

A MATÉRIA CORANTE DE SUBPRODUTOS VÍNICOS I — PROCESSO DE EXTRACÇÃO

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 um estudo comparativo de dois processos de extracção da matéria corante de bagaços vínicos (lexiviação com solução sulfurosa a 2 g/l e com água a 70° C). Foi ainda estudada a riqueza antociânica de bagaços provenientes de algumas castas tintas e tintureiras da região do Oeste, bem como a influência da ensilagem do bagaço na composição dos extractos obtidos.

INTRODUÇÃO

A utilização de pigmentos antociânicos na coloração de produtos alimentares e farmacêuticos em substituição de certos corantes de síntese, em particular de derivados diazóicos, cuja toxicidade tem levado à sua interdição em diversos países, tem motivado nos últimos anos o desenvolvimento de grande número de pesquisas no domínio dos corantes naturais dos produtos vegetais.

Um dos primeiros problemas que se põe é o da disponibilidade comercial das antocianinas, o seu custo e a sua pureza. Embora a concentração em antocianinas nos tecidos vegetais mais coloridos seja baixa, o que dificulta a obtenção de antocianinas puras a um custo razoável, estes pigmentos encontram-se quer em numerosas flores e frutos quer nos subprodutos de transformação desses frutos. Destes, salienta-se os subprodutos da vinificação em tinto que constituem, para os países vitivinícolas, uma das

principais matérias-primas para extracção de corantes naturais, não só pela sua disponibilidade em quantidades apreciáveis como pelo seu teor em antocianinas. Por outro lado, como refere Mourgues (1978), a produção de antocianinas a partir de subprodutos da vinificação, além de permitir a recuperação dum produto valorizável, contribui duma forma positiva para a redução da carga poluente dos efluentes das destilarias.

A riqueza dos bagaços em antocianinas é muito variável (de 1 a 10 g de antocianinas, por vezes mais, por kg de bagaço fresco), a qual depende não só da casta como das características do ano, data da vindima e do processo de vinificação (Bourzeix, 1980).

Industrialmente, a extracção das antocianinas do bagaço é em geral efectuada por lexiviação deste com uma solução aquosa de anidrido sulfuroso ou com água a 60-70° C, a que se segue um processo de concentração ou de purificação-concentração (por recurso a adsorventes selectivos).

Assim, e dado o interesse de que se reveste a obtenção de corantes naturais no nosso país, propusemo-nos estudar toda a problemática da extracção da matéria corante de subprodutos vínicos, sendo esta primeira parte do trabalho dedicada ao estudo comparativo de dois processos de extracção, bem como ao estudo da riqueza antociânica de bagaços provenientes de algumas castas tintas e tintureiras da região do Oeste. Pretendeu-se ainda estudar a influência da ensilagem do bagaço na composição dos extractos obtidos.

MATERIAL E MÉTODOS

Este estudo foi efectuada, na vindima de 1978, com bagaços obtidos após vinificação por curtimenta completa de 60 kg de uva, não desengaçada, de diferentes castas da região do Oeste (João Santarém, Tinta Miúda, Alicante Tinto e Benfica); paralelamente foi estudado um bagaço da Adega Cooperativa de Dois Portos (obtido por vinificação clássica, com desengace prévio, dum lote de castas da região). A extracção da matéria corante foi efectuada com solução sulfurosa, sendo os ensaios realizados com bagaço fresco e ensilado durante 3 meses.

Na vindima de 1979, foram repetidos os ensaios com bagaços frescos provenientes da Adega Cooperativa de Dois Portos e

da vinificação de 60 kg de uva das castas João Santarém e Alicante Tinto, tendo sido estudados comparativamente os processos de extracção com solução sulfurosa e com água quente (60-70° C).

Na vindima de 1980, foram novamente repetidos os ensaios, mas apenas com bagaços (frescos e ensilados) provenientes da Adega Cooperativa de Dois Portos, utilizando-se os dois processos de extracção referidos anteriormente.

A extracção das antocianas do bagaço foi realizada com solução sulfurosa a 2 g/l de acordo com a técnica de extracção proposta por Bernou *et al.* (1976) por maceração do bagaço durante 24 h (duas primeiras horas com agitação) e com água a 70° C (Bourzeix, 1980) com um tempo de contacto de 1 h com agitação intermitente.

Após extracção da matéria corante do bagaço com solução sulfurosa, procedeu-se a uma acidificação do meio com HCl conc. na razão de 24 ml/l, para descombinação das antocianas para posterior operação de purificação (sendo as determinações analíticas efectuadas após acidificação, nas amostras de 1978 e 1979).

A quantidade de bagaço utilizado para cada um dos ensaios foi de 1,5 kg, sendo a relação «peso de bagaço/volume de solvente» de 1 kg/4 l (relação óptima segundo os ensaios previamente realizados). Após maceração, os bagaços foram submetidos a uma prensagem não muito prolongada com uma prensa manual «RIEGER-WERK» (após arrefecimento no caso do extracto a 70° C), sendo as soluções clarificadas por centrifugação e filtração sobre filtro de fibra de vidro Whatman AG/F sob vazio (após tratamento pelo frio a 8° C durante 48 h no caso do extracto obtido a 70° C).

A ensilagem dos bagaços foi efectuada em balões de 3 l (2,5 kg de bagaço), adaptados com válvula de água, tendo o bagaço sido bem calcado para eliminação de ar cobrindo-se a sua superfície com metabissulfito de sódio.

Métodos de análise

Antocianas totais — método de Ribéreau-Gayon e Stonestreet (1965), utilizando a descoloração das antocianas pelo bissulfito de sódio.

Taninos totais — método de Masquelier *et al.* (1959).

Polifenóis totais — método de Folin-Denis, segundo Singleton e Rossi (1965).

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

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).

Ácido tartárico — método colorimétrico segundo Rebelein (Lipka e Tanner, 1974).

pH — potenciometria.

Extracto seco total — método indirecto (densimetria).

Açúcares redutores — determinação gravimétrica da quantidade de óxido cuproso precipitado por um excesso de licor cupro-alcálico, com uma prévia defecação da amostra com acetato neutro de chumbo.

Anidrido sulfuroso (total e livre) — titulação iodométrica, segundo Ripper.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No Quadro I refere-se as determinações analíticas efectuadas nas diversas soluções de extracção.

Quanto à conservação do bagaço, verifica-se uma apreciável diminuição da quantidade de antocianas e de outros polifenóis extraídos, parecendo este facto não ser devido apenas a uma degradação das antocianas, mas fundamentalmente a problemas de ordem fisiológica que diminuem a capacidade de difusão das antocianas na solução de extracção. Embora o bagaço tenha sido conservado sob atmosfera redutora, observa-se, durante um período de ensilagem de apenas 8 dias, uma quebra de 30 % do teor em antocianas extraídas com a solução sulfurosa a 2 g/l, e de apenas 17 % com água a 70° C; durante um período de ensilagem de 3 meses, a quebra verificada é da ordem dos 90 %

QUADRO I

Determinações analíticas efectuadas nas soluções de extração
Determinations analytiques effectuées sur les piquettes

Bagaço	João Santarém						Alicante Tinto						Benfica						Adega Cooperativa de Dois Portos														
	1978			1979			1978			1979			1978			1979			1978			1979			1980								
	F	E	A	F	B	A	F	E	A	F	B	A	F	E	A	F	B	A	F	E	A	F	B	A	F	B	A	F	B	E'			
Processo extração																																	
Antocianinas totais (mg/l)	354	23	110	75	32,2	56,0	44,5	43,0	90,7	174	1350	930	727	45	397	48,5	23,8	45,0	28,5	44,5	51,0	42,0	37,0	300	151	210	125	125					
Taninos totais (mg/l)	530	200	525	1090	14,53	5,73	43,33	5,06	1,61	830	2540	2875	1430	180	1000	1,50	8,70	17,68	4,09	9,86	2,87	9,74	3,12	9,72	860	1470	655	1215	1215				
Polidifenóis totais (mg/l)	725	230	400	675	9,00	3,38	29,17	4,02	1,15	700	1500	1950	1550	200	680	2,05	10,00	10,27	3,09	9,05	3,00	7,30	2,60	5,60	900	1100	550	700	700				
Folin-Denis	48,5	25,5	27,5	32,2	32,2	56,0	44,5	43,0	90,7	174	1350	930	727	45	397	48,5	23,8	45,0	28,5	44,5	51,0	42,0	37,0	300	151	210	125	125					
Polidifenóis totais (D.O. $\times 10^2$)	1,50	8,70	4,77	14,53	14,53	5,73	43,33	5,06	1,61	830	2540	2875	1430	180	1000	1,50	8,70	17,68	4,09	9,86	2,87	9,74	3,12	9,72	860	1470	655	1215	1215				
Taninos/antocianinas	2,05	10,00	3,64	9,00	9,00	3,38	29,17	4,02	1,15	700	1500	1950	1550	200	680	2,05	10,00	10,27	3,09	9,05	3,00	7,30	2,60	5,60	900	1100	550	700	700				
Polidifenóis/antocianinas	245	223	223			300			485				465		395	245	223	4,44	3,95	9,05	3,00	7,30	2,60	5,60	900	1100	550	700	700				
Malvidina (D.O. $\times 10^2$)	223					300			485				465		395	223			1,71	9,05	3,00	7,30	2,60	5,60	900	1100	550	700	700				
Peanidina (D.O. $\times 10^2$)	60					188			1658				1699		315	60			2,52	9,86	2,87	9,74	3,12	9,72	860	1470	655	1215	1215				
Petunidina (D.O. $\times 10^2$)	32					77			102				107		72	32			1,71	9,05	3,00	7,30	2,60	5,60	900	1100	550	700	700				
Cianidina (D.O. $\times 10^2$)	52					185			183				223		167	52			1,71	9,05	3,00	7,30	2,60	5,60	900	1100	550	700	700				
Delfinidina (D.O. $\times 10^2$)						62			68				85		95				1,71	9,05	3,00	7,30	2,60	5,60	900	1100	550	700	700				
Acido tartárico (g/l)			6,3	5,6							8,1	7,9																					
pH			1,37	3,60							1,37	3,49																					
Ext. seco densim. (%)																																	
Açúcares redutores (g/l)																																	

F — Bagaço fresco. *Marc frais.*
E — Bagaço ensilado (3 meses). *Marc ensilé (3 mois).*
E' — Bagaço ensilado (8 dias). *Marc ensilé (8 jours).*
A — Extração com solução sulfurosa. *Extraction avec solution sulfureuse.*
B — Extração com água a 70° C. *Extraction avec de l'eau chaude (70° C).*

no caso dos extractos de solução sulfurosa, valor este bastante superior à percentagem de quebra de outros polifenóis extraídos, o que é perfeitamente notório pela análise dos valores expressos no Quadro I para as relações TAN/ANT e POLIF/ANT.

Verifica-se uma nítida diferença de composição das soluções antociânicas obtidas pelos dois processos de extracção ensaiados, evidenciando-se a melhor qualidade dos extractos obtidos pelo processo de extracção com solução sulfurosa, não só pelo teor mais elevado em antocianinas mas também por as relações POLIF/ANT e TAN/ANT apresentarem valores mais baixos, o que aponta para menores problemas de estabilidade de cor ao longo do tempo.

Quanto à composição antociânica dos extractos observa-se, pela análise cromatográfica realizada (Ribéreau-Gayon, 1968), a presença de diversas formas heterosídicas e aciladas, sendo predominantes o monoglucósido-3-malvidina e o monoglucósido-3-peonidina, aparecendo ainda o monoglucósido-3-petunidina e o monoglucósido-3-delfinidina nos extractos de solução sulfurosa, os quais estão ausentes ou presentes sob a forma de vestígios nos extractos de água a 70° C.

A análise quantitativa foi efectuada por colorimetria das formas agluconas obtidas após hidrólise ácida dos extractos, e previamente separados por cromatografia em camada fina (Spranger-Garcia, 1981). Verificou-se uma predominância da malvidina e da peonidina, em especial nos extractos de bagaço das castas tintureiras, sendo a malvidina a mais importante nos extractos de bagaço de castas tintas e no da Adega Cooperativa de Dois Portos e a peonidina nos das castas tintureiras (onde os valores encontrados são extraordinariamente superiores aos da malvidina); relativamente às restantes antocianidinas, a cianidina apresenta-se como a mais importante em todos os extractos de bagaço, com excepção do da casta Santarém, podendo este facto ser explicável pelo relativamente baixo valor de leucoantocianinas deste extracto, uma vez que a cianidina, não existindo na forma glucosídica deverá ser originada pela transformação da leucocianidina em cianidina após o aquecimento em meio ácido, conforme é referido por diversos autores.

Os valores apresentados no Quadro I, relativos à concentração em ácido tartárico das soluções antociânicas obtidas pelos dois processos de extracção são equivalentes, variando entre

14,4 e 32,4 g de ácido tartárico extraído por kg de bagaço tratado, embora seja de referir que parte do ácido tartárico extraído do bagaço, por tratamento a quente, foi eliminado sob a forma de bitartarato por acção do frio (48 h a 8° C), antes da realização da análise; a recuperação dos tartaratos deverá ser encarada a par da dos corantes antociânicos e do álcool, numa instalação de aproveitamento de subprodutos vînicos.

CONCLUSÕES

Os extractos antociânicos obtidos por tratamento do bagaço com solução sulfurosa apresentam uma melhor qualidade, não só pelos seus mais elevados teores em antocianas como pelas suas mais elevadas percentagens de antocianas relativamente ao conjunto dos polifenóis.

A influência da ensilagem do bagaço traduz-se por uma elevada quebra da quantidade de antocianas extraídas, provavelmente devida a uma menor capacidade de difusão das antocianas na solução de extracção motivada por problemas de ordem fisiológica.

Observou-se uma predominância do monoglucósido-3-malvidina e do monoglucósido-3-peonidina, em especial nos bagaços de castas tintureiras, sendo o primeiro o mais importante nos das castas tintas e o segundo nos das castas tintureiras.

RÉSUMÉ

La matière colorante des sous-produits de la vinification I — Procédés d'extraction

Les auteurs ont effectué une étude comparative de deux procédés d'extraction de la matière colorante de marcs de raisin (diffusion avec une solution d'anhydride sulfureux à 2 g/l et avec de l'eau chaude-70° C). On a étudié aussi la composition anthocyannique des marcs provenant de quelques cépages rouges et teinturiers de la région Ouest du Portugal, et aussi l'influence de l'ensilage du marc dans la composition des extraits obtenus.

SUMMARY

Anthocyanin recovery from wine pomace
I — Extraction systems

The authors have studied two anthocyanin recovery systems from wine pomace (with a sulfurous solution 2g/l and hot water at 70° C).

It has been also studied the anthocyanin composition from the wine pomace of different red and teinturier varieties from the region west Portugal, and also the ensilage effect in the composition of the colored extracts.

BIBLIOGRAFIA

- Bernou, J., M. Bourzeix, M. Touzel, P. Breil Pontbriand e N. Heredia
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): 153-163.
- Bourzeix, M.
1980 La matière colorante du raisin: Son extraction en vue d'utilisations dans diverses industries. *Compte Rendu de l'Assemblée Générale du Groupe Polyphenols*, **9**: 367-394.
- Lipka, Z. e H. Tanner
1974 Une nouvelle méthode de dosage rapide de l'acide tartrique dans les moûts, les vins et autres boissons (selon Rebelein). *Rev. Suisse Vit. Arb. Hort.*, **VI** (1): 5-10.
- Masquelier, J., G. Vitte e M. Ortega
1959 Dosage colorimétrique des leucoanthocyanes dans les vins rouges. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, **98**: 145-148.
- 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.
- Mourgues, J.
1978 Méthodes contemporaines pour l'exploitation des sous-produits de l'élaboration 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.
- Ribéreau-Gayon, P. e E. Stonestreet
1965 Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. *Bull. Soc. Chim. France*, **9**: 2649-2652.
- Ribéreau-Gayon, P.
1968 *Les Composés Phénoliques des végétaux*, Dunod, Paris.
- 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.

