

I. BIOTECNOLOGIA, FITOQUÍMICA E FISIOLOGIA DE PLANTAS

TEORES DE GORDURA E ÁCIDOS GRAXOS DE CLONES DE CACAU NAS CONDIÇÕES DO VALE DO RIBEIRA (SP) ⁽¹⁾

MARIA LUIZA SANT'ANNA TUCCI ⁽²⁾, MÔNICA FERREIRA DE ABREU ⁽³⁾, FAUSTO JOAQUIM CORAL ⁽²⁾,
ANA MARIA FUTINO ⁽⁴⁾, ROGÉRIO REMO ALFONSI ⁽⁵⁾ e LUIZ ALBERTO SÁES ⁽⁶⁾

RESUMO

O Estado de São Paulo é uma das regiões em que se cultiva o cacauzeiro (*Theobroma cacao* L.) mais afastadas do equador, com características climáticas distintas daquelas registradas nas regiões tradicionais de cultivo. A manteiga de cacau apresenta características físico-químicas peculiares, estreitamente relacionadas aos teores dos ácidos graxos que a constituem, os quais são influenciados pelas condições climáticas, especialmente a temperatura do ar. No presente trabalho, caracterizaram-se treze genótipos de cacau, da coleção do Instituto Agronômico, em Pariqueira-Açu a 24°43' S, 47°53' W e 25 m de altitude, com base no teor de gordura e na composição em ácidos graxo. Os clones estudados foram os seguintes: SCA 6, SCA 12, IAC 1, ICS 39, ICS 60, ICS 95, UF29, UF 613, UF 667, UF 668, UF 677, P 7 e IMC 67. Houve diferenças significativas entre os clones quanto ao teor de gordura, que variou de 50,7%, para o ICS 95, a 57,6%, para o IAC 1. A composição de ácidos graxos diferiu significativamente entre os clones, exceto para o ácido araquídico. A relação entre ácidos graxos saturados e insaturados variou de 1,37 a 1,74: os clones SCA 12, SCA 6 e P 7 diferiram estatisticamente dos clones ICS 39, 60, 95, IMC 67 e UF 668.

Termos de indexação: cacau, *Theobroma cacao* L., gordura, ácidos graxos, manteiga de cacau.

⁽¹⁾ Trabalho apresentado no Simpósio Nacional de Recursos Genéticos Vegetais, realizado de 9 a 11 de maio de 1995 em Campinas (SP). Recebido para publicação em 9 de novembro de 1995 e aceito em 25 de abril de 1996.

⁽²⁾ Seção de Plantas Tropicais, Instituto Agronômico (IAC), Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

⁽³⁾ Seção de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, IAC.

⁽⁴⁾ Seção de Estatística, IAC.

⁽⁵⁾ Seção de Climatologia Agrícola, IAC.

⁽⁶⁾ Estação Experimental de Pariqueira-Açu, IAC.

ABSTRACT

FAT AND FATTY ACIDS CONTENT OF COCOA CLONES UNDER THE CONDITIONS OF VALE DO RIBEIRA, STATE OF SÃO PAULO, BRAZIL

The State of São Paulo (Brazil) represents the farthest region from the equator in which cocoa (*Theobroma cacao* L.) is cultivated, with different climatic conditions from those observed in the traditional growing areas. Cocoa butter shows peculiar physical and chemical characteristics closely related to fatty acids balance, which are influenced by climatic conditions, mainly air temperature. This paper deals with the characterization of 13 clones of cocoa, growing in the State of São Paulo, based on fat content and fatty acid composition for the climatic conditions of Pariqueira-Açu Experimental Station, at 24°43' S, 47°53' W and 25 m of altitude. The clones studied were: SCA 6, SCA 12, IAC 1, ICS 39, ICS 60, ICS 95, UF 29, UF 613, UF 667, UF 668, UF 677, P 7 e IMC 67. Significant differences were found for fat content, which varied from 50.7% for ICS 95 to 57.6% for IAC 1. Fatty acid composition differed significantly among the clones, except for araquidic acid. The saturated and unsaturated fatty acids ratio varied from 1.37 to 1.74, and the clones of SCA 12, SCA 6 and P 7 differed statistically for ICS 39, ICS 60, ICS 95, IMC 67 and UF 668 clones.

Index terms: cacao. *Theobroma cacao* L., fat, fatty acids, cacao butter.

1. INTRODUÇÃO

O Estado de São Paulo representa uma das regiões cultivadas com o cacauzeiro (*Theobroma cacao* L.) mais afastadas do equador, situação que condiciona características climáticas distintas daquelas registradas nas regiões tradicionais de cultivo.

As sementes do cacauzeiro são ricas em gordura. A manteiga de cacau, produto utilizado como matéria-prima pela indústria chocolateira, farmacêutica e cosmética, apresenta características físico-químicas peculiares que a tornam única entre as gorduras vegetais. Essas características estão estreitamente relacionadas aos teores dos ácidos graxos que a constituem, os quais estão influenciados pelas condições climáticas, especialmente as temperaturas, das regiões de cultivo. Uma das propriedades físicas da manteiga de cacau importante para a indústria é seu ponto de fusão, que depende da relação entre os ácidos graxos saturados e insaturados.

A influência do ambiente sobre a produção de óleos e gorduras vegetais de várias espécies tem sido bastante estudada desde as primeiras décadas

deste século. McNair (1965), em ampla revisão acerca da influência do ambiente sobre os óleos vegetais, concluiu que, conforme as plantas se desenvolvem em regiões mais próximas do equador, o grau de insaturação de suas gorduras decresce. Segundo o autor, o teor de óleo em diferentes variedades de linho (*Linum usitatissimum* L.) manteve-se constante em vários climas (ártico, subtropical, marítimo e continental), ao passo que seu grau de insaturação foi diferente nas várias situações, aumentando proporcionalmente ao afastamento do equador.

Trabalhando com açafraão (*Carthamus tinctorius* L.), Yermanos et al. (1967) observaram a influência do clima tanto no teor quanto no grau de insaturação do óleo. Harris et al. (1978), igualmente, observaram a influência da temperatura no teor e na composição de óleo de girassol (*Helianthus annuus* L.), verificando que altas temperaturas durante o desenvolvimento das sementes estavam associadas ao alto grau de saturação do óleo.

Berbert & Alvim (1972) mencionam marcada influência da temperatura sobre o grau de saturação dos ácidos graxos componentes da manteiga de cacau,

havendo determinado que a influência da temperatura na fase de crescimento do fruto é mais importante que a temperatura na fase de maturação. Berbert (1976) registrou diferenças importantes na composição dos ácidos graxos para sementes produzidas em distintos locais e épocas do ano, concluindo que a manteiga de cacau de frutos desenvolvidos sob temperaturas mais elevadas apresenta relação entre os ácidos graxos saturados e insaturados mais elevada.

Dados referentes a teores e propriedades de lipídios das sementes do cacau produzido no Estado de São Paulo são escassos. Spoladore et al. (1983), trabalhando com sementes fermentadas e secas provenientes de plantas híbridas do litoral paulista, determinaram os teores de lipídios nas frações das amêndoas e a composição em ácidos graxos da gordura dos cotilédones. Berbert & Alvim (1972) determinaram, mediante o índice de iodo, o grau de saturação da gordura de sementes oriundas de frutos de cacau colhidos em julho em Ribeirão Preto (SP) (21°11' S e 47°48' W), encontrando um grau de insaturação superior ao de sementes da Bahia, do Amazonas e do Pará.

O Instituto Agronômico (IAC) mantém coleções de germoplasma de cacau nas Estações Experimentais de Pariquera-Açu, Ubatuba e Pindorama, bem como no Centro Experimental de Campinas, não existindo, no entanto, referências a respeito da caracterização química de seus frutos.

O presente trabalho teve como objetivo determinar o teor de gordura e a composição dos ácidos graxos de treze genótipos de cacau plantados na Estação Experimental de Pariquera-Açu (SP).

2. MATERIAL E MÉTODOS

Utilizaram-se frutos maduros provenientes de cacauzeiros da coleção da Estação Experimental do IAC, localizada em Pariquera-Açu (SP), a 24°43' S, 47°53' W e 25 m de altitude. O experimento está instalado em um latossolo amarelo álico A moderado, textura argilosa, unidade Pariquera I, pelo sistema americano - Ultic Haplortox (Sakai & Lepsch, 1984). A análise físico-química das

amostras coletadas na profundidade de 0-20 cm revelou os seguintes dados: pH H₂O: 5,0; carbono: 21 g/kg; soma de bases: 2,22 cmol_c/kg, CTC: 7,32 cmol_c; V%: 30 e teor de argila: 300 g/kg.

Coletaram-se sementes dos seguintes clones: ICS 39, ICS 60, ICS 95, UF 29, UF 613, UF 667, UF 668, UF 677, SCA 6, SCA 12, IMC 67, P 7 e IAC 1. Cada clone está representado por vinte árvores plantadas em linha com espaçamento de 3,5 x 3,0 m. A colheita dos frutos maduros foi realizada em maio de 1989. Devido a levarem os frutos do cacauzeiro cerca de 180 dias da polinização à colheita, os frutos amostrados se desenvolveram durante a época mais quente do ano (dezembro-abril).

No quadro 1, encontram-se os valores mensais de temperatura do ar, precipitação pluvial e horas de insolação da região de Pariquera-Açu, referentes aos quatro meses anteriores à colheita dos frutos.

Quadro 1. Valores mensais de temperatura do ar, precipitação pluvial e horas de insolação da região de Pariquera-Açu, referentes aos quatro meses antecedentes à colheita dos frutos. Dados fornecidos pela Seção de Climatologia Agrícola do IAC

Mês	Temperatura média	Precipitação	Insolação
	°C	mm	horas
Janeiro	24,7	214,6	158,7
Fevereiro	25,1	287,2	147,6
Março	24,0	370,2	137,2
Abril	22,8	144,0	161,0
Média	24,2	260,7	151,1

Colheram-se seis frutos por clone, procedendo-se à retirada da polpa mucilaginoso que envolve as sementes, bem como da testa. As sementes foram secas a 60°C em estufa com circulação forçada de ar, até peso constante. Do material passado em moído de bola Tecnal, destinaram-se 3 g à extração de lipídios em extratores Soxhlet, a quente, utilizando-se hexano como solvente e determinação gravimétrica. Para a avaliação dos ácidos graxos, optou-se pela extração alternativa de lipídios,

empregando-se mistura de metanol sob aquecimento, seguida de acidificação do meio. Nesse método, os ácidos graxos são liberados por saponificação com 0,5 mol/L KOH em metanol sob aquecimento, seguida de acidificação do meio. Os ácidos graxos livres foram esterificados, colocando-os sob refluxo em contato com solução de metanol, ácido sulfúrico e cloreto de amônio (Spoladore et al., 1983), produzindo-se ésteres metílicos dos ácidos graxos. Após isoladas e purificadas, as amostras foram injetadas em um cromatógrafo de fase gasosa CG mod. 37-D, dotado de detetor de ionização de chama e coluna de 183 cm, com suporte sólido CHROMOSORB W-AW, impregnado com 10% de dietileno glicol succinato (DEGS). As análises foram realizadas à temperatura de 180°C (Teixeira et al., 1985).

Analisaram-se os resultados estatisticamente, utilizando-se um modelo inteiramente casualizado. Cada subamostra representou uma repetição. Diferenças entre médias foram determinadas pelo teste de Tukey a 5% (Steel & Torrie, 1980).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No quadro 2, apresenta-se a composição de ácidos graxos das sementes dos clones estudados. Houve diferenças estatisticamente significativas entre clones para os ácidos palmítico, esteárico, oléico e linoléico, mas não para o araquídico.

Berbert (1976) estudou a composição de ácidos graxos, bem como a relação saturados para insaturados, para o cacau produzido em Gana, no Amazonas e na Bahia. Para os dois primeiros locais, foram estudadas sementes de frutos colhidos em novembro e, para a Bahia, sementes de frutos colhidos em oito meses diferentes. Foram utilizadas, para as discussões, as temperaturas médias dos quatro meses anteriores à colheita, correspondendo a 27,0 e 25,8°C, respectivamente, para o Amazonas e Gana, e entre 23,0 e 26,5°C para a Bahia (entre setembro e março). No presente trabalho, a temperatura média para comparação foi de 24,2°C (Quadro 1).

Quadro 2. Teores de ácidos graxos da manteiga de cacau para os clones estudados. Valores médios de seis determinações

Clone	Ácidos graxos (%)				
	Palmítico (16:0)	Esteárico (18:0)	Oléico (18:1)	Linoléico (18:2)	Araquídico (20:0)
	%				
ICS 95	36,6 c (¹)	26,2 ab	34,1 a	2,4 a	0,61 a
ICS 60	31,9 ab	30,2 de	34,1 a	3,1 bcd	0,69 a
ICS 39	33,5 abc	28,4 bcd	34,7 abc	2,7 ab	0,62 a
IMC 67	32,6 ab	29,9 de	34,0 a	2,8 abc	0,69 a
UF 668	33,7 abc	28,1 bcd	34,3 ab	3,1 bcd	0,76 a
UF 29	30,8 a	31,0 e	34,7 abc	2,9 abc	0,62 a
UF 677	32,7 abc	28,4 bcd	34,9 abc	3,2 bcd	0,81 a
UF 667	31,4 a	29,2 cde	35,9 abc	2,8 abc	0,68 a
UF 613	34,4 abc	26,1 ab	35,7 abc	3,0 a-d	0,83 a
IAC 1	35,7 bc	25,3 a	35,5 abc	2,9 abc	0,64 a
SCA 12	32,2 ab	26,7 abc	36,7 abc	3,6 de	0,82 a
SCA 6	32,3 ab	24,9 a	38,9 c	3,4 cde	0,56 a
P 7	31,6 a	26,7 abc	37,1 bc	3,8 e	0,77 a
CV%	7,5	8,1	5,1	15,1	28,4

(¹) Valores seguidos de letras iguais, na vertical, não diferem estatisticamente entre si (Tukey, P ≤ 0,05).

Todos os clones analisados revelaram maiores teores de ácido palmítico do que os reportados por Berbert (1976), os quais variaram de 25,5 a 29,5%, respectivamente, para dezembro e março na Bahia, 29,8% em Gana e 26,9% no Amazonas. Entretanto, os teores de ácido esteárico foram inferiores para todos os clones em relação a todos os locais e épocas considerados, 32,5 e 38,5%, respectivamente, para Gana e Amazonas, e também a todos os dados da Bahia, os quais variaram de 32,2 a 34,7% para setembro e junho respectivamente. O menor valor de ácido oléico foi semelhante aos valores expressos por Berbert (1976), para março e junho (34,5% para ambos) e inferiores aos demais meses para a Bahia e superiores aos de Gana e do Amazonas (respectivamente 32,7 e 31,3%). Os teores de ácido linoléico foram comparáveis aos da Bahia, de Gana e do Amazonas (respectivamente 1,3 a 4,1%; 3,9% e 3,0%). Para o ácido araquídico, os teores encon-

trados foram superiores aos da Bahia (0,1 a 0,3%), e inferiores aos de Gana e do Amazonas (1,1% para ambos).

Comparando-se os teores de ácidos graxos do presente trabalho com as faixas reportadas por Esteves et al. (1991), para gordura extraída pelo método Soxhlet, verifica-se que, para todos os clones, com exceção do UF 29, os do ácido palmítico foram superiores, enquanto os do esteárico foram menores. Os ácidos oléico, linoléico e araquídico estiveram na mesma faixa.

Os teores de gordura e ácidos graxos saturados e insaturados e a relação saturados/insaturados estão expressos no quadro 3. Diferenças significativas entre clones foram verificadas para as três variáveis. Os valores médios da percentagem de gordura foram obtidos com base na matéria seca. Os dados indicam uma variação significativa de 50,7%, para o clone

Quadro 3. Teores médios de gordura, teores totais de ácidos graxos saturados e insaturados e relação entre ácidos graxos saturados e insaturados. Valores médios de três determinações

Clones	Gordura	Total saturados	Total insaturados	Relação sat./insat.
		%		
ICS 95	50,7 a (¹)	63,4 d	36,5 a	1,74 d
ICS 60	55,4 a-d	62,8 d	37,2 a	1,69 d
ICS 39	57,0 cd	62,5 d	37,4 a	1,67 d
IMC 67	53,6 a-d	63,2 d	36,8 a	1,72 d
UF 668	51,7 ab	62,5 d	37,4 a	1,67 d
UF 29	52,7 a-d	62,4 cd	37,6 a	1,66 cd
UF 677	56,4 bcd	61,9 cd	38,1 ab	1,62 bcd
UF 667	52,4 abc	61,3 bcd	38,7 abc	1,58 bcd
UF 613	52,7 a-d	61,3 bcd	38,7 abc	1,58 bcd
IAC 1	57,6 d	61,6 bcd	38,4 abc	1,61 bcd
SCA 12	55,1 a-d	59,7 abc	40,3 bcd	1,48 abc
SCA 6	52,2 abc	57,7 a	42,3 d	1,37 a
P 7	51,7 ab	59,1 ab	40,9 cd	1,44 ab
CV%	4,7	3,4	5,3	8,6

(¹) Valores seguidos da mesma letra, na vertical, não diferem estatisticamente entre si (Tukey, $P \leq 0,05$).

ICS 95, a 57,6%, para o IAC 1. O teor de gordura das sementes de cacau é uma característica importante do ponto de vista industrial, devendo-se situar na faixa de 56 a 58%, expresso em base seca (Powell, 1984). Dentro das condições deste estudo, os clones ICS 39, UF 677 e IAC 1 apresentaram teores dentro da faixa de interesse comercial. Em sementes de cacau fermentadas e secas, Ávila & Dias (1991) encontraram, em frutos colhidos em várias épocas do ano, na região amazônica, um teor médio de gordura de 56,2%, enquanto Esteves et al. (1991), trabalhando com quatro híbridos (SCA 6 x UF 667; SIC 831 x IMC 67; SIC 19 x ICS 1 e SIC 831 x SCA 6) provenientes da CEPLAC (Bahia), encontraram teores de gordura entre 42,8 e 46,5%, utilizando o método Soxhlet de extração.

Segundo Toxopeus & Wessel (1970), a variação estacional das condições climáticas tem influência sobre o teor de gordura, mas como os frutos se desenvolveram na mesma época, pode-se considerar as diferenças encontradas como devidas ao próprio material genético. Considerando a ampla variação estacional da temperatura da região em estudo, essa variação nos teores de gordura poderia ser esperada para frutos desenvolvidos durante meses de temperaturas mais baixas. Para Beek et al. (1977), o teor de gordura exibe marcada influência do doador de pólen; no presente trabalho, porém, esse efeito não pôde ser observado, uma vez que foram analisados frutos de polinização aberta.

A relação entre os ácidos graxos saturados e insaturados variou entre 1,37 e 1,74, respectivamente, para os clones SCA 6 e ICS 95. Essa relação é diretamente proporcional ao ponto de fusão da manteiga de cacau, característica física importante industrialmente, uma vez que, quanto maior a relação e, em consequência, o ponto de fusão, maior a dureza da manteiga. Por outro lado, determinou-se uma relação bastante baixa para os clones SCA 6, P 7 e SCA 12, indicando uma tendência para sintetizar maiores teores de ácidos graxos insaturados.

Para Berbert (1976), os valores mais altos da relação corresponderam à manteiga de cacau dos frutos colhidos no Amazonas em novembro (1,91), na Bahia em março e junho (respectivamente 1,78 e 1,74) e em Gana em novembro (1,72). No presente

trabalho, os maiores valores da relação, correspondentes aos clones ICS 95, ICS 60, ICS 39, IMC 67 e UF 668, não diferiram entre si, situando-se na mesma faixa dos valores de Berbert (1976) para a Bahia (frutos colhidos em março e junho) e Gana, sendo inferiores apenas aos obtidos para os frutos do Amazonas. Uma vez que a dureza da manteiga de cacau depende basicamente da relação entre ácidos graxos saturados e insaturados, poder-se-ia esperar, para esses clones, para a época considerada, características de fusão equivalentes aos frutos colhidos em março e junho na Bahia. Os demais clones, com uma relação entre 1,37 e 1,66, estão na mesma faixa apresentada para a Bahia entre julho e janeiro. Conclui-se, portanto, que para a época de colheita considerada, os clones estudados revelaram valores da relação entre ácidos graxos saturados e insaturados semelhantes aos das regiões tradicionais de cultivo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ÁVILA, M.G.M. & DIAS, J.C. Parâmetros relacionados com o rendimento de gordura do cacau comercial da Amazônia. *Agrotropica*, Ilhéus, 3(3):139-144, 1991.
- BEEK, M.A.; ESKES, A.B. & TOXOPEUS, H. Some factors affecting fat content in cacao beans (*Theobroma cacao* L.), with emphasis on the effect of the pollinator parent. *Turrialba*, Turrialba, 27(4):327-332, 1977.
- BERBERT, P.R.F. Influência das condições climáticas na composição química e características físicas da manteiga de cacau. *Revista Theobroma*, Itabuna, 6(3):67-76, 1976.
- BERBERT, P.R.F. & ALVIM, P.T. Fatores que afetam o índice de iodo da manteiga de cacau do Brasil. *Revista Theobroma*, Itabuna, 2(1):3-16, 1972.
- ESTEVES, W.; BARRERA-ARELLANO, D.; NUNES, M.L.; GALVÃO, M.T.E.L.; CARVALHO, R.V. & ANTONIASSI, R. Teores de componentes lipídicos de amêndoas de quatro cultivares de cacau. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 25(1):22-26, 1991.
- HARRIS, H.C.; McWILLIAM, J.R. & MASON, W.K. Influence of temperature on oil content and composition of sunflower seed. *Australian Journal of Agriculture Research*, Melbourne, 29:1203-1212, 1978.

- McNAIR, J.B. Plant fats in relation to environment and evolution. In: McNAIR, J.B.. ed. *Studies in Plant Chemistry*. Los Angeles, Westernlore Press, 1965. p. 315-364.
- POWELL, B.D. Chocolate and cocoa manufacturers quality requirements for cocoa beans. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COCOA AND COCONUTS. Kuala Lumpur, 1984. Papers. s.l., s.e. v.2. Doc.37:1-11, 1984.
- SAKAI, E. & LEPSCH, I.F. *Levantamento pedológico detalhado da Estação Experimental de Pariquera-Açu*. Campinas, Instituto Agronômico, 1984. 56 p. (Boletim técnico, 83)
- SPOLADORE, D.S.; TEIXEIRA, J.P.F.; MORAES, R.M. & ZULLO, M.A.T. Composição química de amêndoas fermentadas de cacau. *Bragantia*, Campinas, **42**:249-253, 1983.
- STEEL, R.G. & TORRIE, J.H. *Principles and procedures of statistics*. New York, McGraw-Hill, 1980. 632p.
- TEIXEIRA, J.P.F.; RAMOS, M.T.B.; MORAES, R.M.; FARACO, M.H. & MASCARENHAS, H.A.A. Acúmulo de substâncias de reserva em grãos de soja. I. Matéria seca, óleo e ácidos graxos. *Bragantia*, Campinas, **44**(1):295-309, 1985.
- TOXOPEUS, H. & WESSEL, M. Studies on pod and bean values of *Theobroma cacao* L. in Nigeria. I. Environmental effects on West African Amelonado with particular attention to annual rainfall distribution. *Netherlands Journal of Agricultural Science*, Wageningen, **18**:132-139, 1970.
- YERMANOS, D.M.; HEMSTREET, S. & GARBER, M.J. Inheritance of quality and quantity of seed-oil in safflower (*Carthamus tinctorius* L.). *Crop Science*, Madison, **7**(5):417-422, 1967.