

APLICAÇÃO DE CASCAS DE AMENDOAS DE CACAU DESENGORDURADAS EM *COOKIES*: AVALIAÇÃO DO ENRIQUECIMENTO POR COMPOSTOS BIOATIVOS

SOARES¹, I. D.; JUNQUEIRA², I. G.; CIRILO³, M. E. M.; VANIN⁴, F. M.;
RODRIGUES⁵, C. E. C.

^{1,2,5}Laboratório de Engenharia de Separações (LES), Departamento de Engenharia de Alimentos (ZEA), Universidade de São Paulo (USP) – Pirassununga, SP, Brasil, ingrid.soares@usp.br, isabelagayola@usp.br, chrisrodrigues@usp.br

^{3,4}Laboratório de Processamento de Pães e Massas (LAPROPAMA), Departamento de Engenharia de Alimentos (ZEA), Universidade de São Paulo (USP) – Pirassununga, SP, Brasil, marcelacirilo@usp.br, fernanda.vanin@usp.br

RESUMO

As cascas de amêndoas de cacau (CS) são tratadas como resíduo, no entanto possuem composição de grande interesse nutricional, tecnológico e econômico devido ao conteúdo de fibras alimentares, proteínas e lipídeos, além de compostos bioativos, como flavanóis e alcalóides. Desta forma, tem-se grande interesse na aplicação deste coproduto como ingrediente alimentício com valor agregado. O processo de extração é uma forma muito promissora para sua valorização, pois proporciona a obtenção de duas frações de grande interesse industrial, a gordura e os sólidos. Neste trabalho, as CS foram submetidas a processo de extração da gordura utilizando etanol absoluto ou isopropanol absoluto como solventes. A fração sólida desengordurada obtida desse processo foi caracterizada e aplicada como farinha desengordurada de CS para substituição parcial de farinha de trigo (0, 10, 20, 30 e 40%) na produção de *cookies*. Os *cookies* produzidos foram caracterizados em termos de sua composição em compostos fenólicos, expressa em mg equivalente de ácido gálico/g de amostra (mg EAG/g amostra), e flavanóis totais, expressa em mg equivalente de epicatequina/g de amostra (mg EE/g amostra). A formulação controle dos cookies apresentou (0,68 ± 0,04) mg EAG/g amostra e (0,105 ± 0,004) mg EE/g amostra. Para as demais formulações, observou-se um aumento do teor de fenólicos e flavanóis totais com o aumento da quantidade de farinhas de CS utilizada.

INTRODUÇÃO

As cascas de amêndoas de cacau (CS) são tratadas como resíduo e comumente empregadas como combustível para caldeiras da própria indústria processadora, composto para uso agrícola e/ou alimentação animal, entre outras utilizações [1]. No entanto, esse material possui composição de grande interesse nutricional, tecnológico e econômico devido ao conteúdo de fibras alimentares (46,4 a 60,6%), proteínas (11 a 18%) e lipídeos (2 a 18,5%), além da presença de compostos bioativos, como flavanóis e alcalóides [2,3].

Sabe-se que a valorização de coprodutos agrícolas é crescente devido à escassez dos recursos naturais. Desta forma, tem-se grande interesse na aplicação destes materiais como ingredientes alimentícios com valor agregado. Visto isso, alguns trabalhos vêm sendo desenvolvidos a fim de valorizar as CS [1, 4, 5]. Há, dentre outras, vertentes de estudos direcionados a aplicação do material *in natura* em formulações de diversos alimentos [6, 7, 8], estudos direcionados à recuperação dos compostos bioativos presentes

nas CS [3, 9, 10] e, também, estudos direcionados à obtenção da gordura desse material por diferentes tipos de extração [2, 9, 11].

Unindo os estudos para aplicação das CS com os estudos sobre o processo de extração da gordura de CS, nota-se que a extração é uma forma muito promissora de valorização desse coproduto. O processo de extração proporciona a obtenção de duas frações de grande interesse industrial, a gordura que possui composição em ácidos graxos semelhante à da manteiga de cacau [2, 9] e os sólidos desengordurados que possuem composição rica em fibras e proteínas, podendo ser denominados como farinha de CS.

Neste trabalho, as CS foram submetidas a processo de extração da gordura utilizando etanol absoluto (ET0) ou isopropanol absoluto (IPA0) como solventes. Desta etapa, além da gordura de CS também foi obtida uma fração sólida desengordurada, a qual foi caracterizada e aplicada como farinha desengordurada de CS para substituição parcial de farinha de trigo na produção de *cookies*.

OBJETIVO

Avaliar o enriquecimento de *cookies* produzidos com farinhas desengorduradas de cascas de amêndoas de cacau como substituição parcial de farinha de trigo em termos de sua composição em compostos fenólicos e flavanóis totais.

RESULTADO E DISCUSSÃO

As farinhas desengorduradas de CS foram obtidas do processo de extração sólido-líquido a 90 °C utilizando os solventes ET0 e IPA0, conforme procedimento descrito por Soares et al. [2].

Foram realizadas formulações de *cookies* com substituição de 0, 10, 20, 30 e 40% da massa total de farinha de trigo por farinha desengordurada de CS, conforme metodologia proposta por Pareyt et al. [12] com modificações de Chagas et al. [13].

O teor de fenólicos totais, expresso em termos de equivalente de ácido gálico (EAG) foi determinado experimentalmente pelo método de Folin–Ciocalteu [14] com modificações descritas por Okiyama et al. [9] para as CS, farinhas desengorduradas com ET0 e IPA0 e para os *cookies* formulados. O teor de flavanóis totais foi determinado pelo método do 4-(dimetilamino) cinamaldeído (DMAC), conforme descrito por Payne et al. [15], com modificações de Okiyama et al. [9]. O padrão utilizado foi de epicatequina, pois é principal flavanol presente nas CS [9].

A quantificação dos compostos fenólicos totais foi realizada a partir de curva de calibração com ácido gálico com absorvância avaliada em 760 nm. As concentrações nas amostras foram expressas em mg equivalente de ácido gálico/g de amostra (mg EAG/g amostra). Para a quantificação dos flavanóis totais utilizou-se curva de calibração com epicatequina com absorvância avaliada a 640 nm. As concentrações nas amostras foram expressas em mg equivalente de epicatequina/g de amostra (mg EE/g amostra).

Os conteúdos de fenólicos e flavanóis totais obtidos para as CS e farinhas desengorduradas com ET0 e IPA0 estão apresentados na Tabela 1 e os conteúdos obtidos para os respectivos *cookies* estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 1. Conteúdo de fenólicos e flavanóis totais nas cascas de amêndoas de cacau (CS) e farinhas de CS desengorduradas com etanol (ET0) ou isopropanol (IPA0).

Componente	CS	Farinha de CS desengordurada com ET0 a 90 °C	Farinha de CS desengordurada com IPA0 a 90 °C
Fenólicos totais (mg EAG/g amostra)	16,9 ± 0,3 a	12,9 ± 0,5 c	15,97 ± 0,03 b
Flavanóis totais (mg EE/g amostra)	3,6 ± 0,2 a	1,62 ± 0,05 c	2,44 ± 0,07 b

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95% de confiança pelo Teste de Duncan.
Fonte: Própria autoria.

Tabela 2. Conteúdo de fenólicos e flavanóis totais em *cookies* produzidos com 0, 10, 20, 30 e 40% de substituição de farinha de trigo por farinhas desengorduradas de CS.

Componente	Controle (0% de farinha de CS)	Farinha desengordurada com ET0				Farinha desengordurada com IPA0			
		10% de farinha de CS	20% de farinha de CS	30% de farinha de CS	40% de farinha de CS	10% de farinha de CS	20% de farinha de CS	30% de farinha de CS	40% de farinha de CS
Fenólicos totais (mg EAG/g amostra)	0,68 ± 0,04 g	1,22 ± 0,08 f	1,9 ± 0,1 e	2,3 ± 0,1 d	3,0 ± 0,1 b	1,39 ± 0,05 f	1,92 ± 0,07 e	2,70 ± 0,09 c	3,5 ± 0,2 a
Flavanóis totais (mg EE/mg amostra)	0,105 ± 0,004 d	0,108 ± 0,008 d	0,175 ± 0,003 c	0,195 ± 0,006 c	0,270 ± 0,002 b	0,102 ± 0,005 d	0,19 ± 0,02 c	0,249 ± 0,003 b	0,37 ± 0,02 a

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95% de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Ao comparar os valores obtidos para as CS com os obtidos para as farinhas desengorduradas, pode-se observar que o processo de extração com solventes alcoólicos favorece, além da extração de lipídeos, a extração simultânea de compostos bioativos presentes nas cascas. Esse comportamento já foi avaliado por estudos prévios realizados com as CS [1, 9]. No entanto, parte dos compostos fenólicos permanece no material sólido e pode enriquecer as formulações dos *cookies* através da substituição parcial da farinha de trigo pelas farinhas de CS. Nota-se que a farinha desengordurada com ET0 possui menor teor de compostos fenólicos e flavanóis que a desengordurada com IPA0, isso pois o solvente ET0 extrai mais fenólicos que o IPA0, o que está de acordo com o relatado por Soares et al. [2].

A formulação controle dos *cookies* apresentou $(0,68 \pm 0,04)$ mg EAG/g amostra e $(0,105 \pm 0,004)$ mg EE/g amostra. Para as demais formulações, observou-se um aumento do teor de fenólicos e flavanóis totais com o aumento da quantidade de farinhas de CS utilizada. Os *cookies* com maior concentração de ambos os compostos bioativos foram os produzidos com farinha desengordurada com IPA0. Esses resultados estão relacionados ao menor potencial de extração de fenólicos pelo IPA0 em relação ao ET0 [2].

Barros et al. [7] avaliaram o teor de fenólicos totais nos *cookies* formulados com farinha de trigo enriquecidos com uma mistura de farinhas de CS, soja e banana verde. Os autores obtiveram produtos com composições de 0,68 a 1,90 mg EAG/ g de amostra, sendo que o maior valor é referente à formulação enriquecida apenas com CS. Portanto, o aumento do teor dos compostos nas amostras foi diretamente relacionado ao aumento da concentração de CS nas formulações. No presente trabalho, o teor de fenólicos totais variou de 1,2 a 3,5 mg EAG/g para os *cookies* enriquecidos com farinhas de CS desengorduradas, valores superiores aos relatados por Barros et al. [7].

CONCLUSÃO

Através da aplicação das farinhas de CS como substituto parcial de farinha de trigo em *cookies* foi possível observar que esse material pode ser aplicado em produtos alimentícios de forma satisfatória. O aumento da concentração de farinhas de CS aplicada enriqueceu as formulações com compostos fenólicos e flavanóis totais. Sendo assim, com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que é possível agregar valor às CS através do processo de extração de gordura com solventes alcoólicos, uma vez que ao final do processo obtém-se dois materiais com grande potencial de aplicação industrial, a gordura e os sólidos desengordurados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (2022/05656-0, 2021/12270-9, 2019/02251-7, 2014/21252-0), CAPES (código de financiamento 001), CNPq (302225/2019-6) e Pró-reitoria de Pesquisa e Inovação da USP.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. 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.
2. SOARES, I. D. et al. Simultaneous green extraction of fat and bioactive compounds of cocoa shell and protein fraction functionalities evaluation. **Food Research International**, v. 137, p. 109622, 2020.
3. REBOLLO-HERNANZ, M.; CAÑAS, S.; TALADRID, D.; SEGOVIA, A.; BARTOLOMÉ, B.; AGUILERA, Y.; MARTÍN-CABREJAS, M. A. Extraction of phenolic compounds from cocoa shell: Modeling using response surface methodology and artificial neural networks. **Separation and Purification Technology**, v. 270, n. 118779, 2021.
4. BALENTIC, J. P.; ACKAR, D.; JOKIC, S.; JOZINOVIC, A.; BABIC, J.; MILICEVIC, B.; SUBARIC, D.; PAVLOVIC, N. Cocoa shell: a by-product with great potential for wide application. **Molecules**, v. 23, n. 1404, 2018.
5. ROJO-POVEDA, O.; BARBOSA-PEREIRA, L.; ZEPPA, G.; STEVIGNY, C. Cocoa Bean Shell—A By-Product with Nutritional Properties and Biofunctional Potential. **Nutrients**, v.12, p.1123, 2020.
6. JOSINOVIC, A.; BALENTIC, J. P.; ACKAR, D.; BABIC, J.; PAJIN, B.; MILICEVIC, B.; GUBERAC, S.; VRDOLJAK, A.; SUBARIC, D. Cocoa husk application in the enrichment of extruded snack products. **Journal of Food Processing and Preservation**, 2018.
7. BARROS, H. E. A.; NATARELLI, C. V. L.; TAVARES, I. M. C.; OLIVEIRA, A. L. M.; ARAÚJO, A. B. S.; PEREIRA, J.; CARVALHO, E. E. N.; VILAS BOAS, E. V. de B.; FRANCO, M. Nutritional Clustering of Cookies Developed with Cocoa Shell, Soy, and Green Banana Flours Using Exploratory Methods. **Food and Bioprocess Technology**, v.13, p.1566–157, 2020.
8. BOTELLA-MARTÍNEZ, C.; LUCAS-GONZALEZ, R.; BALLESTER-COSTA, C.; PÉREZ-ÁLVAREZ, J. A.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.; DELGADO-OSPINA, J.; CHAVES-LÓPEZ, C.; VIUDA-MARTOS, M. Ghanaian Cocoa (Theobroma cacao L.) Bean Shells Coproducts: Effect of Particle Size on Chemical Composition, Bioactive Compound Content and Antioxidant Activity. **Agronomy**, v. 11, 401, 2021.
9. OKIYAMA, D. C. G.; SOARES, I. D.; CUEVAS, M. S.; CREVELIN, E. J.; MORAES, L. A. B.; MELLO, M. P.; OLIVEIRA, A. L.; RODRIGUES, C. E. C. Pressurized Liquid Extraction of Flavanols and Alkaloids from Cocoa Bean Shell using Ethanol as Solvent. **Food Research International**, v.114, p.20-29, 2018.
10. VALADEZ-CARMONA, L.; ORTIZ-MORENO, A.; CEBALLOS-REYES, G.; MENDIOLA, J. A.; IBANEZ, E. Valorization of cacao pod husk through supercritical fluid extraction of phenolic compounds. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.131, p. 99-105, 2018.
11. GRILLO, G.; BOFFA, L.; BINELLO, A.; MANTEGNA, S.; CRAVOTTO, G.; CHEMAT, F.; DIZHBITE, T.; LAUBERTE, L.; TELUSHEVA, G. Cocoa bean shell waste valorisation; extraction from lab to pilot-scale cavitation reactors. **Food Research International**, v. 115, p. 200–208, 2019.
12. PAREYT, B.; DELCOUR, J. A. The role of wheat flour constituents, sugar, and fat in low moisture cereal based products: A review on sugar-snap cookies. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, v. 48, p. 824–839, 2008.
13. CHAGAS, E. G. L.; VANIN, F. M. V.; GARCIA, V. A. S.; YOSHIDA, C. M. P.; CARVALHO, R. A. Enrichment of antioxidants compounds in cookies produced with camu-camu (*Myrciaria dubia*) coproducts powders. **LWT – Food Science and Technology**, v. 137, p. 110482, 2021.
14. SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. Analysis of total phenols and others oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. **Methods Enzymol.**[s.l: s.n.]. v. 299, p. 152-178, 1999.
15. PAYNE, M. J.; HURST, W. J.; STUART, D. A.; OU, B.; FAN, E.; JI, H.; KOU, Y. Determination of total procyanidins in selected chocolate and confectionery products using DMAC. **Journal of AOAC International**, v. 93, n. 1, p. 89–96, 2010.