

Aproveitamento dos bagaços de vinificação: nova tecnologia de obtenção de compostos bioativos

O bagaço de uva tem merecido grande atenção da investigação, por ser fonte importante para a obtenção de polifenóis bioativos. Uma nova técnica de separação de polifenóis, desenvolvida no INAV, apresenta uma relação custo-eficiência muito favorável, em condições de manipulação simples e práticas.

O bagaço de uva (subproduto da vinificação), representa cerca de 20% das uvas após a prensagem. Este subproduto, constituído por grãos, película e engaço, é produzido todos os anos em grande quantidade pelas adegas e, muitas vezes, utilizado como alimento para animais (com baixo valor nutricional) ou para a produção de etanol por fermentação e destilação. Esta matéria-prima é muitas vezes subvalorizada, sendo a maior parte dela, geralmente, abandonada em áreas abertas, levando a sérios problemas ambientais.

Por outro lado, a investigação revelou que o bagaço de uva é muito rico em polifenóis (ácidos fenólicos, flavonoides, procianidinas, antocianinas e resveratrol) com enorme capacidade antioxidante. Assim sendo, o bagaço de uva tem merecido uma maior atenção, tendo em vista o facto de que pode ser fonte importante para a obtenção de polifenóis bioativos.

Os polifenóis são isolados a partir de fontes naturais por extração, fracionamento e purificação, utilizando métodos tradicionais, tais como: (a) extração líquido-líquido, (b) extração por micro-ondas, (c) extração assistida por ultrassons, (d) cromatografia em camada fina, (e) cromatografia em coluna, (f) extração de fluido supercrítico, (g) HPLC semipreparativa e preparativa. Estas técnicas são, inevitavelmente, processos complexos, demorados, de baixo rendimento e alto custo, acompanhados de algumas desvantagens como, por exemplo, a poluição secundária.

A extração líquido-líquido, utilizando um sistema de solventes combinados, permite sucesso no isolamento de elevadas quanti-

dades de polifenóis da uva, mas este é muito demorado e exige a utilização de grande quantidade de solventes [1].

A extração por micro-ondas e a extração assistida por ultrassons são utilizadas para a obtenção de polifenóis de bagaços de maçã, sendo que a primeira tem as desvantagens de baixo rendimento e alto custo, enquanto a segunda é um processo complexo e exigente no consumo de solventes [2-3].

A cromatografia de camada fina é aplicada no isolamento de polifenóis de casca de carvalho e chá verde, mas este método é geralmente utilizado para análise qualitativa ou para preparação em larga escala associada a outras técnicas [4].

A cromatografia em coluna permite um grande fracionamento e isolamento dos polifenóis da uva e do vinho [1], mas esta técnica é muito demorada e dispendiosa.

A técnica supercrítica parece não ser realmente eficaz na extra-

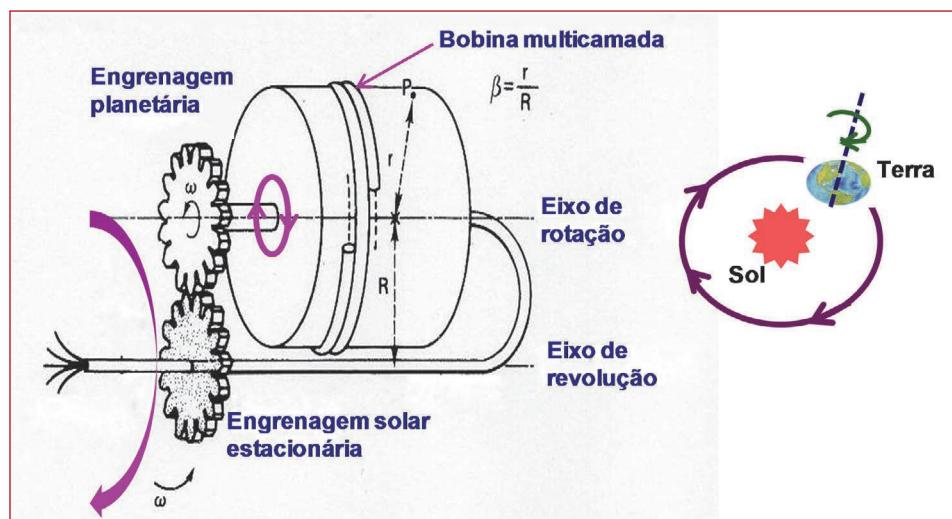


Figura 1 – Esquema representativo do funcionamento da cromatografia de contra-corrente de alta velocidade (HSCCC).

ção de compostos fenólicos [5]. Além disso, esta técnica não proporciona fracionamento da mistura polifenólica.

A HPLC semipreparativa ou preparativa é utilizada para o isolamento de polifenóis das grainhas de uva [6], mas um pré-tratamento complicado, baixo rendimento e alto custo, tornam esta técnica muito inefficiente.

Em comparação com estas técnicas tradicionais, desenvolveu-se, recentemente, uma nova metodologia de separação cromatográfica, denominada cromatografia de contracorrente de alta velocidade (HSCCC). A HSCCC apresenta várias vantagens, tais como: preparação simples da amostra, alta recuperação da amostra e grande capacidade de carga, alta eficiência de partição num curto tempo de eluição, diversidade de condições de operação, rendimentos muito altos, boa repetibilidade e ausência de adsorção da amostra [7]. Por esta razão, a tecnologia

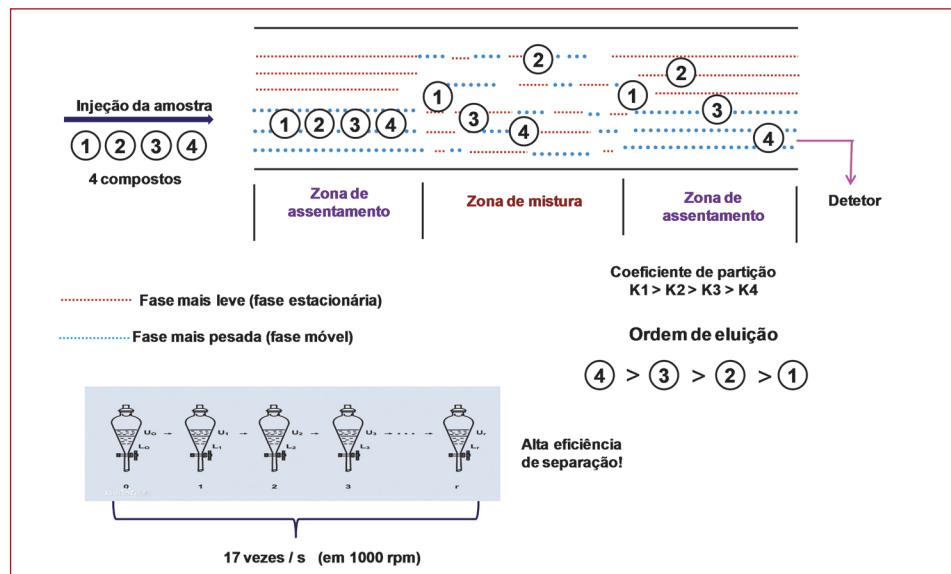


Figura 2 - Esquema representativo das duas fases na bobina rotativa.

logia HSCCC é hoje amplamente utilizada como um excelente método na separação e purificação de fitoquímicos de plantas naturais [4, 6-8].

PUBLICIDADE

1/2 página

Quadro 1 – Rendimento de polifenóis de bagaço de vinificação por método tradicional e método HSCCC

Procyanidina	Método tradicional (preparativa-HPLC) (mg/corrida)	Método HSCCC (mg/corrida)
Dímero B1	0,4212	6,384
Dímero B3	0,1176	3,904
Catequina	1,107	6,618
Dímero B8	0,03856	0,4028
Trímero T2	0,2078	2,902
Dímero B4	0,1242	2,014
Dímero B2	0,4408	6,534
Epicatequina	0,7630	4,408
Dímero B2-3-O-G	0,02666	0,4721
Dímero B1-3-O-G	0,03004	0,7799
Trímero C1	0,2180	3,272
Dímero B2-3'-O-G	0,1388	2,458
Epicatequina 3-O-G	0,0936	0,3834

A HSCCC, brevemente ilustrada na Figura 1, utiliza duas fases de solventes imiscíveis, uma como fase estacionária e a outra como fase móvel. A bobina multicamada é uma coluna de separação. O suporte da coluna gira em torno de seu próprio eixo e do eixo da centrífuga, com a mesma velocidade angular e na mesma direção, exatamente como o movimento planetário: o movimento da Terra em torno do Sol. Este *movimento planetário* permite a retenção da fase estacionária na coluna.

Por simplicidade, o movimento e a distribuição dos solventes de duas fases na bobina rotativa podem ser ilustrados na Figura 2. A área dos solventes é dividida em duas zonas: a zona de mistura e a zona de assentamento. Quando a força de centrifugação de revolução é oposta à força de centrifugação de rotação, as duas fases são misturadas; Quando a força de centrifugação de revolução está na mesma direção da força de centrifugação de rotação, as duas fases são separadas. Como consequência e exemplo, para uma velocidade de rotação de 1000 rpm, a eficiência de partição é de 17 vezes por segundo, indicando uma eficiência muito alta de HSCCC.

No nosso laboratório, utilizamos pela primeira vez esta nova técnica para obtenção de vários polifenóis de diferentes partes sólidas de bagaço de uva [9-10].

Cerca de 30 polifenóis, a maioria dos quais não estão comercialmente disponíveis, foram separados e isolados, em grande quantidade, pela técnica de HSCCC em condições otimizadas. Em comparação com os métodos tradicionais, esta nova técnica apresenta uma maior relação custo-eficiência e uma manipulação muito mais simples e prática. Por cada corrida de HSCCC, os rendimen-

tos de polifenóis são 10 a 30 vezes mais elevados do que os dos métodos tradicionais (ver Quadro 1). Assim, a HSCCC parece ser uma ferramenta poderosa para a obtenção de polifenóis bioativos com origem no bagaço de uva. 

Baoshan Sun^(1,2), Yuanyuan Li⁽²⁾, Vasco Justino⁽¹⁾

⁽¹⁾ INIAV, I.P.



*(2) School of Functional Food and Wine
Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang, China*

Referências

- [1] B.S. Sun, A.M. Ribes, M.C. Leandro, A.P. Belchior, M.I. Spranger. Stilbenes: Quantitative extraction from grapeskins, contribution of grape solid to wine and variation during wine maturation, *Anal. Chim. Acta.* 563 (2006) 382-390.
- [2] X.L. Bai, T.L. Yue, Y.H. Yuan, H.W. Zhang. Optimization of microwave-assisted extraction of polyphenols from apple pomace using response surface methodology and HPLC analysis, *J. Sep. Sci.* 33 (2010) 3751-3758.
- [3] T.L. Yue, D.Y. Shao, Y.H. Yuan, Z.L. Wang, C.Y. Qiang, Ultrasound-assisted extraction, HPLC analysis, and antioxidant activity of polyphenols from unripe apple, *J. Sep. Sci.* 35 (2012) 2138-2145.
- [4] B.S. Sun, M.C. Leandro, J.M. Ricardo-da-Silva, M.I. Spranger. Separation of grape and wine proanthocyanidins according to their degree of polymerization, *J. Agric. Food Chem.* 46 (1998) 1390-1396.
- [5] L. Fiori, D. de Faveri, A.A. Casazza, P. Perego. Grape by-products: extraction of polyphenolic compounds using supercritical CO₂ and liquid organic solvent – a preliminary investigation. *CyTA – Journal of Food* 7(3) (2009) 163-171.
- [6] B.S. Sun, G.P. Belchior, J.M. Ricardo-da-Silva, M.I. Spranger. Isolation and purification of dimeric and trimeric procyanidins from grape seeds, *J. Chromatogr. A.* 841 (1999) 115-121.
- [7] Y. H. Qin, Y. Z. Liang, D. B. Ren, X. M. Qiu, X. Li, Separation of phenolic acids and flavonoids from *Trollius chinensis* Bunge by high speed counter-current chromatography, *J. Chromatogr. B.* 1001 (2015) 82-89.
- [8] Y. Ito, Golden rules and pitfalls in selecting optimum conditions for high speed counter-current chromatography, *J. Chromatogr. A.* 1065 (2005) 145-168.
- [9] L.X. Luo, Y. Cui, S.T. Zhang, L.X. Li, Y.Y. Li, P.Y. Zhou, B.S. Sun. Preparative separation of grape skin polyphenols by high-speed counter-current chromatography, *Food Chemistry* 212 (2016) 712-721.
- [10] S.T. Zhang, L.X. Li, Y. Cui, L.X. Luo, Y.Y. Li, P.Y. Zhou, B.S. Sun. Preparative high-speed counter-current chromatography separation of grape seed proanthocyanidins according to degree of polymerization, *Food Chemistry* 219 (2017) 399-407.