	16,87
	3	1,0112	0,1283	12,69
US-2	1	1,0167	0,1617	15,90
	2	1,0445	0,1546	14,80
	3	1,0005	0,1512	15,11
US-3	1	1,0331	0,2034	19,69
	2	1,0578	0,2001	18,92
	3	1,0606	0,1982	18,69

Fonte: Autoria própria, 2023.

O percentual lipídico médio dos licores foi de $14,78 \pm 2,09\%$ para US-1, $15,27 \pm 0,57\%$ para US-2 e $19,1 \pm 0,52\%$ para US-3. Os resultados obtidos confirmam a hipótese sobre a diferença entre a quantidade de açúcares determinada por °Brix e a quantidade real estar relacionada com a presença de lipídeos. Por não ser uma análise prevista para licores, não foram encontrados na literatura valores de referência para lipídeos em licores de cacau, tampouco trabalhos que tenham abordado esse tipo de análise.

A fim de se comparar as médias entre si, foram realizados análise ANOVA e teste Tukey com 95% de confiança. Os resultados podem ser vistos na Tabela 6.

Tabela 6 - Comparação entre as médias de percentual lipídico das amostras US-1, US-2 e US-3 por meio do teste de Tukey.

Amostra	Média ± Desvio padrão
US-1	$14,78^b \pm 2,09\%$
US-2	$15,27^b \pm 0,57\%$
US-3	$19,10^a \pm 0,52\%$

Nota: letras distintas indicam médias diferentes, com 95% de confiança; n=3.

Fonte: Autoria própria, 2023.

Analisando os dados da Tabela 6, nota-se que os licores US-1 e US-2 possuem percentual lipídico médio estatisticamente igual. A amostra US-3, apesar de ter sido formulada da mesma maneira que o licor US-2, possui uma quantidade média estatisticamente diferente e

muito maior de lipídeos. Essa diferença pode ser explicada pela heterogeneidade dos *nibs*. O teor lipídico de uma amêndoa de cacau é influenciado por fatores ambientais, pelo tamanho do fruto, pelo grau de maturação e pelo processamento (SPOLADORE et al., 1983). Como o *nibs* é uma mistura de várias amêndoas de cacau fragmentadas (OKIYAMA, NAVARRO e RODRIGUES, 2017), é natural que haja variações de composição lipídica entre os fragmentos.

4.4.5 Acidez total

Os resultados da análise de acidez total obtidos para os licores se encontram dispostos na Tabela 7. Realizou-se teste de Tukey para comparação das médias, e o resultado se encontra na Tabela 8.

Tabela 7 – Valores de acidez total obtidos para cada licor.

Amostra	Acidez total (mg ácido acético/100 mL)		
	US-1	US-2	US-3
1	32,32	22,48	30,21
2	30,91	21,78	29,51
3	31,62	21,78	30,91

Fonte: Autoria própria, 2023.

Tabela 8 - Comparação entre as médias de acidez total das amostras US-1, US-2 e US-3 por meio do teste de Tukey.

Amostra	Média ± Desvio padrão
US-1	31,62 ^a ± 0,70
US-2	22,02 ^b ± 0,41
US-3	30,21 ^a ± 0,70

Nota: letras distintas indicam médias diferentes, com 95% de confiança; n=3.

Fonte: Autoria própria, 2023.

A acidez total média dos licores em mg de ácido acético / 100mL de licor foi de 31,62 ± 0,70 para US-1, 22,02 ± 0,41 para US-2 e 30,21 ± 0,70 para US-3. O licor US-2 apresentou o menor valor de acidez, o que condiz com o pH mais elevado. O mesmo vale para o licor US-1, que apresentou o maior valor de acidez e menor valor de pH. Já o licor US-3, apesar de possuir pH próximo ao do licor US-2, apresentou uma acidez muito mais elevada, com média estatisticamente igual à do licor US-1. É possível que o licor US-3, em comparação com o US-2, possua maior conteúdo de ácidos fracos. Nesse tipo de ácidos, a dissociação de íons hidrônio é parcial, ou seja, uma menor quantidade do íon é liberada em solução quando comparada com

a mesma concentração de um ácido forte, exercendo menor influência no pH (SKOOG et al., 2013).

Como não há valores específicos de acidez total determinados para licores, utilizou-se como referência o determinado pela Instrução Normativa MAPA nº 35 (BRASIL, 2010) para aguardente composta, que é de 150 mg de ácido acético por 100 mL de amostra. Sendo assim, a acidez presente nos licores está muito abaixo do limite máximo e os produtos demonstram adequação quanto aos requisitos de qualidade.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A extração do óleo essencial do *nibs* de cacau por meio das técnicas de destilação e de banho de ultrassom não mostrou resultados satisfatório, pois a amostra utilizada não era adequada para tal fim. O processo de torra da semente de cacau antes da obtenção do *nibs* ocorre em altas temperaturas, influenciando diretamente no conteúdo de óleo essencial na matriz vegetal. A utilização das amêndoas de cacau antes da torra seria mais interessante.

A extração por ultrassom gerou óleo fixo de cacau e extrato alcoólico com características adequadas para uso em alimentos, por isso pôde ser aplicado com êxito na fabricação do licor fino de cacau. Os licores produzidos se mostraram dentro do exigido pela legislação para graduação alcoólica, concentração de açúcares e acidez total. A heterogeneidade da amostra pode ter impactado nos resultados obtidos de porcentagem lipídica dos licores, que foi maior no licor US-3, porém não houve grande variação nos outros atributos. O pH foi considerado um parâmetro de atenção, pois se encontrou numa faixa propícia ao desenvolvimento de leveduras osmofílicas, responsáveis por aumento de perecibilidade em alimentos açucarados. Seria interessante realizar um estudo da estabilidade do produto e testes de vida de prateleira a fim de se avaliar a segurança microbiológica do mesmo.

Ademais, para trabalhos futuros se sugere considerar a execução de uma avaliação sensorial, de modo que a qualidade alimentícia do produto seja determinada por completo, além de possibilitar o estudo de mercado para uma eventual comercialização.

REFERÊNCIAS

- AFOAKWA, E. O. **Cocoa Production and Processing Technology**. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, 2014.
- AFOAKWA, E. O.; QUAO, J.; TAKRAMA, J.; BUDU, A. S.; SAALIA, F. K. Chemical composition and physical quality characteristics of Ghanaian cocoa beans as affected by pulp pre-conditioning and fermentation. **Journal of food science and technology**, v. 50, n. 6, p.1097-1105, 2013.
- ALBUQUERQUE, P. M.; AZEVEDO, S. G.; DE ANDRADE, C. P.; D'AMBROS, N. C. S.; PÉREZ, M. T. M.; MANZATO, L. Biotechnological Applications of Nanoencapsulated Essential Oils: A Review. **Polymers**, v. 14, n. 24, p. 5495, 2022.
- ALMEIDA, F.; CORRÊA, M.; ZAERA, A. M.; GARRIGUES, T.; ISSAC, V. Influence of different surfactants on development of nanoemulsion containing fixed oil from an Amazon palm species. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 653, p. 128721, 2022.
- AUNILLAH, A.; PURWANTO, E. H.; WARDIANA, E.; IFLAH, T. The Effect of Fermentation Process, Extraction Methods and Solvents on Yield, Total Polyphenol, and Antioxidant Levels of Cocoa Beans. IOP conference series. **Earth and environmental science**, v. 828, p. 12038, 2021.
- BAHARUM, Z.; AKIM, A. M.; HIN, T. Y. Y.; HAMID, R. A.; KASRAN, R. Theobroma cacao: Review of the Extraction, Isolation, and Bioassay of Its Potential Anti-cancer Compounds. **Tropical Life Sciences Research**, v. 27, p. 21–42, 2016.
- BAKKALI, F.; AVERBECK, S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M. Biological effects of essential oils - A review. **Food and Chemical Toxicology**, n. 46, p. 446-475, 2008.
- BAPTISTA-SILVA, S.; BORGES, S.; RAMOS, O. L.; PINTADO, M.; SARMENTO, B. The progress of essential oils as potential therapeutic agents: a review. **Journal of Essential Oil Research**, v. 32, n. 4, p. 279-295, 2020.
- BARREIRO, J. A.; SANDOVAL, A. J. Kinetics of moisture adsorption during simulated storage of whole dry cocoa beans at various relative humidities. **Journal of food engineering**, v. 273, p. 109869, 2020.
- BARROS, A.; GOUVINHAS, I.; MACHADO, N.; PINTO, J.; CUNHA, M.; ROSA, E.; DOMÍNGUEZ-PERLES, R. New grape stems-based liqueur: Physicochemical and phytochemical evaluation. **Food Chemistry**, v. 190, p. 896-903, 2016.
- BRASIL. **Decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009**. Regulamenta a Lei no 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Brasília, 2009.
- BRASIL. **Instrução Normativa nº 35, de 16 de novembro de 2010**. Estabelece padrões de identidade e qualidade para as bebidas alcoólicas por mistura. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. Brasília, 2010.

BRASIL. Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011: **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA**. Diário Oficial da União, Brasília, 2011.

BRASIL. **Resolução da Diretoria Colegiada n° 281, de 29 de abril de 2019**. Autoriza o uso de aditivos alimentares e coadjuvantes de tecnologia em diversas categorias de alimentos. Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília, 2019.

BRASIL. **Resolução – RDC n° 264, de 22 de setembro de 2005**. Aprova o regulamento técnico para chocolate e produtos de cacau. Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília, 2005.

BUGLASS, A. J.; MCKAY, M.; LEE, C. G. **Distilled Spirits**. In: BUGLASS, A. J. Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects. West Sussex, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2011.

CALO J. R.; CRANDALL P. G.; O'BRYAN C. A.; RICKE S. C. Essential Oils as Antimicrobials in Food Systems – A Review. **Food Control**, v.54, p.111-119, 2015.

CAMPOS-VEGA, R.; NIETO-FIGUEROA, K. H.; OOMAH, B. D. Cocoa (Theobroma cacao L.) pod husk: Renewable source of bioactive compounds. **Trends in Food Science & Technology**, v. 81, p. 172-184, 2018.

CAPORASO, N.; WHITWORTH, M. B.; FOWLER, M. S.; FISK, I. D. Hyperspectral imaging for non-destructive prediction of fermentation index, polyphenol content and antioxidant activity in single cocoa beans. **Food chemistry**, v. 258, p. 343-351, 2018.

CASTRO-ALAYO, E. M.; IDROGO-VÁSQUEZ, G.; SICHE, R.; CARDENAS-TORO, F. P. Formation of aromatic compounds precursors during fermentation of Criollo and Forastero cocoa. **Heliyon**, v. 5, 2019.

CHAGAS, C. C. R. **Avaliação da qualidade de licores produzidos em Cruz das Almas – BA**. Monografia (Bacharelado em Farmácia) – Faculdade Maria Milza. Governador Mangabeira, BA, 2020.

CHAUDHARI, A. K.; SINGH, V. K.; KEDIA, A.; DAS, S.; DUBEY, N. K. Essential oils and their bioactive compounds as eco-friendly novel green pesticides for management of storage insect pests: prospects and retrospects. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 28, n. 15, p.18918-18940, 2021.

CINAR, Z. Ö.; ATANASSOVA, M.; TUMER, T. B.; CARUSO, G.; ANTIKA, G.; SHARMA, S.; SHARIFI-RAD, J.; PEZZANI, R. Cocoa and cocoa bean shells role in human health: An updated review. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 103, p. 104115, 2021.

COHEN, K. O.; JACKIX, M. N. H. Obtenção e Caracterização Física, Química e Físico-Química de Liquor de Cupuaçu e de Cacau. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 7, p. 57-67, 2004.

CONDE-HERNÁNDEZ, L. A.; ESPINOSA-VICTORIA, J. R.; TREJO, A.; GUERRERO-BELTRÁN, J. A. CO₂-supercritical extraction, hydrodistillation and steam distillation of

essential oil of rosemary (*Rosmarinus officinalis*). **Journal of Food Engineering**, v. 200, p. 81-86, 2017.

DA SILVA, J. V. V.; MACIEL, P. M. C.; DA SILVA, E. R.; MACEDO, R. C.; SANTIAGO, A. L. A.; PEREIRA, D. L. E.; LIMA, M. M. C.; FERREIRA, M. J. A. Extração, caracterização e avaliação do potencial antioxidante do óleo fixo de semente de maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*). **Research, Society and Development**, v. 12, n. 3, 2023.

DAGA, P.; VAISHNAV, S. R.; DALMIA, A.; TUMANAY, A. W. Extraction, fatty acid profile, phytochemical composition and antioxidant activities of fixed oils from spices belonging to Apiaceae and Lamiaceae family. **Journal of Food Science and Technology**, v. 59, p. 518–531, 2022.

DE JESUS FILHO, M.; DO CARMO, L. B.; MACIEL, K. S.; TEIXEIRA, L. J. Q.; SARAIVA, S. H. **Tecnologia do processamento de licor: da extração ao envelhecimento**. In: ROBERTO, C. D.; TEIXEIRA, L. J. Q.; DE CARVALHO, R. V. Tópicos Especiais em ciência e tecnologia de alimentos. Vitória, ES: Edufes, 2020.

DE MENEZES FILHO, A. C. P. Características da conservação, química, fitoterapêutica, bioativa e alimentar de *Byrsonima verbascifolia* Rich. ex. A. Juss. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 9, n. 1, p. 118-130, 2021.

DE OLIVEIRA, E. N. A.; SANTOS, D. C.; DOS SANTOS, Y. M. G.; DE OLIVEIRA, F. A. A. Aproveitamento agroindustrial da graviola (*Annona muricata* L.) para produção de licores: avaliação sensorial. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 7, n. 2, p. 281-290, 2019.

DINIZ, D. S. **Produção de álcool etílico utilizando como matérias primas resíduos florestais e agrícolas**. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. Portugal, 2008.

FERREIRA, A. C. R. **Indicação de Procedência Sul da Bahia – Manual de Controle de Qualidade do Cacau Sul da Bahia**. Ilhéus, BA: PTCSB, 2017.

FERREIRA, B. L.; BEIK, J. V.; ALVES, S. J. Z.; HENRIQUE, F. A.; SAUER, E.; CHORNOBAI, C. A.; BOWLES, S.; CHAVES, E. S. Extração assistida por ultrassom para determinação de lipídeos em alimentos: um experimento de laboratório. **Química Nova**, v. 43, n. 9, p. 1320-1325, 2020.

FRANGIONI, Z. **Nibs de cacau é chocolate 100% cacau antes de virar tablete**. 2016. Disponível em: <https://chocolatrasonline.com.br/nibs-de-cacau-e-chocolate-100-cacau-antes-de- virar-tablete/>. Acesso em: 6 abr. 2023.

GODOI, J.; DA ROSA, E. A.; DACORÉGIO, G. A. Resgatando a técnica *enfleurage*. **Revista Insignare Scientia**, v. 4, n. 6, p. 583-596, 2021.

GUIRLANDA, C. P.; DA SILVA, G. G.; TAKAHASHI, J. A. Cocoa honey: Agro-industrial waste or underutilized cocoa by-product? **Future Foods**, v. 4, p. 100061, 2021.

HINDI, S. S.; DAWOUD, U. M.; ISMAIL, I. M.; ASIRY, K. A., IBRAHIM, O. H.; AL-HARTHI, M. A.; MIRDAD, Z. M.; AL-QUBAIE, A. I.; SHIBOUB, M. H.; ALMASOUDI, N. M.; ALANAZI, R. A. A Novel Microwave Hot Pressing Machine for Production of Fixed Oils from Different Biopolymeric Structured Tissues. **Polymers**, v. 15, p. 2254, 2023.

HOU, T.; SANA, S. S.; LI, H.; XING, Y.; NANDA, A.; NETALA, V. R.; ZHANG, Z. Essential oils and its antibacterial, antifungal and anti-oxidant activity applications: A review. **Food Bioscience**, v. 47, p. 101716, 2022.

HUSSAIN, N.; MOHAMAD, R. Effect of Different Solvents on Phytosterols and Antioxidant Activity of Cocoa Beans. **International Journal of Food Engineering**, v. 1, p. 18-22, 2015.

HUSSEIN, R. A.; EL-ANSSARY, A. A. **Plants Secondary Metabolites: The Key Drivers of the Pharmacological Actions of Medicinal Plants**. In: BUILDERS, P. Herbal Medicine. Londres: IntechOpen Limited, 2019.

ICCO. **Growing Cocoa**. 2023a. Disponível em: <https://www.icco.org/growing-cocoa/>. Acesso em: 14 mar. 2023.

ICCO. **Production of cocoa beans (thousand tonnes)**. 2023b. Disponível em: https://www.icco.org/wp-content/uploads/Production_QBCS-XLIX-No.-1.pdf. Acesso em: 10 mar. 2023.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p.

JOKIC, S.; NASTIC, N.; VIDOVIC, S.; FLANJAK, I.; ALADIC, K.; VLADIC, J. An Approach to Value Cocoa Bean By-Product Based on Subcritical Water Extraction and Spray Drying Using Different Carriers. **Sustainability**, v. 12, n. 6, p. 2174, 2020.

LESNIK, S.; FURLAN, V.; BREN, U. Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.): extraction techniques, analytical methods and health-promoting biological effects. **Phytochemistry Reviews**, v. 20, p. 1273–1328, 2021.

MAHBOUBI, M. Natural therapeutic approach of *Nigella sativa* (Black seed) fixed oil in management of Sinusitis. **Integrative Medicine Research**, v. 7, p. 27-32, 2018.

MANASA, V.; CHAUDHARI, S. R.; TUMANNEY, A. W. Spice fixed oils as a new source of g-oryzanol: nutraceutical characterization of fixed oils from selected spices. **RSC Advances**, v. 10, n. 72, p. 43975, 2020.

MASSANGO, H. G. L. L.; FARONI, L. R. A.; HADDI, K.; HELENO, F. F.; VITERI JUMBO, L. O.; OLIVEIRA, E. E. Toxicity and metabolic mechanisms underlying the insecticidal activity of parsley essential oil on bean weevil, *Callosobruchus maculatus*. **Journal of Pest Science**, v. 90, n. 2, p.723-733, 2017.

MCCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A. **Lipídeos**. In: DAMODARAN, S.; PARKIN K. L.; FENNEMA, O. R. Química de Alimentos de Fennema. Porto Alegre: Artmed, 2010. p. 132-178.

MEGAWATI; FARDHYANTI, D. S.; SEDIAWAN, W. B.; HISYAM, A. Kinetics of mace (*Myristicae arillus*) essential oil extraction using microwave assisted hydrodistillation: Effect of microwave power. **Industrial Crops & Products**, v. 131, p. 315-322, 2019.

MEMBRÉ, J. M.; KUBACZKA, M.; CHÉNÉ, C. Combined Effects of pH and Sugar on Growth Rate of *Zygosaccharomyces rouxii*, a Bakery Product Spoilage Yeast. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 65, n. 11, p. 4921-4925, 1999.

MONCADA, J.; TAMAYO, J. A.; CARDONA, C. A. Techno-economic and environmental assessment of essential oil extraction from Citronella (*Cymbopogon winteriana*) and Lemongrass (*Cymbopogon citratus*): A Colombian case to evaluate different extraction technologies. **Industrial Crops and Products**, v. 54, p. 175-184, 2014.

MOYNA, P.; HEINZEN, H. **Lípidos: química y productos naturales que los contienen**. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; DE MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. Farmacognosia: da planta ao medicamento. 6 ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS; Florianópolis: Editora da UFSC, 2007.

MUÑOZ, M. S.; CORTINA, J. R.; VAILLANT, F. E.; PARRA, S. E. An overview of the physical and biochemical transformation of cocoa seeds to beans and to chocolate: Flavor formation. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 60, n. 10, p. 1593-1613, 2020.

MUSTAFA, S. M. **Caracterização química do licor de *Vangueria infausta***. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Faculdade de Ciências, Universidade Eduardo Mondlane. Maputo, 2012.

NAIK, B.; KUMAR, V. Cocoa Butter and Its Alternatives: A Review. **Journal of Bioresource Engineering and Technology**, v. 1, p. 7-17, 2014.

OKIYAMA, D. C. G.; NAVARRO, S. L. B.; RODRIGUES, C. E. C. Cocoa shell and its compounds: Applications in the food industry. **Trends in Food Science & Technology**, v. 63, p. 103-112, 2017.

OKIYAMA, D. C. G.; SOARES, I. D.; TODA, T. A.; OLIVEIRA, A. L.; RODRIGUES, C. E. C. Effect of the temperature on the kinetics of cocoa bean shell fat extraction using pressurized ethanol and evaluation of the lipid fraction and defatted meal. **Industrial Crops & Products**, v. 130, p. 96-103, 2019.

OKTAVIANAWATI, I.; LETISYA, N.; CITRA, P.; UTARI, D. P.; WINATA, I. N. A.; HANDAYANI, W.; NUGRAHA, A. S. Essential Oil Composition of Rose Flowers from Karangpring Village Jember District Extracted by Distillation and Enfleurage. **Jurnal ILMU DASAR**, v. 20, n. 2, p. 67-74, 2019.

OLALERE, O. A.; GAN, C.; ADEYI, O.; TAIWO, A. E.; OLAIYA, F. G.; ADEYI, A.; FAWALE, O. S. Upscalability and Techno-economic Perspectives of Nonconventional Essential Oils Extraction Techniques. **Jundishapur Journal of Natural Pharmaceutical Products**, v. 17, n. 3, 2022.

OLIVEIRA, E. N. A.; SANTOS, D. C.; GOMES, J. P.; ROCHA, A. P. T.; ALBUQUERQUE, E. M. B. Estabilidade física e química de licores de graviola durante o armazenamento em condições ambientais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 245-251, 2015.

ORACZ, J.; NEBESNY, E. Effect of roasting parameters on the physicochemical characteristics of high-molecular-weight Maillard reaction products isolated from cocoa beans of different *Theobroma cacao* L. groups. **European Food Research and Technology**, v. 245, p. 111–128, 2019.

PAGLIARI, S.; CELANO, R.; RASTRELLI, L.; SACCO, E.; ARLATI, F.; LABRA, M.; CAMPONE, L. Extraction of methylxanthines by pressurized hot water extraction from cocoa

shell by-product as natural source of functional ingredient. **LWT - Food Science and Technology**, v. 170, p. 114115, 2022.

PALEARI, L. M. **Um pão recheado de histórias**. São Paulo: O Autor, 2021.

PARKIN, K. L. **Enzimas**. In: DAMODARAN, S.; PARKIN K. L.; FENNEMA, O. R. Química de Alimentos de Fennema. Porto Alegre: Artmed, 2010. p. 132-178.

PATIENCE, G. S.; KARIREKINYANA, G.; GALLI, F.; PATIENCE, N. A.; KUBWABO, C.; COLLING, G.; BIZIMANA, J. C; BOFFITO, D. C. Sustainable manufacture of insectrepellents derived from *Nepetacataria*. **Scientific reports**, v.8, p.2235-9, 2018.

PATRA, A.; ABDULLAH, S.; PRADHAN, R. C. Application of artificial neural network-genetic algorithm and response surface methodology for optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from cashew apple bagasse. **Journal of food process engineering**, v. 44, n. 10, 2021.

PAVLOVIC, N.; JOKIC, S.; JAKOVLJEVIC, M.; BLAZIC, M.; MOLNAR, M. Green Extraction Methods for Active Compounds from Food Waste—Cocoa Bean Shell. **Foods**, v. 9, n. 2, p. 140, 2020.

PENHA, E. M. **Licor de frutas**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2006.

PENIDO, F. C. L.; LOURENÇO I. C. R.; DA SILVA, L. M.; GARCIA, C. F.; REZENDE, F. A. G. G. Chemical composition, antioxidant activity, and fatty acid profile of cocoa nibs. **International Journal of Research – GRANTHAALAYAH**, v. 9, n. 6, p. 168-176, 2021.

PIRES, V. P.; ALMEIDA, R. N.; WAGNER, V. M.; LUCAS, A. M.; VARGAS, R. M. F.; CASSEL, E. Extraction process of the *Achyrocline satureioides* (Lam) DC. essential oil by steam distillation: modeling, aromatic potential and fractionation, **Journal of Essential Oil Research**, v. 31, n. 4, p. 286-296, 2019.

PRAKASH, B.; KEDIA, A.; MISHRA, P. K.; DUBEY, N. K. Plant essential oils as food preservatives to control moulds, mycotoxin contamination and oxidative deterioration of agri-food commodities - Potentials and challenges. **Food Control**, v. 47, p. 381-391, 2015.

PRATI, P.; CAMARGO, G. A. Características do caldo de cana e sua influência na estabilidade da bebida / Characteristics of sugarcane juice and your influence in the beverage stability. **Revista Brasileira De Engenharia De Biosistemas**, v. 2, n. 1, p. 37-44, 2008.

RAGAB, T. I. M.; EL GENDY, A. N. G.; SALEH, I. A.; ESAWY, M. A. Chemical Composition and Evaluation of Antimicrobial Activity of the *Origanum majorana* Essential Oil Extracted by Microwave-assisted Extraction, Conventional Hydro-distillation and Steam distillation. **Journal of Essential Oil Bearing Plants**, v. 22, n. 2, p. 563-573, 2019.

RASPE, D. T.; DA SILVA, C.; MILANI, P. G.; DA COSTA, S. C. Métodos não convencionais de obtenção de compostos de interesse da *Stevia rebaudiana* Bertoni. **Congresso Internacional da Agroindústria: Inovação, Gestão e Sustentabilidade na Agroindústria**. Maringá, 2021.

RIBEIRO, L. G. **Extração Assistida por Micro-Ondas de Óleo Essencial de Folhas de Eucalipto (*Eucalyptus Urophylla X Globulus*)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2018.

ROJO, M. C.; LÓPEZ, F. N. A.; LERENA, M. C.; MERCADO, L.; TORRES, A.; COMBINA, M. Evaluation of different chemical preservatives to control *Zygosaccharomyces rouxii* growth in high sugar culture media. **Food Control**, v. 50, p. 349-355, 2015.

ROJO-POVEDA, O.; BARBOSA-PEREIRA, L.; ZEPPA, G.; STÉVGNÝ, C. Cocoa Bean Shell—A By-Product with Nutritional Properties and Biofunctional Potential. **Nutrients**, v. 12, n. 4, p. 1123, 2020.

ROSA, A.; PIRAS, A.; CARTA, G.; SOLARI, P.; CRNJAR, R.; MASALA, C. Evaluation of the attractant effect and lipid profile modulation of natural fixed oils on the medfly *Ceratitis capitata* (Wiedemann). **Insect Biochemistry and Physiology**, v. 99, n. 4, 2018.

SAMANIEGO, I.; ESPÍN, S.; QUIROZ, J.; ORTIZ, B.; CARRILLO, W.; GARCÍA-VIGUERA, C.; MENA, P. Effect of the growing area on the methylxanthines and flavan-3-ols content in cocoa beans from Ecuador. **Journal of food composition and analysis**, v. 88, p. 103448, 2020.

SANTOS, A. D. **Extração do óleo essencial da espécie *Corymbia citriodora* e sua caracterização por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa.** Monografia (Licenciatura em Química) – Universidade Federal de Campina Grande. Paraíba, 2016.

SANTOS, M. I. S.; MARQUES, C.; MOTA, J.; PEDROSO, L.; LIMA, A. Applications of Essential Oils as Antibacterial Agents in Minimally Processed Fruits and Vegetables—A Review. **Microorganisms**, v. 10, n. 4, p. 760, 2022.

SAPORITO, F.; SANDRI, G.; BONFERONI, M. C.; ROSSI, S.; BOSELLI, C.; CORNAGLIA, A. I.; MANNUCCI, B.; GRISOLI, P.; VIGANI, B.; FERRARI, F. Essential oil-loaded lipid nanoparticles for wound healing. **International Journal of Nanomedicine**, v. 13, p. 175-186, 2018.

SHAHSAVARPOUR, M.; LASHKARBOLOOKI, M.; EFTEKHARI, M. J.; ESMAEILZADEH, F. Extraction of essential oils from *Mentha spicata* L. (*Labiatae*) via optimized supercritical carbon dioxide process. **The Journal of Supercritical Fluids**, V. 130, P. 253-260, 2017.

SILVA, A. P. R. **Avaliação sensorial, intenção de compra e físico-química de licor de pinha (*Annona squamosa*, L.).** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação de Tecnologia em Agroecologia) – Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das Almas, 2019.

SILVA, B. D.; BERNARDES, P. C.; PINHEIRO, P. F.; FANTUZZI, E.; ROBERTO, C. D. Chemical composition, extraction sources and action mechanisms of essential oils: Natural preservative and limitations of use in meat products. **Meat Science**, v. 176, p. 108463, 2021.

SILVA, M. C. F. e.; FONTES, L. S.; BARBOSA, D. R. e. S.; DA SILVA, N. M. O.; SILVA, G. N.; CARVALHO, M. S. **International Journal of Tropical Insect Science**, 2023.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentals of Analytical Chemistry.** 9 ed. Belmont: Cengage Learning, 2013.

SMAOUNI, S.; HLIMA, H. B.; TAVARES, L.; ENNOURI, K.; BRAIEK, O. B.; MELLOULI, L.; ABDELKAFI, S.; KHANEGHAH, A. M. Application of essential oils in meat packaging: A systemic review of recent literature. **Food Control**, v. 132, p. 108566, 2022.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 7. ed., v. 2. Tradução: Whei Oh Lin. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2000.

SOUZA, A. M. B. **Influência do tempo de infusão com duas fontes alcoólicas diferentes na elaboração e caracterização físico-química do licor de açaí**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Agrônoma) – Curso de Agronomia, Universidade Federal Rural da Amazônia. Pará, 2019.

SOUZA, J. R. C. L.; VILLANOVA, J. C. O.; DE SOUZA, T. S.; MAXIMINO, R. C.; MENINI, L. Vegetable fixed oils obtained from soursop agro-industrial waste: Extraction, characterization and preliminary evaluation of the functionality as pharmaceutical ingredients. **Environmental Technology & Innovation**, v. 21, p. 101379, 2021.

SPOLADORE, D. S.; TEIXEIRA, J. P. F.; DE MORAES, R. M.; ZULLO, M. A. T. Composição química de amêndoas fermentadas de cacau. **Bragantia**, v. 2, n. 4, p. 249-253, 1983.

STADNIK, P.; BORGES, S.; BORGES, D. Avaliação da qualidade de licor de maçã com hortelã (*Mentha s.p.*) elaborado com açúcar orgânico em substituição ao açúcar convencional. **Connection Line - Revista Eletrônica do Univag**, n. 12, 2015.

STASHENKO, E. E.; MARTINEZ, J. R. Identification of Essential Oil Components. *In*: HASHEMI, S. M. B.; KHANEGHAH, A. M.; SANT'ANA, A. S. **Essential Oils in Food Processing – Chemistry, Safety and Applications**. Hoboken, NJ; Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, 2018.

STEFFENS, A. H. **Estudo da composição química dos óleos essenciais obtidos por destilação por arraste a vapor em escala laboratorial e industrial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2010.

SURESH, A.; VELUSAMY, S.; AYYASAMY, S.; RATHINASAMY, M. Techniques for essential oil extraction from kaffir lime and its application in health care products — A review. **Flavour and Fragrance Journal**, v.36, p. 5-21, 2021.

TAVAKOLPOUR, Y.; MOOSAVI-NASAB, M.; NIAKOUSARI, M.; HAGHIGHI-MANESH, S. U.; HASHEMI, S. M. B.; KHANEGHAH, A. M. Comparison of four extraction methods for essential oil from *Thymus daenensis subsp. Lancifolius* and chemical analysis of extracted essential oil. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 41, 2017.

TEIXEIRA, L. J. Q.; SIMÕES, L. S.; DA ROCHA, C. T.; SARAIVA, S. H.; JUNQUEIRA, M. S. Tecnologia, composição e processamento de licores. **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer, v. 7, n. 12, 2011.

TEIXEIRA, L. J. Q.; SIMÕES, L. S.; SARAIVA, S. H.; JUNQUEIRA, M. S.; SARTORI, M. A. Determinação da proporção de açúcar e fruta necessários para conferir os atributos ideais ao licor de abacaxi. **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer, v. 8, n. 14, 2012.

TEKIN, K.; AKALIN, M. K.; SEKER, M. G. Ultrasound bath-assisted extraction of essential oils from clove using central composite design. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 954-960, 2015.

TEODORO, A. V.; DE OLIVEIRA, N. N. F. C.; GALVÃO, A. S.; DE SENA FILHO, J. G.; PINTO-ZEVALLOS, D. M. Interference of plant fixed oils on predation and reproduction of *Neoseiulus baraki* (Acari: Phytoseiidae) feeding on *Aceria guerreronis* (Acari: Eriophyidae). **Biological Control**, v. 143, p. 104204, 2020.

TEYE, E.; ANYIDOHO, E.; AGBEMAFLE, R.; SAM-AMOA, L. K.; ELLIOTT, C. Cocoa bean and cocoa bean products quality evaluation by NIR spectroscopy and chemometrics: A review. **Infrared Physics & Technology**, v. 104, p. 103127, 2020.

TUNICK, M. H.; NASSER, J. A. The Chemistry of Chocolate and Pleasure. *In*: GUTHRIE, B.; BEAUCHAMP, J. D.; BUETTNER, A.; TOTH, S.; QIAN, M. C. **Sex, Smoke, and Spirits: The Role of Chemistry**. Washington, DC: American Chemical Society, 2019. (ACS Symposium Series, v. 1321).

VÁSQUEZ, Z. S.; DE CARVALHO NETO, D. P.; PEREIRA, G. V. M.; VANDENBERGHE, L. P. S.; DE OLIVEIRA, P. Z.; TIBURCIO, P. B.; ROGEZ, H. L. G.; GOÉS NETO, A.; SOCCOL C. R. Biotechnological approaches for cocoa waste management: A review. **Waste Management**, v. 90, p. 72-83, 2019.

VAUGHN, A. R.; CLARK, A. K.; SIVAMANI, R. K.; SHI, V. Y. Natural Oils for Skin-Barrier Repair: Ancient Compounds Now Backed by Modern Science. **American Journal of Clinical Dermatology**, v. 19, p. 103–117, 2018.

VERRUCK, S.; PRUDENCIO, E. S. **Ultrassom na indústria de alimentos: aplicações no processamento e conservação**. Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2018.

WINSKA, K.; MACZKA, W.; LYCZKO, J.; GRABARCZYK, M.; CZUBASZEK, A.; SZUMNY, A. Essential Oils as Antimicrobial Agents – Myth or Real Alternative? **Molecules**, n. 24, p. 2130, 2019.

WU, L.; LIN, C.; PENG, C.; HUANG, T.; TSAI, T.; KUAN, Y.; CHUNG, Y. Development from *Jasminum sambac* Flower Extracts of Products with Floral Fragrance and Multiple Physiological Activities. **Evidence-based complementary and alternative medicine**, v. 2021, p. 1-12, 2021.

ZHANG, N.; YAO, L. Anxiolytic Effect of Essential Oils and Their Constituents: A Review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 67, p. 13790-13808, 2019.