

A MATÉRIA CORANTE DE SUBPRODUTOS VÍNICOS II — PURIFICAÇÃO POR ADSORÇÃO-DESORÇÃO SOBRE TALCO. CONCENTRAÇÃO

M. I. SPRANGER-GARCIA e A. S. CURVELO GARCIA

(Estação Vitivinícola Nacional. Dois Portos. Portugal)

Com a colaboração técnica de

M. CONCEIÇÃO LEANDRO

RESUMO

Os autores efectuaram o estudo comparativo de diversos talcos empregues na purificação por adsorção-desorção de extractos de matéria corante, provenientes de bagaços vínicos. Foi também realizado um estudo de optimização da relação «quantidade de talco (g)/volume de solução (l)».

Efectuou-se a caracterização dos concentrados antociânicos obtidos, com e sem purificação.

INTRODUÇÃO

Dentro da problemática da extracção da matéria corante de subprodutos vínicos, foram por nós estudados comparativamente dois dos processos de extracção mais generalizados (Spranger-Garcia e Curvelo Garcia, 1982a). Na obtenção de corantes naturais, nomeadamente pigmentos antociânicos provenientes dos subprodutos da vinificação, caso que temos vindo a tratar, uma das características mais importantes refere-se ao seu poder corante caracterizado fundamentalmente pela sua concentração antociânica e respectivo grau de pureza. Assim, na produção de corantes antociânicos naturais, desempenham papel primordial a fase de purificação-concentração, aspecto que iremos abordar neste artigo.

Salgues (1980) refere que os processos por adsorção-desorção permitem obter corantes mais puros, do ponto de vista de uma maior relação polifenóis/matéria seca, apresentando por outro

lado valores mais altos de unidades de cor vermelha como refere Bourzeix (1980).

Salgues (1980) refere ainda que a matéria corante obtida por concentração parece mais estável que a obtida por adsorção-desorção. No entanto, aqueles dois autores apresentam algumas reservas à comparação dos dois processos de purificação-concentração, por falta dum protocolo experimental que permita uma comparação rigorosa dos resultados obtidos pelos dois processos.

Apesar dos estudos efectuados sobre processos de extracção e purificação terem sido numerosos na última década (Chiriboga e Francis, 1970; Philip, 1974; Bernou *et al.*, 1976; Mourgues, 1978; Saquet, 1978; Bourzeix, 1980; Metivier *et al.*, 1980), há no entanto diversos problemas a resolver, os quais envolvem o estudo aprofundado da natureza e propriedades dos diferentes constituintes da matéria corante extraída de modo a poder dominar-se em profundidade a evolução desses compostos e reacções em que intervêm, que permitam uma utilização mais racional e consciente nas diferentes indústrias.

MATERIAL E MÉTODOS

Os extractos de matéria corante utilizados neste estudo de processos de purificação-concentração foram obtidos nas vindimas de 1978, 1979 e 1980 com diferentes tipos de bagaço fresco, provenientes da Adega Cooperativa de Dois Portos e de algumas castas da região do Oeste (Tinta Miúda, João Santarém e Alicante Tinto) e de um híbrido da EAN em expansão nesta região (Benfica), com diferentes processos de extracção, conforme foi referido na primeira parte deste trabalho (Spranger-Garcia e Curvelo Garcia, 1982a).

Na vindima de 1978, utilizando um processo de purificação por adsorção-desorção, foram ensaiados quatro tipos de talco (Luzenac ADSO1, OOS, 2 e Comital TA), segundo a técnica por nós descrita (Spranger-Garcia e Curvelo Garcia, 1980).

Na vindima de 1979, com o talco seleccionado no ensaio referido anteriormente (Luzenac ADSO1), fomos otimizar a quantidade de talco a utilizar, segundo o processo operatório que indicámos. Para um litro de solução corada, utilizámos 30, 50, 80 e 100 g de talco (extractos de bagaço da casta

Santarém e da Adega Cooperativa de Dois Portos) e 80, 150, 200 e 250 g (extractos de Bagaço da casta Alicante Tinto).

Na vindima de 1980, com o talco seleccionado no ensaio de 1978 e na relação peso/volume optimizada no ensaio de 1979, fomos estudar comparativamente os concentrados de matéria corante obtidos a partir de extractos provenientes dos dois processos de extracção (Spranger-Garcia e Curvelo Garcia, 1982a), com e sem purificação por adsorção-desorção sobre talco. A concentração (20/1) foi efectuada sob vazio a uma temperatura inferior a 30° C.

Métodos de análise

Densidade d_{20}^{20} — areometria (soluções A e B) e picnometria (concentrados de matéria corante).

Extracto seco total — método indirecto (densimetria) e método directo (por evaporação a 100° C).

Cinzas — incineração do extracto a 550° C.

Acidez total — titulação com NaOH 0,1 N até pH = 7.

Ácido tartárico — método colorimétrico segundo Saquet (1978).

pH — método potenciométrico.

SO₂ (total e livre) — titulação iodométrica (método de Ripper).

Intensidade de cor e tonalidade — índices de Sudraud (1958).

Polifenóis totais — método de Folin-Denis, segundo Singleton e Rossi (1965), expresso em mg/l de ácido tânico.

Índice de polifenóis totais (D. O. 280 nm) — método de Ribéreau-Gayon (1970), modificado para extractos de matéria corante por Mourgues e Raynal (1977).

Antocianinas totais — método de Ribéreau-Gayon e Stonestreet (1965), utilizando a descoloração das antocianinas pelo bissulfito de sódio, expresso em mg/l de cloreto de malvina.

- Taninos totais* — método de Masquelier *et al.* (1959).
Percentagem de formas monómeras e polimerizadas — método de Bourzeix *et al.* (1980).
Unidades de cor vermelha — método de Bourzeix e Heredia (1978).
Poder corante $E_{1\text{ cm}}^{1\%}$ — método descrito por Saquet (1978).
D. O. 520 nm (pH = 1,5)/D. O. 520 nm (pH = 3,2) — método de Calvi e Francis (1978).
Análise qualitativa e quantitativa das antocianidinas — por cromatografia em camada fina e espectrofotometria segundo Spranger-Garcia (1981).
Análise qualitativa das antocianinas — por cromatografia em papel segundo Ribéreau-Gayon (1968).
Cobre, ferro, sódio e potássio — espectrofotometria de absorção atómica.

Foram ainda traçados os espectros de absorção entre 200 e 650 nm dos extractos iniciais e dos diferentes eluídos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No Quadro I refere-se as determinações analíticas relativas ao estudo comparativo de diferentes tipos de talco nos processos de purificação por adsorção-desorção dos extractos de matéria corante, realizado na vindima de 1978.

É de assinalar que, nos ensaios realizados com bagaços das castas João Santarém e Benfica, o contacto dos talcos com a solução de eluição não foi efectuada com agitação contínua, verificando-se nessas condições uma capacidade de desorção baixa e pouco reprodutível, facto a que teremos de atender na apreciação dos resultados obtidos.

Por outro lado a relação «peso de talco/volume de extracto» utilizada mostrou-se insuficiente para a quantidade de matéria corante existente nos extractos de bagaço de castas tintureiras, o que deverá igualmente ser considerado na análise dos resultados.

QUADRO I

Estudo comparativo de diferentes tipos de talco no processo de purificação por adsorção-desorção de extractos de matéria corante
Étude comparative de différents types de talc dans le procédé de purification par adsorption-désorption d'extraits de matière colorante

Origem do bagaço	Fracções analisadas	Intensidade de cor	Tonalidade	Antocianinas totais		Polifenóis totais ao U. V.		Polif. totais (Folin-Denis) (mg/l)	POLIF ANT	Taninos totais (Leucantocianinas)		Antocianidinas				
				Conc. (mg/l)	% recuper.	D.O. (280 nm) × 10 ²	% recuper.			Conc. (mg/l)	% recuper.	Malvidina D.O. (550 nm) × 10 ³	Peonidina D.O. (550 nm) × 10 ³	Petunidina D.O. (550 nm) × 10 ³	Cianidina D.O. (550 nm) × 10 ³	Delfindina D.O. (550 nm) × 10 ³
Casta João Santarém	Ext. inicial	18,86	0.313	354	—	48,5	—	725	2,05	530	—	245	223	60	32	52
	ADSO1	7,70	0.203	150	42,4	12,7	26,2	140	0,93	130	24,5	117	112	22	15	17
	2	3,47	0.209	70	19,8	6,5	13,4	85	1,21	50	9,4	78	52	vest.	vest.	vest.
	OOS	3,10	0.202	61	17,2	5,4	11,1	75	1,23	30	5,7	63	47	vest.	vest.	vest.
	Comital	1,78	0.244	35	9,9	4,2	8,7	60	1,71	0	0,0	52	23	vest.	vest.	vest.
Casta Tinta Miúda	Ext. inicial	14,87	0.337	262	—	56,0	—	885	3,38	1300	—	300	188	77	135	62
	ADSO1	7,21	0.206	140	53,4	13,0	23,2	160	1,14	320	21,3	147	127	37	58	28
	2	4,47	0.225	84	32,1	7,0	12,5	110	1,31	100	6,7	115	100	28	40	23
	OOS	4,37	0.231	83	31,7	6,8	12,1	90	1,08	80	5,3	115	92	20	22	18
	Comital	2,35	0.284	48	18,3	4,7	8,4	65	1,35	50	3,3	98	48	13	10	
Casta Alicante Tinto	Ext. inicial	39,50	0.321	805	—	90,7	—	925	1,15	1300	—	485	1658	102	183	68
	ADSO1	12,21	0.205	238	29,6	22,0	24,3	195	0,82	150	11,5	127	463	27	60	18
	2	6,93	0.214	133	16,5	12,8	14,1	110	0,83	0	0,0	85	200	7	27	10
	OOS	6,43	0.213	120	14,9	12,0	13,2	105	0,88	180	13,8	93	265	8	32	12
	Comital	3,46	0.267	64	8,0	7,8	8,6	70	1,09	150	11,5	88	87	vest.	vest.	vest.
Casta Benfica	Ext. inicial	36,90	0.318	727	—	95,0	—	1550	2,13	1430	—	465	1699	107	223	85
	ADSO1	6,15	0.211	110	15,1	12,8	13,5	140	1,27	200	14,0	137	305	17	33	12
	2	4,24	0.222	75	10,3	7,8	8,2	85	1,13	0	0,0	150	235	28	25	12
	OOS	2,63	0.223	48	6,6	5,0	5,3	65	1,35	100	7,0	115	153	vest.	17	vest.
	Comital	1,12	0.217	23	3,2	2,5	2,6	30	1,30	80	5,6	43	52	vest.	8	vest.
Adega Cooperativa de Dois Portos	Ext. inicial	19,73	0.355	397	—	48,5	—	680	1,71	1000	—	395	315	72	167	95
	ADSO1	11,60	0.209	267	67,3	13,5	27,8	163	0,61	200	20,0	285	235	42	68	43
	2	6,20	0.196	122	30,7	4,5	16,4	110	0,90	80	8,0	118	143	43	55	43
	OOS	6,33	0.194	124	31,2	4,8	17,5	130	1,05	200	20,0	132	132	42	52	33
	Comital	3,46	0.201	67	16,9	2,7	9,8	70	1,04	80	8,0	148	62	32	10	

Os valores de intensidade de cor indicam ser a capacidade de adsorção-desorção do talco Luzenac ADSO1 francamente superior à dos restantes, sendo a do talco Comital TA a menor em todos os casos, apresentando os talcos Luzenac OOS e 2 valores intermédios e semelhantes entre si.

No que se refere à tonalidade, e dentro de certos limites, o abaixamento do seu valor do extracto inicial para os diferentes eluídos pode-nos dar uma indicação da maior ou menor capacidade de purificação do extracto, por parte dos talcos, correspondendo aos mais baixos valores de tonalidade os mais elevados índices de extracção selectiva de antocianas, verificando-se uma ordem idêntica à referida anteriormente para os diferentes talcos.

Os valores de antocianas totais, polifenóis totais e antocianidinas confirmam plenamente estes factos — o talco Luzenac ADSO1 é nitidamente o que apresenta uma maior selectividade no que se refere às antocianas, sendo o talco Comital TA o que apresenta estas características menos acentuadas.

Os rendimentos de recuperação de leucoantocianas apresentados pelos diferentes talcos ensaiados, são consideravelmente mais baixos que os referentes à recuperação de antocianas, como seria de prever e confirmando o que se verificou para os rendimentos de recuperação de polifenóis totais; por outro lado, a capacidade de recuperação de leucoantocianas dos diferentes talcos parece não ser idêntica à de antocianas e de polifenóis totais.

No Quadro II, são apresentados os resultados das determinações analíticas efectuadas, e relativas ao estudo de optimização da relação «peso de talco/volume de extracto».

Confirma-se os resultados obtidos anteriormente quanto à capacidade de adsorção selectiva de antocianas do talco Luzenac ADSO1, tendo-se observado rendimentos de recuperação daqueles compostos bastante elevados (70 a 80 %) a partir de extractos antociânicos com concentrações inferiores a 250 mg/l. No entanto, a partir de extractos de bagaço de castas tintureiras com elevadas concentrações em antocianas, a percentagem de recuperação conseguida foi bastante inferior à referida anteriormente, obtendo-se nos ensaios com maior razão «peso de talco/volume de extracto» um máximo de 33,3 % a partir de extractos de solução sulfurosa (concentração inicial 1330 mg/l) e de 48,7 %

a partir de extractos de água a 70° C cuja concentração inicial em antocianinas era de 930 mg/l. Este facto poderá ser explicável pelos fenómenos físico-químicos de adsorção-desorção cujo estudo não foi aprofundado neste trabalho.

A análise da Figura 1 permite-nos concluir que a razão «peso de talco/volume de extracto» é óptima para um valor próximo de 80 g/l, para extractos de bagaço com concentração em antocianinas da ordem dos valores encontrados para os da casta Santarém e da Adega Cooperativa de Dois Portos. A partir

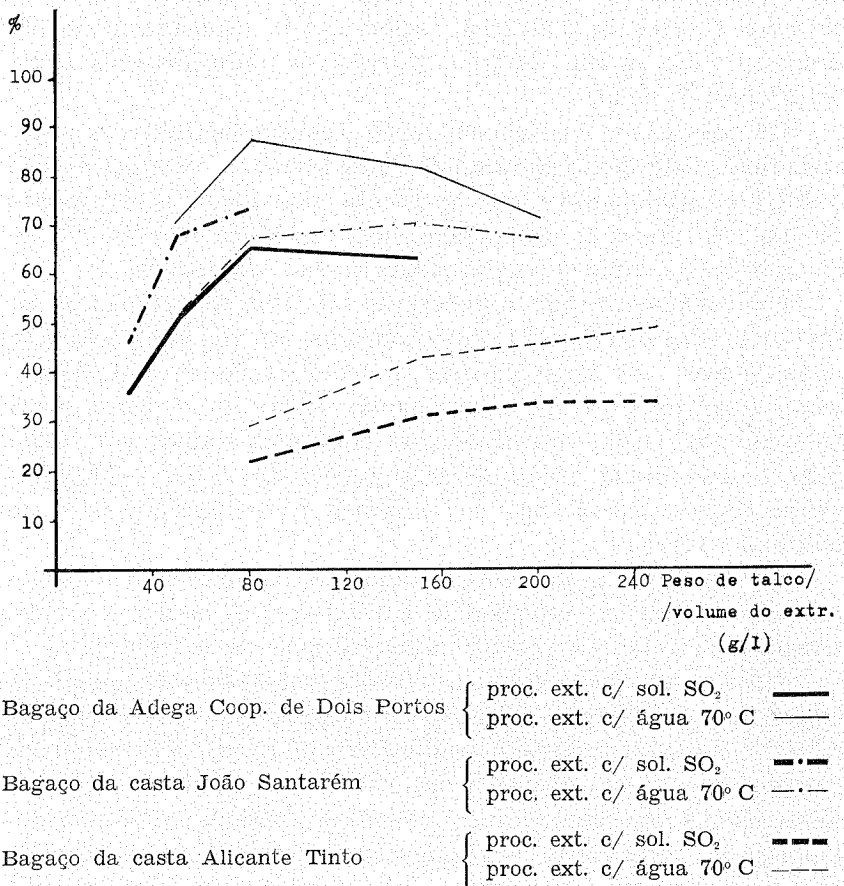


Fig. 1 — Percentagem de recuperação de antocianinas vs. razão «peso de talco/volume de extracto» (g/l).

Pourcentage de récupération d'anthocyanes vs. rapport «quantité de talc/volume d'extract» (g/l).

QUADRO II

Optimização da relação «peso de talco/volume de extracto»
Optimisation du rapport «quantité de talc/volume d'extracté»

Origem do bagaço	Processo de extracção	Talco (g)/Ext. (l)	Intensidade de cor	Tonalidade	Antocianinas totais		Polif. totais ao U. V.		Polif. totais (Folin-Denis) (mg/l)	POLIF ANT	Tanninos totais (Leucoantocianinas)		TAN ANT
					Conc. (mg/l)	0/0 recuper.	D.O. (280 nm) × 10 ²	0/0 recuper.			Conc. (mg/l)	0/0 recuper.	
Casta Santarém	Sol.	0 (Ext. inic.)	7.76	0.364	110	—	27.5	—	400	3,64	525	—	4,77
		30	3.15	0.212	50	45,6	5.2	18,9	50	1,00	125	28,8	2,50
		50	4.67	0.213	74	67,3	7.5	27,3	100	1,35	155	29,5	2,09
		80	5.35	0.202	81	73,6	8.2	29,8	90	1,11	180	34,3	2,22
	Água 70° C	0 (Ext. inic.)	3.70	1.114	75	—	32.2	—	675	9,00	1090	—	14,50
		50	2.21	0.356	38	50,7	6.7	20,8	200	5,26	255	23,4	6,71
		80	3.00	0.333	50	66,7	8.8	27,3	175	3,50	310	28,4	6,20
		150	3.08	0.351	52	69,3	11.8	36,6	100	1,92	420	38,5	8,08
Casta Alicante Tinto	Sol.	0 (Ext. inic.)	75.24	0.292	1330	—	160.2	—	1500	1,13	2540	—	1,91
		80	19.68	0.200	288	21,7	35.0	21,8	350	1,22	385	15,2	1,34
		150	27.20	0.193	405	30,5	46.5	29,0	450	1,11	500	19,7	1,23
		200	29.92	0.187	442	33,2	49.8	31,1	550	1,24	605	23,8	1,37
	Água 70° C	0 (Ext. inic.)	28.24	0.197	442	33,2	45.5	28,4	550	1,24	525	20,7	1,19
		80	16.40	0.224	267	28,7	37.5	27,4	500	1,87	525	18,3	1,97
		150	23.00	0.223	395	42,5	46.8	34,2	625	1,58	835	29,0	2,11
		200	24.12	0.218	415	44,6	53.0	38,8	725	1,75	910	31,7	2,19
Adega Cooperativa de Dois Portos	Sol.	0 (Ext. inic.)	25.72	0.225	453	48,7	57.2	41,8	800	1,77	960	33,4	2,12
		80	16.08	0.537	235	—	28.5	—	725	3,09	960	—	4,09
		50	2.06	0.264	83	35,3	4.8	16,8	100	1,20	180	18,8	2,17
		80	4.71	0.223	118	50,2	8.2	28,8	90	0,76	255	26,6	2,16
	Água 70° C	0 (Ext. inic.)	6.84	0.221	147	62,6	11.8	41,4	115	0,56	255	26,6	1,67
		50	6.51	0.898	105	—	11.8	41,4	115	0,78	210	21,9	1,43
		80	3.17	0.366	91	70,5	9.8	22,0	125	1,69	155	15,0	2,09
		150	3.78	0.350	85	81,0	13.5	30,3	145	1,59	335	32,4	3,68
200	3.49	0.369	74	70,5	16.3	36,6	170	2,00	525	50,7	6,18		
200	3.49	0.369	74	70,5	17.5	39,3	245	3,31	420	40,6	5,68		

deste valor (80 g/l), os decréscimos da percentagem de recuperação de antocianas deverão ser devidos ao aumento da quantidade de antocianas não desorvidas resultante do aumento da quantidade de adsorvente, o que verificámos complementarmente pela análise dos extractos iniciais, das soluções contendo a matéria corante não adsorvida, das águas de lavagem e das soluções de eluição, bem como do consequente cálculo da quantidade de antocianas adsorvidas e retidas (adsorvidas irreversivelmente) — a quantidade de antocianas adsorvidas por unidade de massa de adsorvente diminui com a quantidade deste e, por outro lado, a quantidade de antocianas retidas por unidade de massa de talco aumenta.

Para o caso de extractos de bagaço da casta Alicante Tinto, apresentando concentrações em antocianas muito elevadas, o aumento da razão «peso de talco/volume de extracto» a partir de 80 g/l origina um muito pequeno acréscimo da percentagem da sua recuperação, o que poderá ser explicado pelas razões referidas anteriormente; refira-se, como exemplo, que para o caso de extracto de bagaço com solução sulfurosa para uma gama da quantidade de talco de 80 a 250 g/l de solução, se verifica uma diminuição gradual da quantidade de antocianas adsorvidas por grama de adsorvente de 5,7 a 3,98 mg e um aumento da quantidade de antocianas retidas por grama de adsorvente de 0,01 a 1,82 mg.

Por outro lado, a análise dos espectros de absorção dos extractos iniciais e dos eluídos permite-nos fazer algumas observações concordantes com as apreciações já feitas. Assim, verifica-se que a matéria corante dos eluídos é menos degradada e menos polimerizada que a dos extractos iniciais, sendo mais purificada a dos eluídos obtidos a partir dos extractos de solução sulfurosa [valores superiores para a relação D. O. (520 nm)/D. O. (280 nm)].

Confirmou-se ainda a capacidade de adsorção selectiva de antocianas apresentada pelo talco, sendo no entanto a composição fenólica do eluído dependente da composição do extracto inicial.

A análise cromatográfica das antocianinas confirma as apreciações feitas, não se observando praticamente fracções degradadas ou polimerizadas nos eluídos, ao contrário do que

se verifica nos extractos iniciais, em especial os resultantes do tratamento de bagaço com água a 70° C.

As antocianas predominantes, quer nos eluídos quer nos extractos iniciais, são o monoglucósido-3-malvidina e o monoglucósido-3-peonidina sendo o último predominante nos derivados de castas tintureiras.

O monoglucósido-3-petunidina e o monoglucósido-3-delfinidina, também presentes, encontram-se em concentrações bastante inferiores.

Na vindima de 1980, a caracterização analítica dos extractos purificados por adsorção-desorção confirmam os resultados apresentados anteriormente.

No Quadro III apresenta-se os resultados das determinações analíticas efectuadas sobre os produtos finais obtidos por concentração (20/1) dos extractos de matéria corante provenientes dos dois processos de extracção (Spranger-Garcia e Curvelo Garcia, 1982b), com e sem purificação: AP e A — processo de extracção com solução sulfurosa com e sem purificação; BP e B — processo de extracção com água a 70° C com e sem purificação.

Da análise dos resultados, verifica-se que o concentrado antociânico AP é aquele que apresenta melhores características, tanto pelo teor mais elevado em antocianas, como pelo maior poder corante traduzido pelos valores de $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ e unidades de cor vermelha e ainda por apresentar os valores mais baixos das relações POLIF/ANT e TAN/ANT, o que pressupõe uma maior estabilidade ao longo da sua conservação.

O fraccionamento por cromatografia em coluna permite-nos caracterizar a matéria corante dos quatro concentrados antociânicos e determinar a percentagem de formas monómeras e polimerizadas existentes. Os resultados obtidos são apresentados no Quadro IV e confirmam a maior pureza do concentrado AP, com uma percentagem de formas polimerizadas de apenas 11,8 %. Por outro lado, o concentrado B é aquele que apresenta um teor mais elevado de percentagem de formas polimerizadas, menor concentração em antocianas, menor poder corante, menor número de unidades de cor vermelha e aquele em que as relações POLIF/ANT e TAN/ANT apresentam valores mais elevados e portanto indicativos de grandes problemas de estabilidade ao longo do tempo.

QUADRO III

Caracterização analítica dos concentrados de matéria corante
Caractérisation analytique des concentrés de matière colorante

Determinações analíticas	Concentrados antociânicos			
	A	B	AP	BP
Densidade d_{20}^{20}	1,0507	1,0532	1,3063	1,3135
Extracto densimétrico (g/l)	131,6	138,1	837,0	873,0
Extracto seco a 100° C (g/l)	95,0	105,2	734,0	747,0
Cinzas (g/l)	18,85	22,12	1,98	3,63
Acidez total (g/l)	27,0	28,6	682,6	678,0
Ácido tartárico (g/l)	12	12	692	671
pH	2,65	2,57	0,21	0,50
SO ₂ livre (g/l)	0,180	0,120	0,060	0,060
SO ₂ total (g/l)	0,260	0,260	0,120	0,120
Polifenóis totais F. D. (g/l)	9,8	17,0	5,0	5,6
Índice de polif. totais (D.O. 280 nm × 10 ²)	45,8	57,3	26,8	34,5
Taninos totais (g/l)	11,4	17,3	3,0	7,0
Antocianas totais (g/l)	3,07	1,44	3,52	1,86
Polifenóis/Antocianas	3,19	11,8	1,42	3,01
Taninos/Antocianas	3,71	12,01	0,85	3,76
Unidades de cor vermelha	308	152	336	210
Poder corante $E_{1\text{cm}}^{1\%}$	4,76	3,00	5,13	3,88
D.O. pH 1,5/D.O. pH 3,2	2,66	2,07	2,06	1,80
Fe (mg/l)	55	35	15	60
Cu (mg/l)	2	2	1	1
Na (meq/l)	25,0	25,0	4,5	9,5
K (meq/l)	152	188	18	22

Pela análise dos resultados dos Quadros III e IV observa-se ainda que a purificação por adsorção-desorção sobre talco original, qualquer que seja a natureza dos extractos iniciais, concentrados com maior pureza, maior percentagem de formas monómeras e maior poder corante resultante duma adsorção selectiva de determinadas classes de compostos fenólicos (as antocianas monómeras), as mais importantes no produto final que se pretende obter.

Nos concentrados obtidos por purificação por adsorção-desorção apenas há a referir a elevada acidez tartárica que resulta da natureza do eluente escolhido, e que se traduz também por valores muito elevados de extracto seco e pH muito baixos.

QUADRO IV

Percentagens das diferentes formas constituintes da matéria corante dos concentrados antociânicos

Pourcentages des différentes formes constituantes de la matière colorante des concentrés anthocyaniques

	% Antocianas monómeras	% Polímeros vermelhos	% Polímeros castanhos
A	75,5	15,6	8,9
B	59,2	20,0	20,8
AP	88,2	7,0	4,8
BP	73,1	10,9	16,0

No entanto, este problema poderá ser solucionado quer por neutralização do ácido tartárico excedentário quer por recurso a um eluente menos ácido no processo de purificação.

A purificação por adsorção vem, para além de seleccionar as antocianas relativamente aos outros polifenóis, eliminar grande número de constituintes do extracto inicial não fenólicos, como se verifica pela análise dos valores dos catiões metálicos e das cinzas apresentados no Quadro III.

Verifica-se, pela análise do Quadro IV, que os concentrados provenientes dos extractos obtidos com solução sulfurosa, tendo ou não sofrido purificação (AP e A) apresentam uma percentagem de polímeros castanhos nitidamente inferior à de polímeros vermelhos, o que não se verifica nos concentrados provenientes dos extractos obtidos com água a 70° C (BP e B).

CONCLUSÕES

O talco Luzenac ADSO1, de entre os diversos talcos estudados, apresentou nitidamente uma maior capacidade de adsorção e uma também maior selectividade no que se refere às antocianas, sendo o talco Comital TA o que apresenta estas características menos acentuadas.

Verificou-se uma razão «peso de talco (g)/volume de extracto (l)» óptima para um valor próximo de 80, para extractos de bagaço de castas tintas não tintureiras.

A caracterização dos concentrados de matéria corante, provenientes dos dois processos de extracção utilizados e obtidos com e sem purificação por adsorção-desorção sobre talco, mostra claramente ser o concentrado resultante da extracção com solução sulfurosa e submetido ao processo de purificação o que apresenta maior pureza, com uma percentagem de formas polimerizadas de apenas 11,8%; a caracterização desses concentrados indica menores problemas de estabilidade no concentrado atrás referido.

RÉSUMÉ

**La matière colorante des sous-produits de la vinification.
II — Purification par adsorption-désorption avec
du talc. Concentration**

Les auteurs ont effectué l'étude comparative de différents talcs employés dans la purification par adsorption-désorption d'extraits de matière colorante, provenant de marcs de raisin.

On a effectué la caractérisation des concentrés anthocyaniques obtenus, avec et sans purification.

SUMMARY

**Anthocyanin recovery from wine pomace.
II — Purification by adsorption-desorption with talc.
Concentration**

The authors have studied several talcs used on the purification of colored wine pomace extracts by adsorption-desorption. It has been also studied the best rate «talc weight/solution volume».

It has been also achieved the characterization of the anthocyanin concentrated, with and without purification.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bernou, J., M. Bourzeix, M. Touzel, P. Briel de Pontbriand e N. Hérédia
1976 Nouveau procédé d'extraction des anthocyanes des vins destinés à la distillation, des piquettes, des extraits de marcs et d'autres extraits végétaux. *Ann. Fals. Exp. Chim.*, **69** (738): 155-163.
- Bourzeix, M.
1980 La matière colorante du raisin: son extraction en vue d'utilisations dans diverses industries. Compte-rendu des Journées Internationales d'Étude du Groupe Polyphénols. *Bulletin de Liaison du Groupe Polyphénols*, **9**: 367-394.

- Bourzeix, M. e N. Hérédia
1978 Définition de l'unité-couleur rouge et mesure du nombre d'unités-couleur rouge des solutions concentrés et poudres de pigments anthocyaniques. *Ann. Fals. Exp. Chim.* **71** (764): 159-162.
- Bourzeix, M., N. Hérédia, M. I. Estrella, J. L. Puech e K. Fartsov
1980 Estimation quantitative de la matière colorante rouge des moûts, des moûts concentrés et des vins. Compte-rendu de l'Assemblée Générale du Groupe Polyphenols. *Bulletin de Liaison*, **9**: 131-142.
- Calvi, J. P. e F. J. Francis
1978 Stability of concord grapes (*V. labrusca*) anthocyanins. *J. Food Sci.* **43**: 1448.
- Chiriboga, C. D. e F. J. Francis
1970 An anthocyanin recovery system from Cranberry pomace. *J. Americ. Soc. Hort. Sci.* **95** (2): 233-236.
- Masquelier, J., G. Vitte e M. Ortega
1959 Dosage colorimétrique des leucoanthocyanes dans les vins rouges. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, **98**: 145-148.
- Metivier, R. P., F. J. Francis e F. M. Clydesdale
1980 Solvent extraction of anthocyanins from wine pomace. *J. Food Sci.* **45** (4): 1090-1100.
- Mourgues, J.
1978 Méthodes contemporaines pour l'exploitation des sous-produits du vin en France. *Conférence à la réunion internationale concernant la transformation complexe des sous-produits de l'élaboration du vin* (10-11 Mai), Sofia.
- Mourgues, J. e J. Raynal
1977 Modifications des matières colorantes et de quelques autres constituants des piquettes de marc, des vins rouges et des lies au cours de la distillation. *Ind. Alim. Agric.* **94** (3): 273-276.
- Philip, T.
1974 An anthocyanin recovery system from grape wastes. *J. Food Sci.* **39** (4): 859.
- Ribéreau-Gayon, P.
1968 *Les Composés phénoliques des végétaux*, Dunod, Paris.
1970 Le dosage des composés phénoliques totaux dans les vins rouges. *Chim. Anal* **52** (6): 627-631.
- Ribéreau-Gayon, P. e E. Stonestreet
1965 Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. *Bull. Soc. Chim.* **9**: 2649-2652.
- Salgues, M.
1980 La matière colorante du raisin. Son extraction, sa purification en vue de son utilisation dans diverses industries. (Exposé présenté au XVI^e Congrès de l'OIIV, Stuttgart, 21-27 Mai). *Bull. O. I. V.* **53** (590): 286-301.
- Saquet-Barel, H.
1978 Récupération des anthocyanes des sous-produits de la vinification par adsorption. Mise en place d'une unité de production semi-

- industrielle. *Thèse Ingénieur Docteur*, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier.
- Singleton, V. L. e J. A. Rossi
1965 Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.* **16** (3): 144-158.
- Spranger-Garcia, M. I.
1981 Composição antociânica das uvas de algumas das principais castas da região do Oeste. Evolução dos compostos antociânicos ao longo da maturação. *Série Relatório de Actividades*, 4, INIA, Lisboa.
- Spranger-Garcia, M. I. e A. S. Curvelo Garcia
1980 Extracção da matéria corante de subprodutos vînicos. (Comunicação 11 P 23 apresentada ao 3.º Encontro Anual de Química, 9-12 Abril). *Resumos das Lições Plenárias e das Comunicações*, Universidade de Coimbra.
- 1982a A matéria corante de subprodutos vînicos. I. Processo de extracção. *Ciência Téc. Vitiv.* **1** (1): 47-53.
- 1982b La matière colorante des marcs de raisin: extraction et purification. Stabilité. Compte-rendu des Journées Internationales d'Etude du Groupe Polyphénols. *Bulletin de Liaison du Groupe Polyphenols*, **11**: 583-590.
- Sudraud, P.
1958 Interprétation des courbes d'absorption des vins rouges. *Ann. Technol. Agric.* **7** (2): 203-208.

