

**CORANTES NATURAIS PARA ALIMENTOS: ANTOCIANINAS
DE CASCAS DE UVAS**

COLORANTES NATURAIS PARA ALIMENTOS: ANTOCIANINAS DE CASCAS DE UVAS

E R R A T A

pág.	parágrafo	linha	onde se lê	leia-se
3	2	1	SULAVAN	SUVALAN
8	3	1	amarela	alaranjada
8	3	2	devidas	devido
9	3	6	cascas	castas
9	5	4	utlização	utilização
9	2	4	1969	1979
10	3	2	casas	cascas
10	3	8	Thomas	Philip
17	Tabela 5	última col.	cor nas 2 primeiras...	concentração de cor nas 2 primeiras
20	6	4	12 mg%	12 mg/100g de cascas
21	3	4	idem	idem
21	5	3	230 mg%	230 mg/100g de concentrado
22	2	4	com a finalidade e selecionar	com a finalidade de selecionar
24	Tabela 7	1ª coluna	promoção	proporção
25	5	1	contém 230 mg% de antocianinas	contém 230 mg de antocianinas por 100g de concentrado
29	2	1	THOMAS, P.	PHILIP, T.

BOLETIM DE PESQUISA Nº 11



**CORANTES NATURAIS PARA ALIMENTOS: ANTOCIANINAS
DE CASCAS DE UVAS**

Ismênia Salignac de Souza Guimarães
Eng^o.Quim., PhD., EMBRAPA-CTAA

Maria da Piedade Monteiro de Carvalho
Ci.Dom., Bs., EMBRAPA-CTAA

Esdras Sundfeld
Eng^o.Alim., Bs., EMBRAPA-CTAA

Thomas Philip
Consultor IICA – EMBRAPA-CTAA



Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA

Vinculada ao Ministério da Agricultura

Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos – CTAA

Rio de Janeiro, RJ.

Exemplares desta publicação podem ser solicitados ao
CTAA

Av. das Américas, 29.501 — Guaratiba

End. Teleg.: EMBRAPATEC

Telef.: (021) 310-1337 310-1353

Telex: (021) 33267-EBPA-BR

23000 - Rio de Janeiro - RJ

Tiragem: 1.000 exemplares

Comitê de Publicações

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos, Rio de Janeiro, RJ.

Corantes naturais para alimentos: antocianinas de cascas de uvas, por Ismênia Salignac de Souza Guimarães e outros. Rio de Janeiro, 1984.

29p. ilustr. (EMBRAPA-CTAA. Boletim de Pesquisa, 11)

Colaboração de: Ismênia Salignac de Souza Guimarães, Maria da Piedade Monteiro de Carvalho, Esdras Sundfeld e Thomas Philip.

1. Cascas de Uvas-Corante. 2. Corantes naturais-Alimentos. 3. Antocianinas-Extração-Processo Industrial. I. Carvalho, Maria da Piedade Monteiro de, colab. II. Sundfeld, Esdras, colab. III. Philip, Thomas, colab. IV. Título. V. Série.

CDD 664.804.8

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Dr. João Giugliani Filho, Chefe da UEPAE de Bento Gonçalves, EMBRAPA, pelas matérias-primas usadas nos testes de laboratório e por ter proporcionado condições para a execução do trabalho a nível de planta piloto nas instalações daquela unidade de pesquisa.

Nosso agradecimento ao Dr. Aido Nardi, gerente geral da SULAVAN Cia. de Produtos de Frutas, pelo fornecimento da matéria-prima usada na experiência em planta piloto e pelo uso do concentrador daquela empresa.

À Dra. Virginia Maria Ganns Chaves, pesquisadora do CTAA, somos gratos pela análise microbiológica do concentrado de antocianinas.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	8
MATERIAL E MÉTODO	12
RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
CONCLUSÃO	25
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27

CORANTES NATURAIS PARA ALIMENTOS : ANTOCIANINAS DE CASCAS DE UVAS

RESUMO – Foram estudados processos de extração de antocianinas de resíduos do processamento de uvas para obtenção de suco. Esses resíduos que normalmente são usados para ração animal ou para fertilizantes, poderiam ser utilizados como fonte de corante vermelho para alimentos. Os métodos de extração usados foram imersão e percolação com etanol-ácido clorídrico e água dióxido de enxofre. Água contendo 1200 ppm de dióxido de enxofre e etanol com 0,1% de ácido clorídrico extraíram respectivamente 27,52 e 74,34% das antocianinas extraídas pelo método padrão que emprega metanol contendo 1% de ácido clorídrico. Todos os processos foram realizados à temperatura ambiente com o mínimo de solvente para garantir um processo economicamente viável. As melhores condições foram usadas em escala semi-industrial e o extrato foi concentrado a 65° Brix apresentando um teor de antocianinas de 230 mg %. O concentrado foi isento de leveduras e fungos.

Termos para indexação: Corantes naturais – alimentos, Antocianinas – concentrado, Antocianinas – processos de extração, Corante natural vermelho, Cascas de uvas – corante, Antocianinas – extração – processo industrial.

NATURAL COLOR FOR FOOD : ANTHOCYANINS FROM GRAPES WASTES

ABSTRACT – Methods of extractions of anthocyanins from grape wastes of grape juice production were studied. These residues normally used for animal feed or as fertilizers, could be utilized as a source of red colorant for food. The extraction methods used were immersion and percolation with ethanol-hydrochloric acid and water-sulphur dioxide. Water containing 1200 ppm sulphur dioxide and ethanol containing 0,1% hydrochloric acid extracted 27,52% and 74,34% of anthocyanins extracted by standard method, methanol containing 1% hydrochloric acid.

All the extractions were done at room temperature (25° C approximately) using the least amount of solvent possible in order to obtain an economic with viability of application. The best conditions of extraction were used in pilot plant and the product was concentrated to 65° Brix with an anthocyanin concentration of 230 mg %. The concentrate was free of yeast and mold.

Key words: Natural color – food, Anthocyanins – concentrate, Anthocyanins – extraction process, Natural red color, Grape skins – colorant, Anthocyanins – extraction – industrial process.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas tem-se observado restrições cada vez maiores quanto ao uso de corantes artificiais como aditivo em alimentos, uma vez que alguns possuem em sua estrutura ligações azo às quais estão sendo atribuídos efeitos cancerígenos e alérgicos e outros contendo átomos de iodo estão sob suspeita pelo elevado número de doenças da tiróide surgidos recentemente.

Como a maioria dos corantes sintéticos é responsável pela produção de cores na região vermelha do espectro, tem havido certas dificuldades para a retirada desses pigmentos da lista de corantes permitidos para a indústria de alimentos.

As cores amarela, vermelha e azul encontradas no reino vegetal são predominantes devidas à presença de antocianinas. Portanto, essas substâncias serão a escolha óbvia a serem empregadas como corantes naturais para alimentos na faixa citada acima.

Antocianinas são constituintes importantes de uvas tintas e são responsáveis pela coloração vermelha de sucos de uvas e de vinhos.

O número e o tipo de antocianinas tem influência na coloração e na intensidade do pigmento (Francis 1977).

Dependendo da espécie do gênero *Vitis*, o número de antocianinas presentes nas uvas varia de 5 a 21 (Francis 1977).

Muitos trabalhos têm sido publicados sobre a identificação de antocianinas de várias espécies de uvas (Ribéreau-Gayon & Ribéreau-Gayon 1958, Akiyoshi et al 1963; Liao & Luh 1970; Jackson et al 1978; Somers & Evans et al 1969; Ribéreau-Gayon 1982 e Philip 1974).

O conhecimento da composição das antocianinas é importante para o desenvolvimento de variedades de uvas de valor comercial, para a fabricação de sucos e de vinhos. A aplicação desses conhecimentos tem mostrado conseqüências econômicas importantes na regulamentação para a comercialização de vinhos, impedindo sua adulteração e permitindo uma diferenciação entre vinhos fabricados de diferentes cascas de uvas.

Antocianinas juntamente com os taninos, todos com estrutura fenólica, presentes nas uvas conferem qualidades organolépticas especiais aos vinhos tintos.

As cascas de uvas, sub-produto da indústria de processamento de uvas para o fabrico de vinho e suco de uva, tem despertado interesse nos últimos anos para o aproveitamento na preparação comercial de antocianinas, por ser matéria-prima de baixo custo. Além disso, o interesse na utilização desse resíduo é devido à grande produção de uvas vermelhas. A produção de uvas vermelhas e brancas representa 1/4 da produção mundial de frutas (Paladimis & Markakis 1975).

As antocianinas como os taninos são mais facilmente extraídos dos tecidos vegetais, mas têm maior sensibilidade às oxidações.

Durante a extração, certos fatores como tempo de maceração, maior contato entre o líquido de extração e o bagaço ou tratamentos que causam destruição das células da epiderme das cascas (SO_2 , álcool e temperatura) favorecem um aumento no teor de pigmentos.

Por outro lado, um período de maceração excessivamente longo e temperaturas elevadas (acima de 45°C) causarão um decréscimo na concentração de antocianinas devido à adsorção dessas substâncias no resí-

duo e também aos produtos da degradação e condensação com os taninos (Ribéreau-Gayon 1982).

A maior perda entretanto, é devido à grande instabilidade de produtos fortemente coloridos formados pela associação entre antocianinas ou entre antocianinas e flavonóides que são destruídos pela presença de álcool residual do processo de fermentação. Podem ainda ser dissociados pelo calor, causando rompimento das pontes de hidrogênio formadas durante a associação (Somers & Evans 1979).

A mais antiga preparação comercial de antocianinas é a chamada enocianina, extrato obtido de cascas de uvas vermelhas e comercializada na Itália desde 1879. Esse produto era usado para intensificar a cor dos vinhos mas nos últimos anos essa prática foi proibida e atualmente é usado para colorir alimentos em geral.

Nos processos de extração das antocianinas de uvas, as matérias-primas usadas variam. Alguns fazem uso de uvas inteiras, outros das cascas fermentadas, outros empregam cascas resultantes da extração de sucos, outros utilizam ainda cascas secas. Os solventes de extração também apresentam variações, tais como: água quente, água contendo dióxido de enxofre, água acidificada com ácidos clorídricos ou tartárico, etanol e metanol contendo ácido clorídrico (Valuiko et al 1964; Andreev 1965; Rússia 1963; França 1965 b; Thomas 1974 e Ribéreau-Gayon 1982).

As temperaturas de extração variam desde 25° a 95°C e os tempos de extração variam de 3 minutos a 24 horas (Andreev 1965; Amerine & Mattei 1940; Valuiko et al 1964; Japão 1974 e Deibner 1966).

Os métodos de purificação também variam de acordo com a finalidade a que se destina o produto, ou seja: tratamento do extrato com resinas trocadoras de ions (França 1965a); adição de cloreto de cálcio ao extrato neutro, seguida de precipitação, separação e secagem (Rússia 1963); elevação do pH com carbonato de cálcio, hidróxido de sódio ou hidróxido de cálcio, até formação de cor azul, centrifugação, secagem (França 1965b); o tratamento com agar seguido de filtração em terra diatomácea, filtração por membrana e precipitação das impurezas, fornece corante estável para uso em bebidas (Alemanha Ocidental 1977); purificação

através de ultra-filtração combinado com resinas trocadoras de ions resulta em um pigmento não higroscópico (Japão 1974 e Lin & Hilton 1980) e concentrado de antocianinas isento de açúcares (Beschta & Toma 1979).

O produto final concentrado de antocianinas, pode ser obtido sob a forma líquida ou em pó.

Produtos mais estáveis podem ser obtidos por "spray dryer" ou por "freeze dryer", este último usado em preparações secas de bebidas que serão hidratadas antes de serem consumidas (Main et al 1978 e Clydesdale et al 1978).

No presente trabalho procurou-se empregar condições brandas de extração como temperatura ambiente, baixa concentração de dióxido de enxofre e mínimo de solvente de extração para se obter o máximo de rendimento em corante em um processo economicamente viável.

O Brasil produz grande quantidade de uvas tintas, tanto para a fabricação de vinho como para o preparo de sucos. A Tabela 1 mostra a produção de uvas do Estado do Rio Grande do Sul a partir de 1980 (Giugliani Filho 1983)¹.

TABELA 1. Produção de uvas vinificadas, em toneladas – 1979/82

Discriminação	1979	1980	1981	1982
Uvas viníferas tintas	25.806	17.370	27.976	31.912
Uvas americanas e híbridas tintas	302.457	197.016	291.340	341.083
Uva Isabel	195.149	129.237	191.757	237.185
Uva Concord	9.017	5.641	10.751	11.471

OBS.: As variedades Isabel e Concord são utilizadas para suco e vinho.

¹ GIUGLIANI FILHO, J. Comunicação Pessoal. Bento Gonçalves, 1983.

O resíduo da industrialização de suco de uvas por conter elevado teor de antocianinas se presta para o preparo de corantes naturais para alimentos. As instalações utilizadas para a extração do corante são as mesmas usadas para o processamento de uvas para produção de vinhos e sucos.

MATERIAL E MÉTODOS

A matéria-prima utilizada foi resíduo da industrialização de sucos de uva ISABEL (*Vitis labrusca*), constituída de cascas, sementes e hastes.

Nos testes de laboratório, trabalhou-se com o resíduo do processamento de sucos da UEPAE de Bento Gonçalves, EMBRAPA. Estes ensaios tiveram como objetivo estudar a variação do teor de antocianinas em diferentes condições de extração para adaptação das melhores condições à escala semi-industrial.

As cascas de uvas foram extraídas pelos processos de imersão e imersão percolação combinados com os seguintes solventes:

- (a) Água contendo dióxido de enxofre (1000 a 1500 ppm) usando-se metabissulfito de sódio para produzir SO_2 "in situ" e fora do extrato para ser borbulhado no mesmo.
- (b) Etanol acidificado com ácido clorídrico nas concentrações: 0,025; 0,05; 0,1; 0,5 e 1,0% (v/v).
- (c) Metanol contendo 1% de ácido clorídrico concentrado ($d = 1,18$) (v/v).

Nos processos em que se utilizou dióxido de enxofre, a extração foi feita por imersão e observou-se a variação do teor de corante no extrato em função da variação de SO_2 (1000 a 1500 ppm), do volume do solvente e do tempo de extração (Tabelas 2 e 3).

TABELA 2. Extração de antocianinas de cascas de uva Isabel. Processo de imersão em água contendo SO_2 , variando a concentração de SO_2 a tempo de extração.

Amostra (g)	Volume de Solvente (ml)	Concentração de SO_2 (ppm)	Tempo em relação a concentração de cor		
			4h (mg/100g)	8h (mg/100g)	16h (mg/100g)
10	30	1000	25,00	20,25	23,33
10	30	1200	25,50	22,25	23,30
10	30	1500	30,50	25,00	27,70

TABELA 3. Extração de antocianinas de cascas de uva Isabel. Processo de imersão em água contendo 1200 ppm de SO_2 , variando o volume de solvente.

Amostra (g)	Tempo de extração (h)	Volume de Solvente (ml)	Concentração de cor (mg/100g)
10	16	10	21,61
10	16	15	21,66
10	16	20	21,66
5	16	500	27,70

O procedimento geral usado nesse caso, para liberação do corante após extração foi o de prensagem do material em pano de algodão rústico, filtração, ajuste do pH em torno de 3,0 com solução de ácido clorídrico 6 N, eliminação do SO_2 em evaporador rotativo sob vácuo e a temperatura de 40°C , acerto do volume e medida da densidade ótica.

Quando se usou etanol-ácido clorídrico em diferentes concentrações, manteve-se constante o tempo de imersão e variou-se a proporção entre amostra solvente. Os resultados se encontram na Tabela 4.

O procedimento seguido nesse caso foi o seguinte: após a extração, o líquido sobrenadante foi retirado, o resíduo prensado em pano de algodão rústico e o líquido resultante juntado ao sobrenadante foi filtrado, completado o volume e medida a densidade ótica.

No processo de extração por percolação, usou-se coluna de vidro de dimensões 5×30 cm, variou-se a concentração de ácido e manteve-se constante a proporção matéria-prima-solvente. A cada intervalo de duas horas, o líquido era esgotado o novo solvente era colocado na coluna, repetindo-se essa operação três vezes. Em cada fração esgotada foi medida a densidade ótica (Tabela 5).

TABELA 4.

Extração de antocianinas de cascas de uva Isabel. Processo de imersão em Etanol e HCl variando, a concentração de HCl e o volume do solvente.

Amostra (g)	Tempo de imersão (h)	Volume do solvente (ml)	Concentração de HCl no solvente %	Concentração de cor (mg/100g)
10	6	15	0,1	39,44
10	6	30	0,1	60,00
10	6	30	0,5	58,58
10	6	30	1,0	45,45
10	6	60	0,1	62,26
10	6	60	0,5	68,68
10	6	60	1,0	62,26

TABELA 5. Extração de antocianinas de cascas de uva Isabel. Processo percolação em coluna. Solvente: Etanol HC1, variando a concentração de HC1. Renovação de solvente cada 2 h e medida de concentração da cor no extrato.

Amostra	Volume do solvente (ml)	Concentração de HC1 em etanol %	Tempo (h)	Concentração de cor (mg/100g)	Cor nas 2 primeiras extrações (mg/100g)
10	20	0,5	2	32,32	
10	20	0,5	2	26,66	58,98
10	<u>20</u>	0,5	<u>2</u>	<u>13,25</u>	
Total	60		6	72,23	
10	20	0,1	2	37,36	
10	20	0,1	2	20,15	57,51
10	<u>20</u>	0,1	<u>2</u>	<u>9,69</u>	
Total	60		6	67,20	
10	20	0,05	2	36,00	
10	20	0,05	2	15,35	51,35
10	<u>20</u>	0,05	<u>2</u>	<u>6,78</u>	
Total	60		6	58,13	
10	20	0,025	2	38,18	
10	20	0,025	2	20,20	58,38
10	<u>20</u>	0,025	<u>2</u>	<u>6,72</u>	
Total	60		6	65,10	

A extração com metanol foi considerada padrão para efeito de comparação. A relação matéria-prima-solvente foi de 1:50 e o tempo de imersão foi de 15 horas.

As determinações da densidade ótica foram feitas em espectrofotômetro BECKMANN modelo DBG, na faixa de 520nm e os valores de $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ foram 875 para solvente aquoso e 990 para solvente etanólico.

Para a escolha das melhores condições de extração foram feitos três ensaios usando-se 1 kg de cascas de uvas em cada extração, de modo a se poder corrigir possíveis distorções antes de levar o processo para a escala semi-industrial. Em dois experimentos usou-se metabissulfito para gerar o SO_2 "in situ" e em outro o SO_2 foi gerado e borbulhado no meio constituído de água e cascas de uvas. Em todos os ensaios utilizou-se 1 kg de resíduo, água contendo aproximadamente 1200 ppm de SO_2 , relação amostra-solvente (1:1, 1:1,5), imersão durante 15 horas, prensagem, acidificação do extrato com ácido clorídrico até $\text{pH}=3$. Seguiu-se a dessulfurização sob vácuo, à temperatura de 40°C e refrigeração a 25°C . O extrato resultante foi filtrado em terra diatomácea para clarificação (Tabela 6).

TABELA 6. Extração de antocianinas de casca de uva Isabel obtida por imersão em água contendo SO_2 (1200 ppm)

CASCA DE UVA	METABISSULFITO		DIÓXIDO DE ENXOFRE
Relação matéria-prima: solvente	1:1	1:1,5	1:1,5
Volume do extrato em ml	750	1300	1200
Volume após a dessulfurização	600	1000	850
Sólidos solúveis, $^\circ\text{Brix}$	7	5,5	6
Cor mg/100 ml	28	21	20

Observação: Cada experiência foi feita com 1 kg de amostra.

Na experiência a nível de planta piloto a matéria-prima foi da mesma origem contendo apenas cascas e sementes. Além desse material foram usados água contendo metabissulfito (1200 ppm de SO_2), ácido clorídrico concentrado ($d=1,18$), enzima pectínica e terra diatomácea.

Os equipamentos empregados foram: tanque de extração, escorredor, prensa de bagaço, bombas centrífugas, tanques pulmão, dessulfurizador, tanque resfriador, centrífuga clarificadora, filtro de placas e tacho evaporador a vácuo.

As instalações usadas para os testes (Cantina da UEPAE – Bento Gonçalves/EMBRAPA) foram dimensionada para processamento de uvas para produção de suco, vinho, conhaque e champagne. Foi utilizada basicamente a linha para produção de sucos, excetuando-se sua fase inicial de lavagem e desengaçamento.

O fluxograma do processo adotado está representado na Figura 1, em anexo.

A extração foi efetuada em tanque fechado, com escotilha, construído em aço inoxidável, provido de agitador 12 rpm, com fundo cônico inclinado e saída provida de válvula gaveta.

Ao tanque foi admitida água a temperatura ambiente e adicionada uma solução de metabissulfito de sódio, resultando numa concentração final de aproximadamente 1200 ppm de SO_2 na água.

O resíduo (cascas e sementes), foi então admitido através da escotilha, ligou-se o agitador e deixou-se durante um período de 15 horas com agitação constante de 12rpm.

Foi aberta a válvula gaveta do fundo do tanque de extração e o extrato contendo as cascas e sementes descarregado em um escorredor constituído de uma calha inclinada de tela em aço inoxidável, rosca transportadora ascendente e calha coletora de líquido. O extrato foi descarregado na base do escorredor e com a movimentação da rosca, o resíduo foi transportado no sentido ascendente, enquanto o líquido atravessando a tela, foi coletado na calha coletora.

Devido ao agitador do tanque de extração não alcançar a parte cônica do mesmo (fundo) e a pequena bitola da tubulação-válvula de descarga, houve dificuldade em remover do interior do tanque parte do resíduo sólido. Foi necessária então a admissão de água em caráter adicional ao tanque, com mangueira e sob pressão, o que possibilitou o esgotamento quantitativo do resíduo.

O extrato drenado coletado foi bombeado através de bomba centrífuga para um tanque pulmão.

O resíduo da drenagem transportado pela rosca foi descarregado na prensa contínua de bagaço, equipamento usual em linhas de processamento de sucos de uva. O extrato obtido da prensagem foi coletado e descarregado na mesma linha do extrato drenado, sendo bombeados os dois conjuntamente para o tanque elevado. O resíduo de prensagem (casca extraídas e sementes) foi coletado em rosca transportadora e descartado. O extrato apresentou as seguintes características:

SO ₂	700 ppm
Sólidos solúveis	2%
pH	3,5

Ao tanque elevado contendo o extrato foi adicionado lentamente ácido clorídrico concentrado, com agitação manual por pá. Alimentou-se então, por gravidade, o extrato acidificado ao dessulfurizador, obtendo-se ao final um extrato dessulfurizado com as seguintes características:

SO ₂	10 ppm
Sólidos solúveis	2%
pH	3,0
Antocianinas	12 mg %

O extrato dessulfurizado foi bombeado através de bomba centrífuga para um tanque com sistema de refrigeração onde foi resfriado até a temperatura ambiente.

Ao tanque contendo o extrato dessulfurizado foi adicionada enzima p ctica e deixada atuar por duas horas   temperatura ambiente.

Terminado o tratamento enzimático, o extrato foi alimentado por gravidade a uma centrífuga clarificadora contínua. O extrato clarificado foi bombeado para o tanque pulmão e a borra descartada. O extrato clarificado foi então passado através de um filtro de placas de  o inoxidável provido de pr -capa de terra diatomácea. O extrato filtrado apresentou as seguintes características:

SO ₂	10 ppm
Sólidos solúveis	2 %
pH	3,0
Antocianinas	12 mg %

O extrato filtrado foi bombeado para um tanque com sistema de refrigera o e resfriado para armazenamento antes da evapora o. Depois de resfriado, foi acondicionado em tambores e enviado para a SULAVAN Cia. de Produtos de Frutas onde foi concentrado em um tacho evaporador a vácuo com camisa de vapor, em sistema de batelada. Foi obtido um concentrado de antocianinas com as seguintes características :

SO ₂	120 ppm
Sólidos solúveis	65 %
Antocianinas	230 mg %

A análise microbiológica mostrou que o concentrado estava isento de leveduras e de fungos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na escolha do processo a ser usado para a extra o de antocianinas do resíduo do processamento de uvas para produ o de sucos, há necessidade de se considerar vários fatores como temperatura, agente de extra-

ção, tempo de contato entre a matéria-prima e solvente de extração e volume de solvente a ser usado.

A sensibilidade das antocianinas em relação à temperatura é bastante conhecida mas alguns processos descritos na literatura usam temperaturas elevadas além de altas concentrações de dióxido de enxofre ou empregam ainda solventes que tornam os processos dispendiosos.

O objetivo desse trabalho foi a obtenção de um concentrado de antocianinas de cascas de uvas para utilização como aditivo em alimentos por processo economicamente viável. Para isso foram feitos vários ensaios com a finalidade de selecionar as melhores condições de extração.

Nas experiências realizadas em laboratório para verificar a melhor concentração de dióxido de enxofre, embora o maior rendimento observado tenha sido atribuído aos processos onde se utilizou 1500 ppm de SO_2 (4, 8 e 16 horas), decidiu-se pelo uso em planta piloto de 1200 ppm por apresentar menor quantidade de SO_2 residual no extrato e haver maior repetibilidade em relação ao de 1000 ppm (Tabela 2). Quanto ao tempo de extração, observou-se que na relação amostra-solvente 1:3 o equilíbrio foi atingido em quatro horas. Adotou-se, porém, o tempo de 16 horas no ensaio piloto por exclusiva necessidade, já que a extração só poderia ser realizada durante a noite e não haveria disponibilidade dos equipamentos subsequentes da linha de processamento, utilizada antes do término deste período.

Em uma série de ensaios nos quais se variou a proporção entre matéria-prima-solvente de extração, não se observou aumento do rendimento em corante com o aumento do volume de líquido de extração. Selecionou-se portanto, a experiência na qual a proporção amostra-solvente foi de 1:1, por ser mais econômico quanto ao gasto de energia durante a etapa de concentração (Tabela 3).

Extrações por imersão com etanol contendo diferentes concentrações de ácido clorídrico e diferentes proporções entre matéria-prima-solvente,

foram realizadas mantendo-se constante o tempo de contato entre a matéria-prima-líquido de extração em seis horas (Tabela 4). Apesar do melhor rendimento em corantes (68,68 mg/100g de resíduo) corresponder à concentração de 0,5% de HC1, a quantidade de líquido (60 ml) a ser concentrado é duas vezes maior do que quando se usa 0,4% de HC1 (30 ml) e nesse caso, além do rendimento ser próximo do anterior (60,00 mg/100g), a concentração de ácido é baixa.

Experiências de extração por percolação usando-se etanol em diferentes concentrações de ácido clorídrico foram realizadas com o objetivo de se aumentar o rendimento em corantes no mesmo período de extração usado para o processo de imersão (Tabela 5). Verificou-se que a soma das duas primeiras extrações apresentou um rendimento bastante elevado em relação à última (58,98; 57,51; 51,35 e 58,38 mg/100g), independente do grau de acidez do solvente; é claro que a concentração de ácido mais conveniente será a de 0,025% devido à acidez residual no produto concentrado ser menor. Além disso, o tempo de extração, nesse caso, foi reduzido de seis para quatro horas.

As experiências com etanol visaram o preparo de um concentrado isento de SO_2 residual.

O maior rendimento foi obtido pela extração com metanol-ácido clorídrico (1%) e proporção entre matéria-prima-solvente 1:50 (Tabela 7).

TABELA 7. Melhores extrações de antocianinas de cascas de uva Isabel em solventes diferentes, considerando-se a relação amostra: solvente e tempo de extração.

Promoção amostra: solvente	Método de extração	SOLVENTES			Tempo de extração (h)	Concentração de antocianinas (mg/100g)
		Concentração HC1 em:		Concentração de SO ₂ em		
		Etanol	Metanol	água (ppm)		
1:3	imersão	—	—	1200	4	25,50
1:1	imersão	—	—	1200	16	21,66
1:3	imersão	0.1%	—	—	6	60,00
1:6	imersão	0.1%	—	—	6	62,26
1:50	imersão	—	1%	—	15	78,70
1:4	percolação	0.025%	—	—	4	58,38
1:4	percolação	0.5%	—	—	4	58,98
1:4	percolação	0.1%	—	—	4	57,51

Nesse caso, o processo não é viável uma vez que metanol além de ser um solvente caro é nocivo. Foi usado apenas para comparação entre os diferentes processos.

Foram realizados ensaios para verificar a eficiência entre os processos que empregam SO_2 gerado "in situ" e SO_2 gás borbulhado na água contendo a amostra. Nesse processo, variou-se também a proporção entre matéria-prima-solvente (Tabela 6). Observou-se que as melhores condições foram aquelas em que se usou metabissulfito para gerar o dióxido de enxofre "in situ" e a relação entre amostra-solvente foi de 1:1. Essa observação é válida apenas a nível de laboratório.

Dados dessas últimas experiências foram adaptadas à planta piloto, obtendo-se um concentrado com teor de sólidos solúveis de 65^o Brix e um rendimento em antocianinas de 230 mg%, isento de leveduras e fungos.

CONCLUSÕES

O resíduo da industrialização de uvas para produção de sucos é matéria-prima adequada para produção de corantes para alimentos, do tipo antocianinas, por ser de baixo custo e conter elevado teor de corante.

O concentrado final contém 230 mg% de antocianinas e nos extratos obtidos pelos diferentes processos empregados o teor de pigmento variou de 21,66 a 78,70mg/100g de resíduo.

O teste efetuado em escala semi-industrial foi aquele que utilizou como solvente de extração de água, contendo metabissulfito equivalente a 1200 ppm de SO_2 .

Justifica-se esta opção já que:

- a adição do metabissulfito diretamente à água é uma prática mais fácil e permite um maior controle e repetibilidade do teor de SO_2 final desejado, sem prejuízo sensível pelo aumento de teor de minerais;
- O teor de 1200 ppm de SO_2 nos testes de laboratório mostrou maior repetibilidade de resultados e menor teor residual de SO_2 no extrato;

- O tempo de imersão de 4 horas se apresenta como a melhor opção. Utilizou-se no teste um tempo de 16 horas exclusivamente pela impossibilidade prática de reduzi-lo devido à programação de produção da linha de processamento utilizada;
- há possibilidade de implantação imediata do processo em indústria de suco concentrado de uva já que se utiliza a linha de processamento convencional, sem modificações e/ou necessidades de equipamentos adicionais e
- não requerendo substanciais investimentos adicionais no caso de instalações já existentes, o processo se apresenta com grandes possibilidades de viabilidade econômica, considerando-se que o concentrado de antocianinas tem alto valor comercial, vasto campo de aplicações e pode ser produzido nos intervalos da produção de sucos, aumentando o nível de utilização das instalações industriais que disponham de capacidade ociosa.

Entretanto, o processo que emprega etanol com 0,1% de ácido clorídrico poderá ser mais explorado para adaptação à escala semi-industrial, de modo a se obter um produto isento de dióxido de enxofre residual e maior rendimento em corantes.

O teor elevado de açúcar no resíduo utilizado na extração dos corantes, contribuiu para diminuir a concentração final de corantes no extrato obtido. Se o bagaço das uvas fosse submetido a uma prensagem mais eficiente no processo de extração do suco, poderia ser mais elevado o teor de antocianinas, bem como poderia se obter maior rendimento em suco por quilo de uva esmagada.

Os testes em planta piloto serão repetidos na próxima safra de uvas, para que alguns parâmetros sejam acertados e para coletar dados que permitam uma análise quantitativa mais precisa incluindo custos.

A etapa de concentração em tacho evaporador a vácuo, será substituída pelo sistema de evaporação contínua em evaporador de filme descendente.

Após serem resolvidas as dificuldades encontradas na execução do processo apresentado, será feito um cálculo estimativo do custo de produção do concentrado de antocianinas obtido a partir das cascas de uvas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKIYOSHI, M.; WEBB, A.D. & KEPNER, R.E. The major anthocyanin pigments of *Vitis vinifera* varieties. *J. Food Sci.*, 28: 177-81, 1963.
- ALEMANHA OCIDENTAL. Patente nº 2.839.502. *Anthocyanins from macromolecular natural materials*. Welch Foods, Inc. Wallin, B.K. 13 Sep. 1977. 24p., apud *Chem. Abstr.*, 90: 490-1, 1979. (Abstract 202488j)
- AMERINE, M.A. & MATTEI, W. de. Color in California wines. III. Methods of removing color from the skins. *Food Res.*, 5: 509-19, 1940.
- ANDREEV, V.V. A system for the extraction of color substances from wine grapes. *Vinodelie i Vinogradarstvo SSSR*, 25(3):13-7, 1965, apud *Chem. Abstr.* 63: 10632c, 1965. (Abstract)
- BESCHIA, M.A. & TOMA, G.C. Isolation of a flavonoid complex from the marc of grapes. *Bul. Univ. Galati.*, 6 (2): 81-6, 1979, apud *Chem. Abstr.*, 94: 306, 1981 (Abstract 205383q)
- CLYDESDALE, F.M.; MAIN, J.H.; FRANCIS, F.J. & DAMON, R.A. Concord grape pigments as colorants for beverages and gelatin desserts. *J. Food Sci.*, 43 (6): 1687-92, 1978.
- DEIBNER, L. & BOURZEIX, M. On the total extraction of the anthocyanins from the skin of red wine grapes. *Mitt. Rebe Wein, Obstbau Fruechteverwert*, 16 (3): 200-6, 1966, apud *Chem. Abstr.*, 68: 1992, 1968 (Abstract 20894b)
- FRANÇA. Patente nº 1.428.424 *Food colorant*. Moldavian Scientific-Research Institute of the food industry 15 March, 1965a, apud *Chem. Abstr.*, 65: 17609h, 1966. (Abstracts)
- FRANÇA. Patente nº 1.534.677. Enological coloring matter from grape marc extracts. Wine-Marking Industry Management Board. Leonov, B.I. & Leonov, G.B. 30 Dec. 1965b. 2p., apud *Chem. Abstr.*, 71: 298, 1969. (Abstract 59826t)

- FRANCIS, F.J. Anthocyanins. In: FURIA, T.E. *Current aspects of food colorants*. Palo Alto, California, C.R.C. Pres, Inc., 1977. p.19-27.
- JACKSON, M.G.; TIMBERLAKE, C.F.; BRIDLE, P. & VALLIS, L. Red wine quality: correlation between color, aroma and flavor and pigment and other parameters of young Beaujolais. *J.Sci. Food Agric.*, 29 (8): 715-27, 1978.
- JAPÃO. Patente nº 75.103.526. *Anthocyanin extraction for food coloring*. Hasegawa, T., Co., Ltd. Nakamura, M.; Hosokawa, M.; Yajima, I. & Hayashi, K. 21 jan. 1974. 6p., apud *Chem. Abstr.*, 83: 414, 1975. (Abstract 176995f)
- LIAO, F.W. & LUH, B.S. Anthocyanin pigments in *Tinto cao* grapes. *J. Food Sci.*, 35 (1): 41-6, 1970.
- LIN, R.I. & HILTON, B.W. Purification of commercial grape pigment. *J. Food Sci.*, 45 (2): 297-306, 1980.
- MAIN, J.H.; CLYDESDALE, F.M. & FRANCIS, F.J. Spray drying anthocyanins concentrates for use as food colorants. *J. Food Sci.*, 43 (6): 1963-4, 1978.
- PALADIMIS, N. & MARKAKIS, P. Stability of grape anthocyanin in a carbonated beverage. *J. Food Sci.*, 40: 1047-49, 1975.
- RIBÉREAU-GAYON, J. & RIBÉREAU-GAYON, P. The anthocyanins and leucoanthocyanins of grapes and wines. *Am. J. Enol.*, 9: 1-9, 1958.
- RIBÉREAU-GAYON, P. The anthocyanins of grape and wines. In: MARKAKIS, P. *Anthocyanins as food colors*. New York, Acad. Press, 1982, p. 209-44.
- RÚSSIA. Patente nº 205.991. *Dry dye from an extract of grape pressings*. Leonov, B.I. & Leonov, G.B. 22 Jun. 1963. *Izobret., Prom. Obraztsy, Towarnye, Znaki*, 44 (24): 82, 1967, apud *Chem. Abstr.*, 62: 12408, 1965. (Abstract 12408s)

- SOMERS, T.C. & EVANS, M.E. Grape pigment phenomena: interpretation of major colour losses during vinifications. *J.Sci Food Agric.*, 30:623-33, 1979.
- THOMAS, P. An anthocyanin recovery system from grapes wastes. *J. Food Sci.*, 39: 859, 1974.
- VALUIKO, G.G.; GODIN, K.G. & POZNANSKAYA, M.N. Heat treatment of grapes. *Tr. Vses. Nauch. Issled. Inst. Vinodeliya i Vinogradarstva, Magarach*, 13:44-56, 1964, apud *Chem. Abstr.*, 62: 12408f, 1965. (Abstracts)

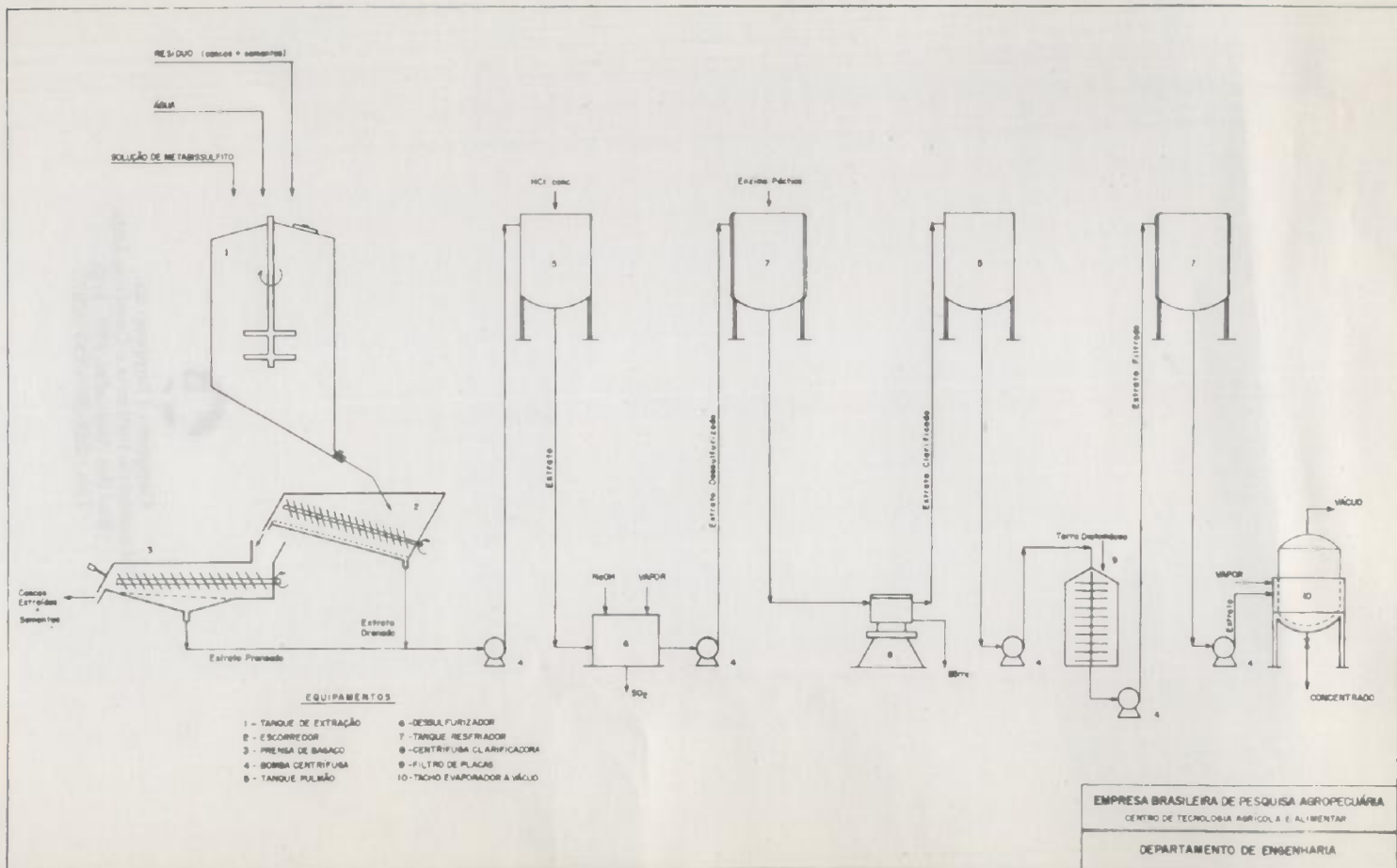


FIG. 1 - PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CONCENTRADO DE ANTOCIANINAS A PARTIR DE CASCAS DE UVA