

## ESTUDO PROSPECTIVO RELATIVO AO CACAU E PRODUTOS DE CACAU, COMO CHOCOLATE, CONTENDO PEPTÍDEOS E PROTEÍNAS

Paulo Túlio de Souza Silveira<sup>1\*</sup>, Ismara Santos Rocha Conceição<sup>2</sup>, Graciete de Souza Silva<sup>3</sup>, Camila Duarte Ferreira<sup>4</sup>, Sérgio Eduardo Soares<sup>5</sup>

<sup>1,2,3,4,5</sup>Universidade Federal da Bahia, BA, Brasil.

Rec.:17/07/2017. Ace.:01/03/2018

### RESUMO

Originado na Bacia Amazônica, o cacauzeiro (*Theobroma cacao L.*) é cultivado em regiões tropicais pelo mundo. A composição química do cacau varia com o tamanho do fruto, clima, época de colheita, tipo de solo, grau de maturação e manipulação pós-colheita. O objetivo foi realizar um estudo prospectivo para mapear as pesquisas já desenvolvidas e patenteadas que abordem as proteínas presentes no cacau, verificando assim a frequência de depósitos nos países que detém essa tecnologia. A consulta foi realizada na base européia *Espacenet*® e na brasileira do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), com estratégia de busca o uso de palavras-chave e códigos da Classificação Internacional de Patentes. O maior número de depósitos é dos Estados Unidos, sendo a primeira no ano de 1898, com um auge no ano de 2003; verificou-se que a maioria das patentes depositadas foi por empresas multinacionais. Observou-se uma queda de produção tecnológica nos últimos anos.

Palavras-chave: Chocolate. Produtos do cacau. Peptídeos.

### PROSPECTIVE STUDY CONCERNING COCOA AND COCOA PRODUCTS, LIKE CHOCOLATE, CONTAINING PEPTIDE AND PROTEIN

### ABSTRACT

Originated in the Amazon Basin, the cacao tree (*Theobroma cacao L.*) is cultivated in tropical regions around the world. The cocoa composition varies with the fruit size, climate, time of harvest, soil type, degree of ripeness and postharvest handling. The objective of this study was a prospective study to map the research has developed and patented addressing the proteins present in cocoa, thus verifying the frequency of deposits in the countries possessing the technology. The consultation was held at the European base and Brazilian *Espacenet*® database of the National Institute of Industrial Property (INPI), with search strategy using keywords and International Patent Classification codes. The largest deposit of patents is the United States, the first in 1898, with a peak in 2003, it was found that most patents filed was by multinational companies. There was a decrease in the production technology in recent years.

Keywords: Chocolate. Cocoa products. Peptides.

Área tecnológica: Tecnologia. Ciência de Alimentos

\*Autor para correspondência: [tuliosilveira\\_gbi@yahoo.com.br](mailto:tuliosilveira_gbi@yahoo.com.br)

## INTRODUÇÃO

Originado na Bacia Amazônica, o cacauieiro (*Theobroma cacao L.*) é cultivado em regiões tropicais por todo o mundo. O interesse em seu cultivo está na utilização de suas sementes (amêndoas) para a produção de gordura e chocolate (ALVES, 2002).

Os maiores produtores mundiais de cacau são a Costa do Marfim seguida por Gana, Indonésia, Nigéria, Camarões, Brasil, Equador e Papua Nova Guiné. Para o período de 2012/2013 a estimativa da produção mundial foi de 4.003 milhões de toneladas (ICCO, 2013). A sua importância econômica está no fato de ser uma *commodity* com participação relevante nas importações e exportações de produtos agrícolas no mundo (GOYTON, 2003).

Com grande valor nutricional, a composição do cacau varia com o tamanho do fruto, clima, época de colheita, tipo de solo, grau de maturação e manipulação pós-colheita (ZOUHAS et al., 1980).

Os produtos provenientes do cacau se destacam como alimentos altamente energéticos e estimulantes, cujo sabor é uma característica muito importante. Além da sua ligação com a origem e a variedade, o sabor é fortemente influenciado pelo processamento, com uma potencialização nas etapas de fermentação e torração (ZAK; KEENEY, 1976).

Em meio às transformações que ocorrem durante a fermentação pode-se destacar a hidrólise específica de proteínas, notadamente da fração globulina (VOIGT; BIEHL, 1993), proporcionando a formação de peptídeos e aminoácidos (MOHR et al., 1976; ROHAN; STEWART, 1967). E os precursores do sabor no chocolate que são potencializados na torração são resultados da Reação de Maillard (PEZOA, 1989).

Brito et al. (2001) estudando as amêndoas de cacau, notaram que, após 72 horas de fermentação, houve aumento expressivo de quase todos os aminoácidos livres, com ressalva da tirosina e lisina.

Meursing (1983) definiu o valor nutritivo de achocolatado em pó, assim como a digestibilidade de seus constituintes. As proteínas (19,8%) e os carboidratos (37,9%) apresentaram valores de digestibilidade de 42 e 32%, respectivamente. Nos alimentos, as proteínas podem ser ordenadas conforme a qualidade, que depende da proporção dos aminoácidos, da biodisponibilidade e da suscetibilidade à hidrólise durante a digestão, e é devido à qualidade da proteína que resulta o seu valor nutritivo (BURTON, 1979; FARFÁN, 1994).

Desde a segunda metade do século XX é estudada a atividade enzimática na fermentação da amêndoa de cacau, e as principais enzimas para a formação do flavour do chocolate acreditam-se que sejam a polifenoloxidase, a invertase e a protease (HANSEN; DEL ORMI; BURRI, 1998; ROBINSON; ESKIN, 1991).

As proteases são enzimas que atuam sobre as proteínas transformando-as em peptídeos de peso molecular menor ou em aminoácidos (LIMA et al., 2001). Já se tem conhecimento que as proteases ao realizarem a proteólise, produzem precursores (peptídeos e aminoácidos livres) que irão, juntamente com os açúcares redutores, participar da Reação de Maillard durante a torração, contribuindo assim para o desenvolvimento do aroma e sabor do chocolate (VOIGT et al., 1994; HUANG; BARRINGER, 2010).

Apesar da importância das enzimas participantes do processo de fermentação da amêndoa do cacau ter sido elucidada há vários anos, ainda é deficiente a quantidade de estudos sistemáticos que abordem a comparação entre os diversos cultivares do cacau (HANSEN; DEL ORMI; BURRI, 1998). A identificação e a caracterização das enzimas no cacau são sensíveis e trabalhosas, principalmente por diversas variações que ocorrem durante todas as etapas de processamento do cacau para a produção do chocolate (STURM, 1999).

SILVEIRA, P.T. de S. et al.. Estudo prospectivo relativo ao cacau e produtos de cacau, como chocolate, contendo peptídeos e proteínas.

Assim, o objetivo do presente trabalho foi realizar um estudo prospectivo para mapear as pesquisas desenvolvidas e patenteadas que abordem as proteínas presentes no cacau [GMM51], verificando a frequência de depósitos nos países que detém essa tecnologia.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O chocolate é um dos alimentos mais apreciados do mundo e possui *flavour* (sabor e aroma) não apenas condicionado a atributos genéticos (variedade) do cacau, mas também inerentes às modificações que ocorrem no seu beneficiamento (BECKETT, 1994).

Na fermentação, a polpa envoltória é degradada pela ação de leveduras, bactérias ácido-láticas e ácido-acéticas, presentes naturalmente no ambiente e responsável pelo aumento da temperatura para cerca de 50 °C (CRUZ et al., 2013).

A atividade enzimática na fermentação da amêndoa do cacau já é estudada desde a segunda metade do século XX, e acredita-se que as principais enzimas para a formação do *flavour* do chocolate seja a polifenoloxidase, a invertase e a protease (ROBINSON; ESKIN, 1991; HANSEN; DEL OLMO; BURRI, 1998). As proteases são enzimas que hidrolisam as ligações covalentes que une os aminoácidos para formar peptídeos e proteínas. Essas enzimas são encontradas em todas as células e tecidos, e ainda ajudam na digestão de alimentos proteicos (LEHNINGER; NELSON; COX, 1995).

As enzimas, sem exceções, são sensíveis às variações da concentração de H<sup>+</sup> do meio. Existe uma faixa de pH para qual a atividade enzimática é máxima. De modo análogo ao pH, existe uma zona de temperatura para qual a atividade enzimática é máxima. Essa variação da atividade enzimática em função da temperatura é decorrência de duas disposições adversas. De um lado, o aumento da agitação das moléculas com a elevação da temperatura amplia a frequência das colisões entre o substrato e a enzima e, de outro, a desnaturação da enzima, frente à ação do calor. A desnaturação da proteína leva mais tempo para ocorrer, mesmo que o aumento da velocidade de reação se produza de maneira momentânea. Desta forma, a uma determinada temperatura, a atividade real, medida em unidades, irá diminuindo, à medida que se aumenta o tempo de incubação, assim esta desnaturação vai modificar a estrutura terciária e a quaternária da proteína e fazer, portanto, a enzima passar de uma conformação ativa a uma conformação desprovida de atividade (TREVAN et al., 1990).

A ação de enzimas sobre os carboidratos, proteínas e polifenóis, aliados a ação de microrganismos presentes na polpa, são os responsáveis pelos precursores do aroma e sabor do cacau (LEHRIAN; PATTERSON, 1983).

Através da atuação das enzimas presentes no cacau durante o processo fermentativo, umas das reações mais importantes e complexas para a formação do *flavour* do chocolate ocorrem na torração, que é a Reação de *Maillard*, devido à presença de aminoácidos livres (ação das proteases) e açúcares redutores (ação da invertase) formados, reação essa que se dá entre carbonilas e aminas (PORTE; REZENDE; ANTUNES, 2007).

As proteases são encontradas no próprio cacau, mas além dessas, no processo fermentativo, é encontrado enzimas provenientes de vários microrganismos, como bactérias, protozoários e fungos. Elas podem ser extracelulares e intracelulares, e ligadas ou não a membrana (NEURATH, 1989).

Oliveira (2015) realizando trabalhos com intervenções no processo de fermentação do cacau avaliou a formação de peptídeos que caracterizam o *flavour* de chocolate desejável em amêndoas submetidas a tratamentos com proteases microbianas.

SILVEIRA, P.T. de S. et al.. Estudo prospectivo relativo ao cacau e produtos de cacau, como chocolate, contendo peptídeos e proteínas.

## METODOLOGIA

A pesquisa foi realizada na base de dados *on line* do escritório europeu *Espacenet* (EP), visto que abrange patentes depositadas e publicadas em mais de 90 países, e na base de dados *on line* do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), que inclui as patentes depositadas no Brasil. O estudo foi realizado em dezembro de 2014. Para recuperar dados das patentes nas bases pesquisadas, utilizou-se a estratégia de códigos da Classificação Internacional de Patentes (CIP) e palavras-chaves, tais itens podem ser verificados na Tabela 1. Foi possível encontrar dois códigos sobre cacau no que se refere a essa busca (A23G1/44; A23G1/00). Na Tabela 2 pode ser visualizado a descrição dos mesmos.

Para realização do estudo, foi utilizado o código A23G1/44 – que, conforme a CIP, se refere a patentes sobre “Cacau, produtos de cacau, como chocolate, contendo peptídeos e proteínas”, que contem 614 patentes depositadas no *Espacenet*, porém realizou-se o *download* de 121 patentes para posterior análise, no INPI e 10 patentes foram encontradas para o referido código. A quantidade de *download* realizada através desse código não ser a mesma da quantidade de patentes depositadas pode ocorrer devido o fato de uma mesma patente poder ser depositada em vários países, com o intuito de assegurar o direito de exclusividade aos seus inventores nos mercados considerados como mais relevantes, uma vez que o direito da patente é territorial (MACHADO et al., 2012).

As patentes após serem compactadas e exportadas para o aplicativo *Comma separated values* (CSV, Valores separados por vírgulas) foram posteriormente exportadas para o *software Microsoft Office Excel 2010*, onde foi realizada a análise dos dados tabelados. Para a pesquisa foram analisados: o código de depósito internacional, o ano de depósito, os inventores, os depositantes, e os países de origem das patentes.

**Tabela 1** – Estratégias de Busca.

Códigos e/ou palavras-chave	Número de Patentes depositadas	
	<i>Espacenet</i>	INPI
<b>A23G1/44</b>	<b>614</b>	<b>10</b>
A23G1/00	17482	121
Cocoa*	2188	120
Protein*	100000	3360
Cocoa* and protein*	8	2
Cocoa* and A23G1/44	5	1
Protein* and A23G1/44	21	1
Cocoa* and A23G1/00	0	18
Protein* and A23G1/00	0	3
A23G1/44 and A23G1/00	2	0

Fonte: Autoria própria (2017).

Na Tabela 2 está expressa a classificação dos dois códigos utilizados na busca, sendo o código A23G1/44 o escolhido para o estudo.

SILVEIRA, P.T. de S. et al.. Estudo prospectivo relativo ao cacau e produtos de cacau, como chocolate, contendo peptídeos e proteínas.

**Tabela 2** – Descrição dos Códigos Internacionais das Patentes utilizadas.

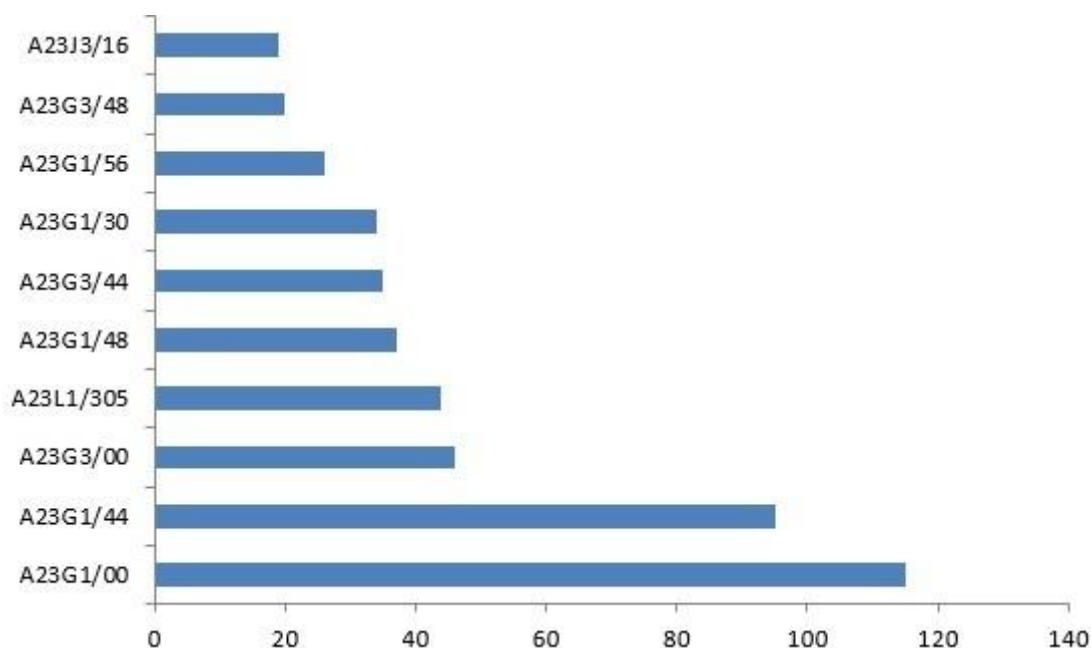
Códigos	Classificação
A23G1/44	Cacau, produtos de cacau, como chocolate, contendo peptídeos e proteínas.
A23G1/00	Cacau, produtos de cacau, por exemplo, de chocolate; Sucedâneos (equipamentos de cozinha para preparação do cacau A47J, por exemplo, aparelhos para fazer bebidas A47J31/00).

Fonte: CPC, 2014.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 está apresentada a distribuição das patentes relacionadas ao cacau, seus produtos e a peptídeos e proteínas por códigos da classificação internacional (*Espacenet* – EP). O código A23G1/00 relata o cacau, os produtos de cacau e os sucedâneos, como equipamentos de cozinha, e observa-se a maior presença de patentes nesse código, porém o mesmo é muito geral e assim foge da ideia que se pesquisa nesse trabalho. O código A23G1/44 relata sobre o cacau, os produtos de cacau, com foco nas proteínas e peptídeos, e não em equipamentos. Entre as 10 patentes encontradas na base de dados brasileira (Instituto Nacional de Propriedade Industrial - INPI), todas estão presentes no código A23G1/44.

**Figura 1** – Distribuição das patentes relacionadas ao cacau, seus produtos e a peptídeos e proteínas por códigos da classificação internacional (*Espacenet* – EP).



Fonte: Autoria própria (2014)

Todos os códigos estão relacionados ao cacau e seus produtos, o código A23G3/00 doces, confeitaria e produtos obturados; A23L1/305 os aminoácidos, peptídeos ou proteínas; A23G1/48 e A23G3/48 contendo plantas ou suas partes, por exemplo, frutos, sementes e extratos; A23G3/44 contendo peptídeos ou proteínas; A23G1/30 produtos de cacau, por exemplo, de chocolate e sucedâneos; A23G1/56 fabricação de produtos líquidos, por exemplo, para fazer leite com chocolate

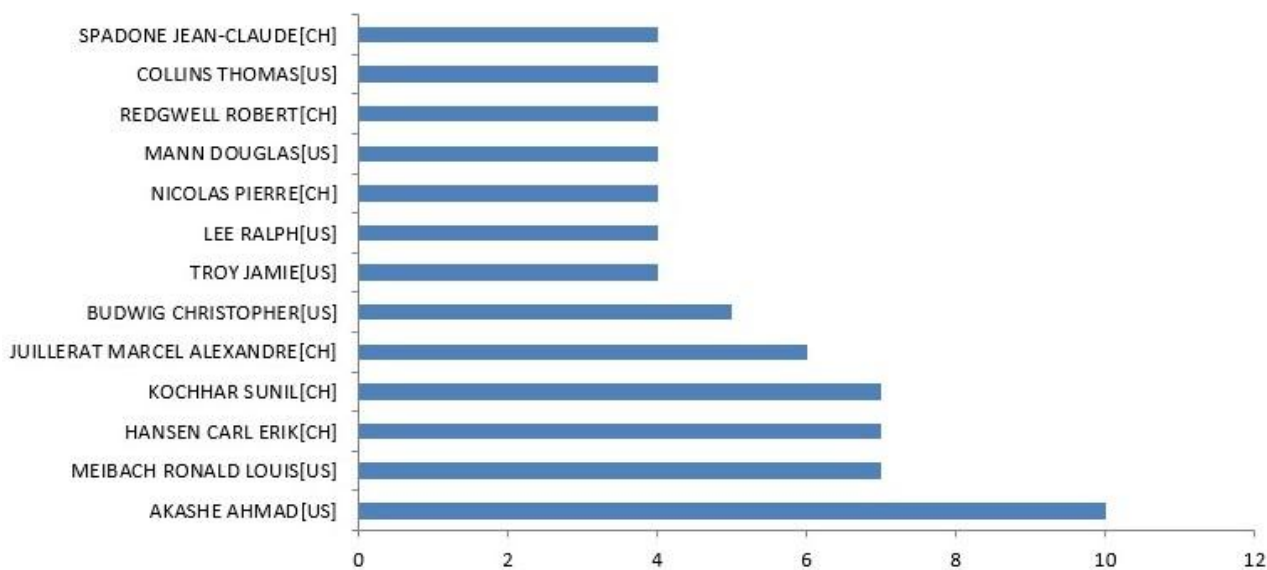
SILVEIRA, P.T. de S. et al.. Estudo prospectivo relativo ao cacau e produtos de cacau, como chocolate, contendo peptídeos e proteínas.

{bebidas e os produtos para a sua preparação, pastas para espalhar, migalha leite}; A23J3/16 composição de proteínas de soja para gêneros alimentícios.

Quanto aos inventores a maioria depositaram 3 patentes (93,83%), como CHEVAUX KATI, SCHMITZ HAROLD e ROMANCZYK LEO dos EUA, que juntos depositaram as patentes dos estudos: Products containing polyphenol(s) and l-arginine; Products containing polyphenol (s) and l-arginine to stimulate nitric oxide production; Products containing polyphenol(s) and l-arginine to stimulate nitric oxide production. Apenas um depositou 1 patente, que foi KODAMA YUSHI; HIGUCHI HIROAKI; NARISE ATSUSHI e SAKURAI KOJI, que realizaram o depósito da patente Anti-androgenic agent, sebum secretion blocker, hair growth stimulant, and food or beverage em 2013.

Na Figura 2 pode ser observado os 13 inventores que mais se destacaram no depósito de patentes, onde apenas um desses (Akashe Ahmad) apresenta o depósito de 10 patentes, aparecendo como o maior depositante, sendo todas as suas patentes depositadas pela empresa KRAFT FOODS, multinacional estadunidense considerada uma das maiores empresas do setor de alimentos do mundo.

**Figura 2** – Maiores inventores de patentes relacionadas a Cacau, produtos de cacau, como chocolate, contendo peptídeos e proteínas (*Espacenet* – EP).



Fonte: Autoria própria (2014).

Outros três pesquisadores (Meibach Ronald Louis, Hansen Carl Erik e Kochhar Sunil) depositaram 7 patentes cada, e os quatro juntos lideram o ranking dos inventores. Vale ressaltar que as patentes de um modo geral foram depositadas em parceria pelos pesquisadores, por exemplo, os pesquisadores Akashe Ahmad e Meibach Ronald Louis, juntos desenvolveram 6 patentes, todas também depositadas pela empresa KRAFT FOODS.

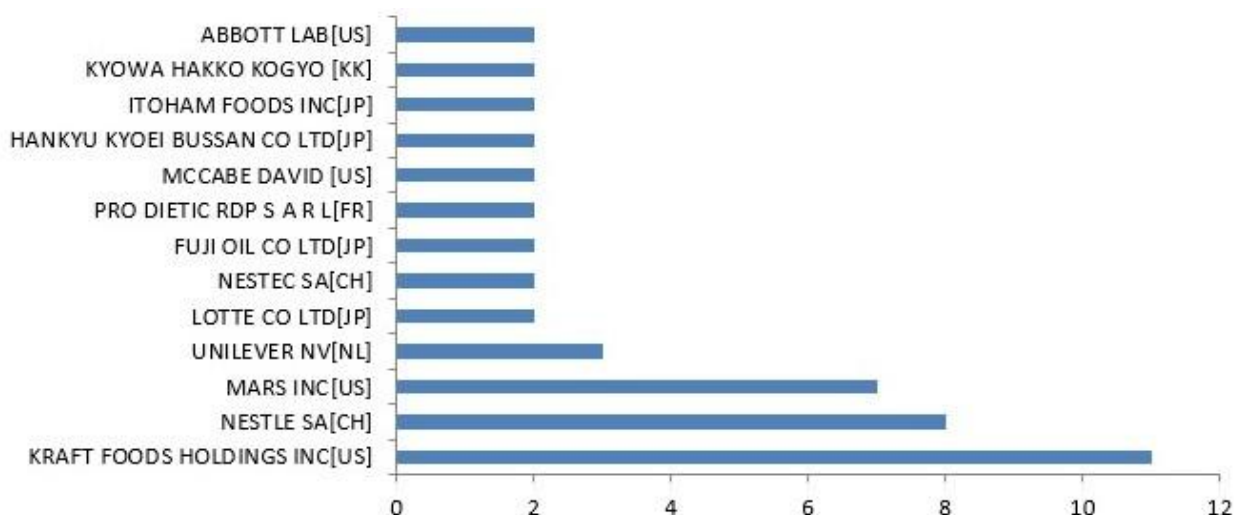
Na base de dados brasileira, o Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), entre as patentes encontradas, destaca-se o inventor Andrew Richard Cox, responsável por 6 das 10 patentes já depositadas. A pesquisadora Deborah Lynne Aldred é a segunda com maior número de patentes depositadas, com 3 patentes no total.

SILVEIRA, P.T. de S. et al.. Estudo prospectivo relativo ao cacau e produtos de cacau, como chocolate, contendo peptídeos e proteínas.

Entre os depositantes existe uma hegemonia entre as grandes empresas do setor alimentício no mundo (Figura 3). A maior depositante de patentes é a já citada KRAFT FOODS, com o depósito de 11 patentes, seguida pela empresa suíça NESTLÉ, com 8 patentes. A maior parte das empresas depositaram apenas uma patente, representando 87,61% das empresas depositantes.

Na base de dados do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), a empresa anglo-holandesa UNILEVER é responsável por 7 patentes depositadas, o que representa 70% do total. Em segundo lugar a empresa alemã GELITA AG representa 20% das patentes depositadas. A única patente que não foi depositada por empresas foi inventada e depositada por Virgínia de Ávila Dias, intitulada “Processo de produto enriquecido com proteína texturizada de soja e cacau em pó que diminui a formação de radicais livres”, no ano de 2006.

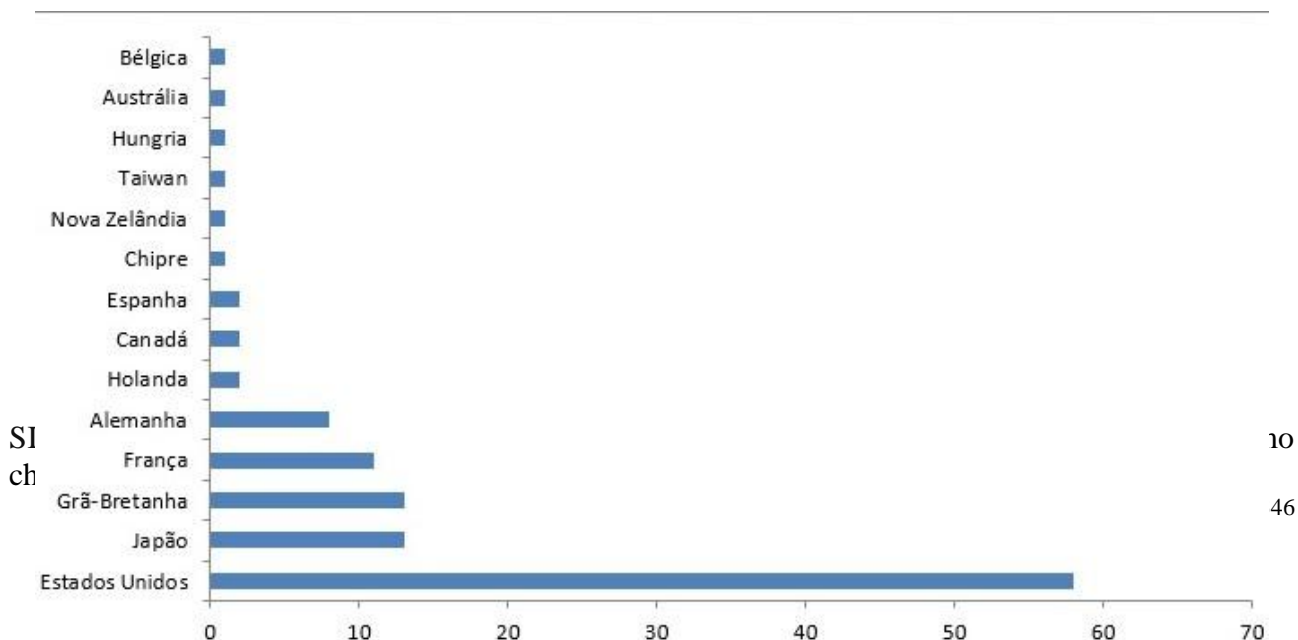
**Figura 3** – Maiores depositantes de patentes relacionadas a Cacau, produtos de cacau, como chocolate, contendo peptídeos e proteínas (*Espacenet – EP*).



Fonte: Autoria própria (2014).

Em relação aos países analisados, apenas 15 são responsáveis por todos os depósitos na base de dados europeia (*Espacenet – EP*). Observa-se que os Estados Unidos são responsáveis por 50,43% das patentes depositadas, sendo o maior depositante dessa base de dados, em segundo lugar está a Grã-Bretanha e o Japão com 12,38% cada um (Figura 4).

**Figura 4** – Número de Patentes relacionadas a Cacau, produtos de cacau, como chocolate, contendo peptídeos e proteínas depositadas por País (*Espacenet – EP*)



Fonte: A autoria própria (2014).

Os cinco países com maior número de depósitos (Estados Unidos, Grã-Bretanha, Japão, França e Alemanha), são responsáveis por 89,56% dos depósitos de patentes, sendo os outros 10 países responsáveis apenas por 10,44% dos depósitos. A Figura 4 relaciona o número de patentes depositadas por país de origem que não estão em sigilo até o momento da pesquisa.

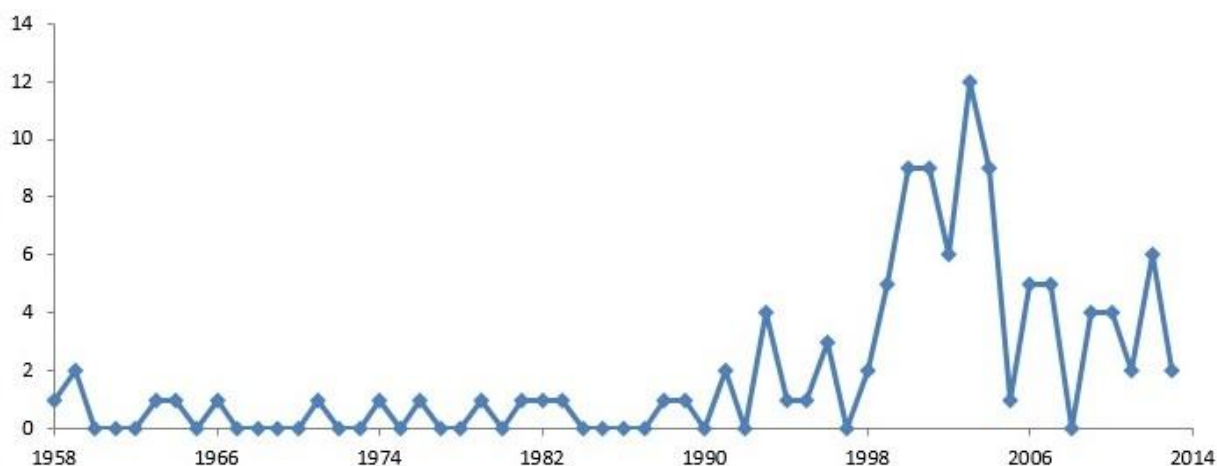
Entre as 10 patentes depositadas no INPI, 8 afirmam também ter sido depositadas na Organização Europeia de Patentes.

A primeira patente depositada na base de dados europeia (*Espacenet* – EP) foi no ano de 1898, realizada e depositada por Higgins Hubert, intitulada de Melhorias nas preparações alimentares do cacau. A segunda patente foi depositada no ano de 1906, e até o ano de 1933 já haviam sido depositadas 8 patentes. Do ano de 1934 e 1957 foram 24 anos sem nenhuma publicação de patentes, voltando a ser publicada uma no ano de 1958, como demonstra a Figura 5.

Entre os anos de 1958 e 1990 o depósito de patentes não excede duas ao ano, com um pequeno crescimento verificado entre os anos de 1990 e 2000, chegando a 9 patentes nesse último ano. Do ano 2000 ao ano de 2004 foi quando ocorreu o maior número de depósito de patentes, sendo o ápice no ano de 2003, com 13 patentes depositadas. De 2005 até o ano de 2013 houve uma queda do número de patentes depositadas, tendo o ano passado depositado apenas 2 patentes, porém no último ano existe uma redução do número de patentes disponíveis, por conta do período de sigilo de 18 meses antes de se tornarem públicas.

As duas primeiras patentes depositadas no INPI foram do ano de 2005, já o ano de 2006 foi quando houve um maior depósito de patentes (5 patentes), a partir daí observa-se um declínio do depósito de patentes, com apenas 2 patentes depositadas em 2007 e 1 em 2008. Após esse período mais nenhuma patente foi depositada.

**Figura 5** - Evolução anual de depósitos de patentes relacionadas a Cacau, produtos de cacau, como chocolate, contendo peptídeos e proteínas entre 1958 e 2013.



Fonte: A autoria própria (2014).

SILVEIRA, P.T. de S. et al.. Estudo prospectivo relativo ao cacau e produtos de cacau, como chocolate, contendo peptídeos e proteínas.



## CONCLUSÃO

Foi possível constatar com o monitoramento realizado que dentro do código utilizado A23G1/44, que exclui os equipamentos, o código A23G1/00 contém o maior número de patentes depositadas na área de estudo.

Pode-se observar na base de dados europeia, a predominância dos Estados Unidos, Japão e países da União Europeia no depósito das patentes, assim como a predominância das multinacionais como a KRAFT FOODS e a UNILEVER, essa última principalmente na base de dados brasileira. Quanto aos inventores, percebeu-se que no geral foram trabalhos realizados em equipe, com apoio de grandes multinacionais. E a maioria dos depositantes realizaram o depósito de três patentes.

O depósito de patentes teve seu ápice na proximidade dos anos de 2000, segundo a base de dados europeia e no ano de 2006, segundo a base brasileira. Observou-se em ambas as bases uma queda de produção tecnológica nos últimos anos, o que sugere um desinteresse por parte dos pesquisadores, governos e empresas em avançar na criação de patentes na área de abrangência desta prospecção.

Embora observe um decréscimo no depósito de patentes tecnológicas que envolvam o cacau, seus produtos e as proteínas, ainda existe a possibilidade de muitos estudos, no intuito de melhorar a qualidade nutricional desses alimentos, intervirem de modo a assegurar uma menor perda desses nutrientes ou ainda elucidar o processo em que esse macro nutriente passa durante todo o processamento do cacau. Sendo o Brasil um dos maiores produtores de cacau do mundo, o mesmo necessita de um maior interesse por parte do governo brasileiro e das empresas em investir nesse setor.

## REFERÊNCIAS

ALVES, S. A. M. **Epidemiologia da vassoura de bruxa (*Crinipellis pernicioso* (STAHLE) SINGER) em cacauzeiros enxertados em Uruçuca, BA**. 2002. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba – SP, p 70, 2002.

BECKETT, S.T. **Fabricación y utilización industrial del chocolate**. Zaragoza: Editorial Acibica, p.432. 1994.

BRITO, E. S. et al. Structural and chemical changes in cocoa (*Theobroma cacao* L) during fermentation, drying and roasting. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 81, n. 2, p. 281-288, 2001.

BURTON, B. T. **Nutrição humana**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1979. p. 49-66. Cap. 7.

CRUZ, J. F. M. et al. Assessment of the fermentative process from different cocoa cultivars produced in Southern Bahia, Brazil. **African Journal of Biotechnology**.12, 5218-5225. 2013.

FARFÁN, J. A. **Química de proteínas aplicada à ciência e tecnologia dos alimentos**. 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 134 p. 1994.

GUYTON, B. **Commodities – Cocoa Review Issues, trends and performance of the chocolate and confectionery industries**, New York. 40p. 2003.

SILVEIRA, P.T. de S. et al.. Estudo prospectivo relativo ao cacau e produtos de cacau, como chocolate, contendo peptídeos e proteínas.

HANSEN, C. E.; DEL OLMO, M.; BURRI, C. Enzyme activities in cocoa beans during fermentation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.77, 273-81. 1998.

HUANG, Y.; BARRINGER, S. A. Alkylpyrazines and Other Volatiles in Cocoa Liquors at pH 5 to 8, by Selected Ion Flow Tube-Mass Spectrometry (SIFT-MS). **Journal of Food Science**, v. 75, n. 1, 2010.

ICCO (International Cocoa Organization), **Origins Of Cocoa And Its Spread Around The World**. 2013. Disponível em: <http://www.icco.org/about-cocoa/growingcocoa.html>. Acesso em 28 de março de 2014.

LEHNINGER, A. L., NELSON, D. L. COX., M. M. **Princípios de bioquímica**. 2ªed. São Paulo: Sarvier, 1995.

LIMA, E. D. P. A. et al. Obtenção e utilização da enzima polifenoloxidase extraída de polpa de pinha (*Annona squamosa* L.) madura no melhoramento do sabor do cacau (*Theobroma cacao* L) **Revista Brasileira de Fruticultura**. Jabotivabal – SP, v. 23, n. 3, 709-713. 2001.

MACHADO, B. A. S. et al. Mapeamento tecnológico da goma xantana sob o enfoque em pedidos de patentes depositados no mundo entre 1970 a 2009. **Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 2, n. 2, p. 154-165, 2012.

MEURSING, E. H. **Cocoa powders for industrial processing: applications, quality characteristics, specifications, methods of analysis, miscellaneous data and tables**. 3. ed. The Netherlands Cocoa Fabriek, Dezaen B.V, 126 p.

MOHR, W.; LANDSCHREIBER, E.; SEVERIN, T. On the specificity of cocoa aroma. **Fette Seifen Anstrichmittel**, Alemanha, v. 78, n. 2, p. 88-95, 1976.

NEURATH, H. Proteolytic processing and physiological regulation. **Elsevier Science Publishe**. Volume 14, p. 268-271. 1989.

OLIVEIRA, H. S. S. **Estudo do efeito de tratamento enzimático sobre as características de qualidade de amêndoas de cacau e sua influência no *flavor* de chocolate**. 151 p. Tese (Doutorado em Biotecnologia) Universidade Estadual de Feira de Santana – UEFS, 2015.

PEZOA, G. N. H. **Contribution a l'étude d'un capteur por controler en continu le procédé de torréfaction. Compiègne**. France, 1989. 170 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Université de Technologie de Compiègne.

PORTE, A., REZENDE, C. M., ANTUNES, O. A. C. Produção de voláteis via sistemas modelo de Maillard usando glicose e l-aminoácidos sob diferentes condições de pH. **Revista Universidade Rural. Série Ciências Exatas e da Terra**, Seropédica, RJ, EDUR, vol. 26. 2007.

ROBINSON, D. S.; ESKIN, N. A. M. **Oxidative Enzymes in Foods**. Elsevier Applied Science. Cap 1, p.1-47; Cap 6, p.217-273. 1991.

ROHAN, T. A.; STEWART, T. The precursors of chocolate aroma: production of reducing sugars during fermentation of cocoa beans. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 32, p. 399-402, 1967.

SILVEIRA, P.T. de S. et al.. Estudo prospectivo relativo ao cacau e produtos de cacau, como chocolate, contendo peptídeos e proteínas.

STURM, A. Invertases primary structures, functions, and roles in plant development and sucrose partitioning. **Plant Physiology**, Rockville, v.121, p.1-7. 1999.

TREVAN, M. D. et al. **Biotecnologia: princípios biológicos**. Zaragoza: Acríbia, 284p. 1990.

VOIGT, J.; BIEHL, B. The major seed proteins of *Theobroma cacao* L. **Food Chemistry**, Oxford, v. 47, p. 145-151, 1993.

VOIGT, J. et al. In vitro studies on the proteolytic formation of the characteristic aroma precursors of fermented cocoa seed: the significance of endoprotease specificity. **Food Chemistry**, v 51, 7–14. 1994.

ZAK, D. L.; KEENEY, P. G. Extraction and fractionation of cocoa proteins as applied to several varieties of cocoa beans. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 24, n. 3, p. 479-486, 1976.

ZOUMAS, B.L.; KREISER, W.R.; MARTIN, R.A. Theobromine and caffeine content of chocolate products. **Journal of Food Science**, v. 45, p. 314-316, 1980.

SILVEIRA, P.T. de S. et al.. Estudo prospectivo relativo ao cacau e produtos de cacau, como chocolate, contendo peptídeos e proteínas.