

CONTRIBUIÇÃO PARA O CONHECIMENTO DOS AÇÚCARES COMPONENTES DA AMÊNDOA E DO MEL DE CACAU

*Paulo Romeu Fontes Berbert**

ABSTRACT

Contribution to the Knowledge of the Sugars Component of Cacao Beans and "Sweatings"

The component sugars of cacao bean pulp, from fruits with differing intervals between harvest and breaking of the pods, were identified and quantified by gas-liquid chromatography. Sugars of the cotyledon and shell having different degrees of fermentation were also quantified and identified.

The average total sugar content in the pulp of the bean was 14.25%. The main sugar detected was sucrose. A delay of 6 days between the harvest and breaking of the fruits increased the content of glucose and fructose while decreasing that of sucrose.

The unfermented cotyledon had 2.7% sugar of which sucrose represented 91%. The fermented cotyledon contained 0.79% of sugar, of which 68.3% was fructose. Manitol was the main sugar detected in the shell of the fermented bean, and comprised 68% of the total sugars.

INTRODUÇÃO

Os açúcares existentes na amêndoa do cacau são importantes sob dois diferentes aspectos. O primeiro se refere ao processo de fermentação, pois é a partir dos açúcares existentes na

polpa externa da amêndoa fresca que se desencadeia todo o processo fermentativo do cacau, com a formação de duas substâncias básicas: o álcool etílico e, a partir deste, o ácido acético. O segundo aspecto trata dos açúcares existentes internamente na amên-

Recebido para publicação em 4 de janeiro de 1979.

* Divisão de Bioengenharia; Centro de Pesquisas do Cacau; Caixa Postal 7; 45.600 Itabuna, Bahia, Brasil.

doa. Segundo Forsith e Quesnel (2), Reineccius et al (4) e Seike (6), bem como Dietrich, Flament, Marlon e Rizzi, citados por Reineccius (4), esses açúcares, apesar de existirem em teores relativamente baixos (cerca de 2,7%), tem papel essencial na formação das substâncias responsáveis pelo aroma e sabor do chocolate. Daí, portanto, a importância de um melhor conhecimento dos açúcares componentes da amêndoa e mel de cacau e de suas transformações.

Identificações e quantificações dos açúcares presentes na amêndoa de cacau têm sido feitas por diversos autores (1, 2, 4, 5, 6). Entretanto, encontra-se muita contradição na literatura. Quando se trabalha com identificação de açúcares, mudanças na estrutura da molécula podem ocorrer facilmente devido à utilização de processos analíticos inadequados. Frequentemente os resultados relatados deixam dúvida com respeito à natureza do material analisado e, muitas vezes, não é esclarecido se as amêndoas foram utilizadas com ou sem casca.

MATERIAL E MÉTODO

Foram analisados os açúcares dos seguintes materiais: 1. Mel de cacau, com 0 e 6 dias de intervalo entre a colheita e a quebra dos frutos; 2. Amêndoas com 0; 2; 4 e 6 dias de fermentação; e 3. Casca da amêndoa (testa) com 2; 4 e 6 dias de fermenta-

ção. Estes materiais foram obtidos a partir de frutos da variedade **Comum** das plantações do Centro de Pesquisas do Cacau (CEPEC), Ilhéus, Bahia, Brasil.

O mel foi obtido centrifugando-se as amêndoas, logo após a abertura dos frutos, a 4000 rpm, por 10 minutos, em uma centrífuga tipo cesto, de Martin Christ, modelo UJ 3, Alemanha. Após obtenção do mel, este foi imediatamente submetido ao processo de extração dos açúcares.

As amêndoas foram obtidas de lotes de cacau fermentado da maneira recomendada pelo CEPEC. Após a sua colheita, as amostras foram separadas em casca (testa) e amêndoa e, imediatamente, submetidas ao processo de extração e liofilização dos açúcares.

As análises foram efetuadas em alíquotas de 5 ml de mel, ou em 10 g de amêndoas, colhidas em setembro e outubro de 1974. Foram feitas em média seis repetições e os processos utilizados para extração e purificação dos açúcares foram os de Reineccius et al (4).

Os extratos foram liofilizados sem auxílio de calor externo para evitar transformações nas estruturas químicas dos açúcares. Os liofilizados foram redissolvidos em 3 ml de piridina anidra. Após sedimentação, transferiu-se 1 ml do sobrenadante para um frasco de 5 ml de capacidade, eliminando-se, assim, as substâncias insolúveis em piridina. Fizeram-se então rea-

gir os açúcares contidos na solução com 0,5 ml de hexametildisilazana e 0,3 ml de trimetilelorosilana.

Os derivados formados, ésteres de trimetilsilila, foram então cromatografados. Utilizou-se um cromatógrafo de gás da Hewlett Packard, modelo 7620 A, equipado com detector de ionização de chama, utilizando-se uma coluna cromatográfica de 2 m de comprimento e 0,2 mm de diâmetro interno, compactada com 6% de SE-30 em Chromosorb G 80/100 malhas.

As condições de análise foram: temperatura do detector 280°C; ponto de injeção 280°C; estufa programada para 150°C por 6 minutos, com aumentos de 2°C/minuto até alcançar 180°C e, a partir daí, aumentos de 4°C/minuto até alcançar 200°C, permanecendo nesta temperatura por 6 minutos. Como gás de arraste foi utilizado hélio, na vazão de 60 ml/minuto. A identifi-

cação dos açúcares foi feita através da adição de açúcares padrões e observação do aumento das áreas dos picos. A ramnose foi usada como padrão interno na quantificação dos açúcares e as áreas dos picos foram dimensionadas por integrador digital.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O mel de frutos colhidos e quebrados no mesmo dia apresentou 14,25% de açúcares totais, sendo deste total 59,6% constituídos de sacarose, 39,4% glicose e frutose e 1% de uma mistura de pentitol, sorbose, inositol e traços de substâncias não identificadas (Quadro 1). Como as análises foram realizadas em amostras coletadas em um bimestre (setembro e outubro), esses valores não representam variações nos teores de açúcares ao longo do ano.

Quadro 1 - Valores médios (% em relação à matéria úmida) dos açúcares do mel de cacau de frutos colhidos em setembro de 1974, no CEPEC, Bahia, Brasil, e quebrados 0 e 6 dias após a colheita

	Intervalo entre a colheita e a quebra	
	0	6
Pentitol	0,01	traços
Frutose	2,94	3,62
Sorbose	0,08	0,10
Glicose α	1,16	2,07
Glicose β	1,51	2,43
Inositol	0,05	traços
Sacarose	8,50	6,56
Total	14,25	14,78

Os resultados das análises do mel de frutos com 6 dias de intervalo entre a colheita e a quebra mostraram um aumento em glicose e frutose em relação ao mel de frutos colhidos e quebrados no mesmo dia. Estes aumentos foram de 68,5 e 23,1%, respectivamente. Em consequência dos aumentos dos teores de glicose e frutose, houve uma diminuição de 22,8% no teor de sacarose. Notou-se também, no caso de frutos com 6 dias de intervalo entre a colheita e a quebra, um pequeno aumento aparente no teor total de açúcares, de 14,25% para 14,78%. Este aumento deveu-se, provavelmente, à desidratação do fruto e consequente concentração do mel durante o período pós-colheita. Isto explica, em parte, os aumentos nos teores de frutose e glicose. Entretanto, esses aumentos foram devidos, principalmente, às transformações bioquímicas da sacarose.

Parece ser realmente válida, portanto, a recomendação de se aguardar alguns dias (de 3 a 6) entre a colheita e a quebra dos frutos. A desidratação do mel, com consequente aumento da concentração dos açúcares e diminuição da quantidade de líquido em torno das amêndoas, juntamente com as transformações detectadas na composição dos açúcares, irão certamente facilitar a posterior fermentação. A diminuição do excesso de líquido facilita o início da fase aeróbica, acelerando o processo fermentativo. Efeito semelhante é conseguido por meio de pren-

sagem das amêndoas e consequente retirada do excesso do mel (3, 7).

O Quadro 2 mostra que as amêndoas não fermentadas de cacau Comum possuíam, em média, 2,7% de açúcares totais, sendo que a sacarose representou 91% desse total. Em amêndoas fermentadas, o teor de sacarose diminuiu, passando a existir apenas traços após o quarto dia. No mesmo período, a frutose aumentou de seis vezes a sua concentração, em relação às amêndoas não fermentadas. O teor total de açúcares caiu, ao final da fermentação, para cerca de 1/4 da concentração inicial. As alterações que ocorreram nos demais açúcares, quando as amêndoas foram submetidas ao processo de fermentação, não foram marcantes.

O principal açúcar presente na casca de amêndoas de cacau fermentado é o manitol (Quadro 3). Este representa 67,8% do total dos açúcares; em seguida vem a frutose, com 14,7%. Os demais açúcares, inicialmente presentes na polpa fresca que envolve a amêndoa (ver composição do mel no Quadro 1), foram rápida e parcialmente destruídos durante os primeiros dias de fermentação.

CONCLUSÕES

1. Os lotes de mel analisados tiveram em média 14,25% de açúcares, dos quais a sacarose representou cerca de 60% e glicose mais frutose, 39%;

Quadro 2 - Valores médios (% em relação à matéria seca), de açúcares componentes de amêndoas de cacau, não incluindo a casca (testa), com 0, 2, 4 e 6 dias de fermentação de frutos colhidos no CEPEC, Bahia, Brasil, 1974.

	Período de fermentação			
	0	2	4	6
Pentitol	0,00	traços	traços	traços
Frutose	0,09	0,16	0,54	0,54
Sorbose	0,01	traços	0,04	0,01
Glicose α	0,03	0,02	0,21	0,06
Glicose β	0,04	0,02	0,28	0,06
Manitol	0,00	0,01	0,01	0,01
Inositol	0,03	0,04	0,04	0,05
Sacarose	2,48	1,22	0,07	0,01
Não identificados	0,03	0,02	0,01	0,06
Total	2,71	1,49	1,20	0,80

Quadro 3 - Valores (% em relação à matéria seca) de açúcares componentes da casca de amêndoa (testa), com 2, 4 e 6 dias de fermentação.

	Período de fermentação		
	2	4	6
Frutose	3,23	0,71	0,48
Sorbose	0,05	0,13	0,09
Glicose α	0,54	0,05	0,13
Glicose β	0,82	0,22	0,24
Manitol	1,68	2,05	2,22
Inositol	0,36	0,14	0,06
Sacarose	0,18	traços	traços
Não identificados	0,29	0,10	0,04
Total	7,17	3,42	3,27

2. Um intervalo de 6 dias entre a colheita e a quebra dos frutos provocou um aumento nos teores de glicose e frutose, e uma conseqüente diminuição no teor de sacarose;

3. O teor de açúcar encontrado na amêndoa de cacau não fermentado foi de 2,7%, sendo 91% desse total constituídos de sacarose. Na amêndoa fermentada, o total de açúcares caiu para aproximadamente 1/4 do seu teor inicial. A frutose, isoladamente, entretanto, apresentou um teor seis vezes maior em relação às amêndoas não fermentadas, tornando-se assim, o principal açúcar;

4. O manitol representou 68% do total de açúcares determinados na casca (testa) da amêndoa fermentada; observou-se um aumento progressivo desse açúcar em relação ao desenvolvimento da fermentação; e

5. As transformações que ocorreram nos açúcares (aumento nos teores de frutose e glicose, juntamente com o aumento da concentração do mel e conseqüente diminuição do seu volume no interior do fruto, por desidratação do mesmo) são, provavelmente, responsáveis pelo fato de o cacau fermentar mais rapidamente quando existe um intervalo de alguns dias entre a colheita e a quebra dos frutos.

LITERATURA CITADA

1. DITTMAR, H.F.K. The composition of the pulp of various varieties of Bahia cocoas. *Gordian* 56 (1334) : 18 - 19. 1956.
2. FORSYTH, G.C. e QUESNEL, V.C. The mechanism of cacao curing. *Advances in Enzymology* 25 : 457 - 492. 1963.
3. LOPEZ, A.S. Organoleptic quality of cacao as affected by partial removal of pulp juices from the beans before curing. *Revista Theobroma (Brasil)* 9 : 27 - 36. 1979.
4. REINECCIUS, G.A. et al. Identification and quantification of the free sugars in cocoa beans. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 20 (2) : 199 - 203. 1972.
5. ROHAN, T. H. Raw cocoa for the market. Rome, FAO, 1964. pp. 13 - 17.
6. SEIKE, K. Some aspects of cocoa beans roasting in relation to products of several countries, degree of fermentation and acid beans. *In Conferencia Internacional de Investigación en Cacao*, 6^a, Caracas, 1977. s.e., 1977. v. 3, pp. 1 - 20.

7. SERRA, W.S. Influência da prensagem das amêndoas de cacau na qualidade do produto final. Tese Mag. Sc. Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, 1977. 96 p.

RESUMO

Foram identificados e quantificados, por cromatografia em fase gasosa, os açúcares componentes do mel de cacau de frutos com diferentes intervalos entre a colheita e a quebra, bem como da amêndoa e da casca da amêndoa com diferentes graus de fermentação.

O teor médio de açúcares totais encontrado em amostras de mel foi de 14,25%, sendo a sacarose o principal açúcar detectado. O intervalo de 6 dias entre a colheita e a quebra do fruto proporcionou um aumento significativo nos teores de glicose e frutose e um decréscimo no teor de sacarose.

Os teores de açúcares totais em amêndoas sem fermentar foi de 2,7%; em amêndoas fermentadas, este teor foi de 0,79%. No primeiro caso, a sacarose representou 91,0% do total e, no segundo, a frutose foi o principal açúcar, com 68,3%. Por outro lado, na casca de amêndoas fermentadas, o principal açúcar detectado foi o manitol, representando 68,0% do total de açúcares.

