

## **Obtención de un nuevo extracto curtiente procedente de los residuos de la industria vinícola.**

*J.M<sup>a</sup>.Adzet, X. Marginet, R. Sabé, S. Balsells AIICA.*

---

### **Tema técnico:**

### **Obtención de un nuevo extracto curtiente procedente de los residuos de la industria vinícola**

J.M. Adzet, X. Marginet, R.Sabé, S. Balsells (AIICA)

#### **1.- INTRODUCCION**

Es conocida la presencia de taninos en diversas especies vegetales alternativas a las habituales, con concentraciones suficientes para considerar su tratamiento a escala industrial. Se describe la posibilidad de obtención de un tanino a partir de las semillas de la uva una vez fermentadas, lavadas, secadas. Previamente a los procesos anteriores, se extrae el aceite y se elimina el disolvente utilizado para la extracción. Por lo tanto, en este caso se trata de la valorización de un residuo de otra industria.

El tanino obtenido es parcialmente catequínico, muy sólido a la luz de color

claro y que curte la piel como cualquier otro extracto del mismo tipo.

Este estudio forma parte de un proyecto europeo del programa divulgativo LIFE Medioambiente, bajo el Título:

**Saving of forest exploitation for obtaining of tanning extracts through valorisation of wine waste.**

**No.: LIFE04**

**ENV/ES/000237**

**País: Spain**

Duración : 36 meses. Inicio: 01/09/2004 Final: 31/08/2007

---

#### **2.- PROCESADO DE LA UVA**

En la fabricación del vino, la uva se prensa y se obtiene un mosto, que por fermentación se transforma en vino, y unos residuos húmedos, que constan de piel y pulpa, semillas y raspas, y que se conocen con el nombre de orujo o brisa. El mosto de la uva blanca, que contiene pocos taninos, se hace fermentar solo, sin el orujo. En el caso del mosto de la uva negra, que contiene mucha mayor cantidad de taninos, se hace fermentar la mezcla del mosto con el orujo.

La brisa húmeda se apila y se deja en reposo para facilitar la fermentación de los restos de glucosa presentes, de forma

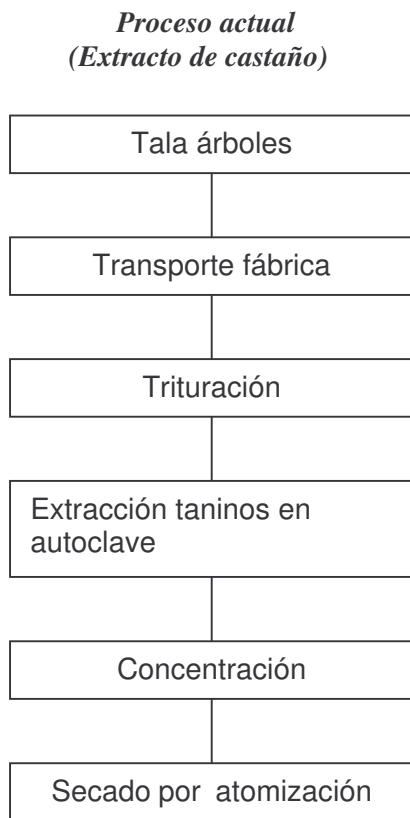
que se transforme de forma natural en alcohol. Por lavado y posterior destilación del orujo, se recupera una bebida alcohólica en diversas formas. ´

De los residuos sólidos lavados y secos se separan las semillas. El resto de materiales en parte se utilizan como combustible para secar el orujo húmedo. El grano seco se destina a la obtención de aceite. La piel y resto de raspa se puede utilizar como fibra para adicionar a piensos compuestos destinados a la alimentación animal, para quemar o para compostar.

---

### 3.- PROCESOS PARA LA EXTRACCION DE TANINOS

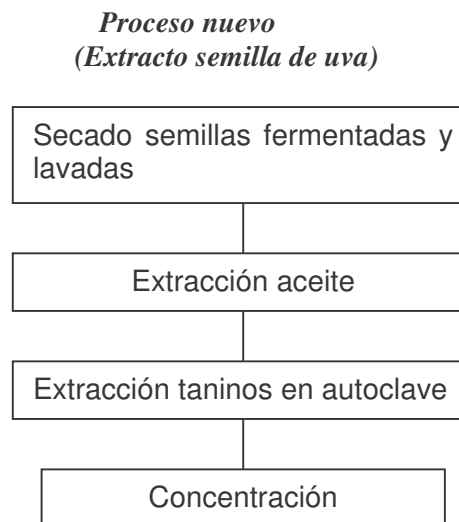
A continuación se muestra en forma de diagrama de flujo, el proceso actualmente utilizado para la obtención



En el primer proceso, el residuo sólido seco se transforma en tableros para carpintería, mientras que en el segundo proceso, el residuo sólido húmedo se destina a compostaje o se quema.

El nuevo proceso aprovecha un residuo de la industria vinícola, pues la materia prima utilizada corresponde a semillas fermentadas, siendo por tanto una materia prima más económica. Además,

de extracto de castaño y el proceso propuesto para la extracción de taninos de la semilla de uva.



el hecho de utilizar una semilla evita la tala de árboles, y por tanto, se trata de un proceso ecológicamente rentable.

Antes de la extracción de los taninos, las semillas se desengrasan y el producto obtenido es también aprovechado. Como consecuencia, el siguiente paso consistió en un estudio para dicha extracción, los resultados del cual se comentan a continuación.

---

### 4.- EXTRACCIÓN DE GRASAS

AIICA recibió diferentes fracciones de residuos de la industria vinícola (piel, pepita y raspa) de diferentes denominaciones de origen de España e Italia. Todas las muestras analizadas a lo

largo de este estudio se indican en la Tabla 1.

Antes de realizar la extracción de taninos y con el fin de poder evaluar el

efecto del desengrase en la extracción de taninos, se realizó la extracción de grasa con diclorometano, mediante un sistema Soxhlet. Se observó que la cantidad de aceite extraída es función del tamaño de trituración de las muestras. Para semillas trituradas a tamaños de partícula entre 150 y 250  $\mu\text{m}$ , se puede llegar a extraer alrededor de un 20 % de aceite. En la

#### 4.1.- Caracterización del aceite de pepita:

La caracterización del aceite obtenido durante la extracción con diclorometano se realizó de forma cualitativa mediante cromatografía en capa fina. Mediante cromatografía de gases, se pudieron clasificar y cuantificar los ácidos grasos presentes.

A continuación se muestran las condiciones utilizadas para el análisis cualitativo.

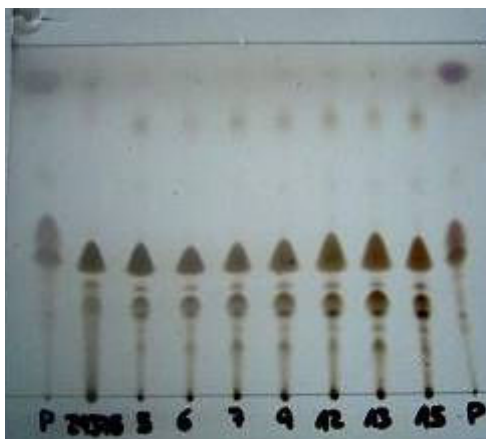
Tabla 1 se muestran los contenidos de grasas obtenidos en las distintas muestras analizadas, todas ellas trituradas pero con tamaños de partícula superiores a los 400  $\mu\text{m}$ . Tal y como puede observarse, el porcentaje de grasa extraída en dichas muestras se halla entre el 5,3 y el 10,0 %, respecto peso seco.

Eluyente : Hexano: ácido acético : éter dietílico ( 90: 9: 2'5 )

Disolvente : diclorometano

Revelador : ácido perclórico al 40%

Todas las muestras, independientemente de su procedencia, presentan una composición similar entre sí, tal y como se puede observar en la caracterización cualitativa mediante cromatografía de capa fina que se muestra a continuación:



Aceites minerales  
Céridos

Ésteres metílicos

Triglicéridos

Ácidos grasos

Simultáneamente se realizó la caracterización y cuantificación de estos ácidos grasos mediante cromatografía de gases. Como ejemplo, para una de las

muestras analizadas, se muestran el área de ácidos grasos sobre el área global total (%), tanto de ácidos grasos saturados como insaturados.



**Tabla 1:** Caracterización de las muestras de pepita, raspa y piel

Clasificación	Muestra	Grasa	Mat. seca	Cenizas	No taninos	Taninos	Insolubles
Pepitas	E-1	7,4	23,0	3,3	7,0	16,0	0,7
	E-2	6,3	22,1	3,4	14,1	8,0	0,0
	E-3	8,9	19,3	2,3	10,4	10,4	1,2
	E-4	6,9	25,2	3,1	12,5	12,5	1,2
	E-5	6,5	21,2	2,7	12,1	8,1	0,0
	E-6	10,0	17,0	2,2	10,0	6,0	1,0
	E-7	8,0	18,2	2,0	8,4	8,4	1,2
	E-8	5,3	16,7	2,0	8,3	7,3	0,5
	E-9		18,9	2,6	8,9	8,9	0,6
	I-1	9,1	18,4	1,5	10,9	6,5	1,1
I-2	6,8	21,3	2,1	10,1	10,1	0,0	
Raspa	R-1		22,4	3,3	15,2	5,0	0,9
Piel	P-1		34,3	6,7	3,6	9,1	0,2

## 6.- ENSAYO COMPARATIVO ENTRE VARIOS PRODUCTOS CURTIENTES

Con el fin de determinar las propiedades de la nueva solución tánica obtenida a partir de los granos de uva, se comparó su comportamiento con el de las soluciones tánicas de extractos de castaño, quebracho, mimosa, gambier y con los extractos obtenidos de vegetales molidos como la tara molida, el zumaque, la corteza de mimosa, el takaout y la granadina.

Con excepción del extracto de grano de uva, del cuál se disponía de la solución extraída, para los otros taninos estudiados se prepararon soluciones acuosas al 5% (p/v) y se filtraron para eliminar los residuos sólidos presentes. En todos los casos, las soluciones tánicas presentaban un pH cercano a 4.

### 6.1.- Ensayo de coagulación de soluciones de taninos

Este ensayo permite diferenciar taninos condensados o catequínicos de los hidrolizables o pirogálicos.

A continuación se describen las condiciones utilizadas:

En un tubo de ensayo se mezclan 9 ml de solución acuosa al 5% de tanino, con 1 ml de ácido clorhídrico y 1 ml de

formol (37%). A continuación se calienta la mezcla en un bunsen o baño maría durante unos minutos.

Para los taninos condensados o catequínicos se observa la aparición de un precipitado considerable, mientras que para los hidrolizables o pirogálicos se forma en poca cantidad o no se observa.

**Tabla 2.** Resultados del ensayo de coagulación de soluciones de taninos

Solución	Precipitado		Color solución	Clasificación
	Cantidad	Color		
<b>Quebracho</b>	10/10	Beige	-	Catequínico
<b>Mimosa</b>	10/10	Claro-rosado	-	Catequínico
<b>Gambier</b>	8/10	Pardo	Pardo	Catequínico
<b>Corteza mimosa</b>	7/10	Rosado	Incoloro	Catequínico
<b>Grano de uva</b>	5/10	Pardo	Pardo	Parcial catequínico
<b>Castaña</b>	2,5/10	Beige	Beige	Parcial catequínico
<b>Tara molida</b>	1/10	Muy claro	Beige-muy claro	Hidrolizable
<b>Zumaque</b>	2/10	Pardo	Pardo-claro	Hidrolizable
<b>Granadina</b>	1/5	Rosado-claro	Beige muy claro	Hidrolizable
<b>Takout</b>	1/10	Rojizo	Incoloro	Hidrolizable

En la tabla anterior (Tabla 2) se muestran los resultados obtenidos, con referencia a la cantidad de precipitado formado respecto al volumen total de solución y a la coloración de este precipitado y de la solución final. Para las soluciones de quebracho y mimosa, se obtuvo una gelificación total de la fase líquida resultante.

De acuerdo con estos resultados, la solución tánica obtenida de la extracción de grano de uva tendría unas características parecidas al castaño, es decir, se trataría de un tanino parcialmente catequínico.

## 6.2.- Comportamiento frente a soluciones de iones metálicos, peróxido de hidrógeno y hidróxido de calcio.

Se prepararon soluciones de sales de iones metálicos al 10%. Estas soluciones representan entre un 1,6% (Al) y un 4-5% (Co, Cu, Fe y Zn) de los iones metálicos.

Para realizar las pruebas de precipitación y cambios de color de las soluciones tánicas, se mezclaron 5 ml de estas soluciones al 5% con 1 ml de las soluciones de sales metálicas al 10% y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 33%. Para Ca(OH)<sub>2</sub>, se añadieron 0,1 g del sólido en los 5 ml de la solución tánica.

En la siguiente tabla (Tabla 3) se muestran, de forma comparativa, los

resultados obtenidos en relación con la cantidad de precipitado formado después de la adición de las soluciones metálicas en estudio, de hidróxido de calcio y del peróxido de hidrogeno. La cantidad de precipitado se indica entre paréntesis; en aquellos casos en que la cantidad formada representa menos de 1/10 del volumen del tubo, se indica como **poco**.

En general, no se ha observado variación significativa en la solución tánica (turbidez y coloración de la misma) una vez añadida la solución de los iones metálicos, excepto en el caso del hierro, donde la solución en general se oscurece. Además, se observa cierta

turbidez, excepto en el caso de los taninos catequínicos.

De acuerdo con los resultados de este estudio (Tabla 3), se puede concluir que con las soluciones de Al, Co y Zn, se forman pequeñas cantidades de precipitados en la mayoría de las soluciones tánicas probadas, sin apenas variar la coloración inicial de la solución tánica. Con Cu, se observa la formación de precipitado en mayor o menor grado en todas las soluciones testadas, observándose también cambios en la coloración de alguna de estas soluciones. Con Fe se forma bastante precipitado, provocando un cambio de coloración evidente respecto la coloración de las soluciones iniciales. De la misma manera, la adición de hidróxido de calcio también provoca la formación de gran cantidad de precipitado.

Con hidróxido de calcio tampoco se observa variación significativa en la turbidez de la solución resultante, pero sí

la formación de gran cantidad de precipitado en todas las soluciones. En general se aclara el color de la solución inicial.

Con peróxido de hidrogeno, sólo en el caso de la granadina aparece cierto grado de turbidez en la solución, no observándose en ningún caso variación significativa respecto al color inicial de la solución tánica. Por otro lado, solo se ha observado la formación de un poco de precipitado, pardo-pardo claro, en el caso del quebracho (catequínico), del grano de uva y del castaño (parcialmente catequínicos) y del zumaque y del takaout (hidrolizables).

En general, se obtienen resultados similares con el tanino extraído de grano de uva y el castaño, sólo observándose diferencias significativas en la cantidad de precipitado formado con el cobre y el hierro. Este hecho también nos confirmaría la naturaleza semi-catequínica de dicho tanino.

**Tabla 3.** Resultados del ensayo de precipitación de soluciones de taninos frente a iones metales, hidróxido de calcio y peróxido de hidrogeno.

SOLUCIONES		PRECIPITACIÓN	COLORACIÓN PRECIPITADO
Aluminio	Catequínicos	Quebracho y Gambier	(1/10) Beige y pardo
	Semicatequínicos	Todos	(2/10) Pardo claro y beige
	Hidrolizables	Todos	(1/10) Claro, amarillento
Cobalto	Catequínicos	Quebracho y Gambier	(1/10) Pardo claro, pardo
		Mimosa	(3/10) Pardo claro
	Semicatequínicos	Todos	(1/10) Pardo
	Hidrolizables	Takaout	(1/10) Claro
		Zumaque y Granadina	(poco) Claro
Cobre	Catequínicos	Quebracho (3/10), Mimosa	(4/10) Pardo claro
		Gambier (2/10), Corteza mimosa	(1/10) Pardo
	Semicatequínicos	Grano de uva	(2/10) Pardo oscuro
		Castaño	(5/10) Pardo
	Hidrolizables	Tara molida	(2/10) Verdoso
		Zumaque y Granadina	(3/10) Pardo, claro
		Takaout	(6/10) Claro-gris
Hierro	Catequínicos	Quebracho	(6/10) Pardo
		Mimosa (7/10), Corteza mimosa	(9/10) Claro
		Gambier	(8/10) Pardo oscuro
	Semicatequínicos	Grano de Uva	(3/10) Gris-verde
		Castaño	(4/10) Gris
	Hidrolizables	Granadina	(1/10) Oscuro
		Tara Molida y Takaout	(3/10) Gris
	Zumaque	(4/10) Gris	
Zinc	Catequínicos	Quebracho y Gambier	(poco) Pardo claro
		Mimosa	(3/10) Pardo claro
		Corteza mimosa,	no precipita -----
	Semicatequínicos	Todos	(2/10) Pardo
	Hidrolizables	Zumaque, Granadina y Takaout	(poco) Pardo claro
	Tara molida, no precipita	-----	
Hidróxido de calcio	Catequínicos	Mimosa (5/10), Corteza mimosa	(4/10) Gris
		Quebracho (9/10), Gambier	(8/10) Pardo rojizo
	Semicatequínicos	Todos	(8/10) Pardo oscuro
	Hidrolizables	Tara Molida	(4/10) Beige claro
		Zumaque	(8/10) Claro amarillento
		Granadina	(7/10) Ocre
		Takaout	(5/10) Claro verdoso
Peróxido de hidrogeno	Catequínicos	Mimosa, Corteza mimosa, Gambier,	no precipitan -----
		Quebracho	(poco) Pardo claro
	Semicatequínicos	Todos	(poco) Pardo
	Hidrolizables	Tara Molida, Granadina,	no precipitan -----
	Zumaque, Takaout (poco)	Claro	

### 6.3.- Grado de precipitación de las soluciones tánicas con tensoactivos.

Se ha estudiado también el grado de precipitación de los taninos estudiados en presencia de tres tensoactivos:

- Dodecilsulfonato de sodio (aniónico)
- Nonilfenoletoxilato
- Ligeramente catiónico

Para éste estudio, se han preparado soluciones de tensoactivos al 10%. Se ha realizado el estudio a microescala mezclando tres gotas de la solución tánica (aproximadamente 150 µl) con 1 gota de tensoactivo. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla (Tabla 4)

**Tabla 4.** Resultados del ensayo de precipitación de soluciones de taninos con tensoactivos

<u>Solución</u>	Nonilfenol	Dodecilsulfonato	Tensoactivo catiónico
<b>Quebracho</b>	Precipita mucho	-	Precipita mucho
<b>Mimosa</b>	Precipita mucho	-	Precipita mucho
<b>Gambier</b>	Precipita mucho	-	Precipita bastante
<b>Corteza mimosa</b>	Precipita mucho	-	Precipita mucho
<b>Grano de uva</b>	Precipita	-	Precipita poco
<b>Castaño</b>	Precipita	-	Precipita
<b>Tara molida</b>	Precipita mucho menos	-	Precipita mucho
<b>Zumaque</b>	Precipita	-	Precipita
<b>Granadina</b>	Precipita mucho menos	-	Precipita
<b>Takaout</b>	Precipita mucho menos	-	Precipita mucho

Se ha observado que con el tensoactivo aniónico (dodecilsulfonato), ninguno de los taninos estudiados precipita. Con nonilfenoletoxilato precipitan todos al igual que con el tensoactivo ligeramente catiónico, en éste último caso, debido al carácter aniónico del tanino.

Nuevamente se obtienen resultados parecidos entre el castaño y el tanino extraído de grano de uva, confirmando la naturaleza semi-catequínica del nuevo tanino.

## **7.- EVOLUCIÓN FUTURA DEL PROYECTO**

El proyecto LIFE “**Grape Tannins**” se halla en estos momentos en su fase media de ejecución. Se han realizado algunos ensayos de curtición, obteniéndose cueros con una solidez a la luz muy notable, y un carácter intermedio entre los resultados que se obtienen con la tara y el castaño, como podría ya deducirse de las características identificadas químicamente en el tanino de uva. Las tareas posteriores del proyecto permitirán comprobar de una forma exhaustiva la posibilidad de aplicación industrial de este tipo de curtición, así como la viabilidad económica de su obtención por el método aquí descrito.

## **8.- BIBLIOGRAFÍA**

“Enironmental problems of agro-industrial spills. Environmental management” X. Sort. *Electron J Environ Agric Food Chem*, 2(1), (2003), 205-207.

Química Técnica de Tenerife. J.M Adzet y otros. Romanyà i Valls. Capellades 1985

Plantas medicinales. El discorides renovado. Dr. P. Pont Quer. Editorial Labor, S.A.. Barcelona 1973

Principles and practices of winemaking. R.B.Boulton, V.L. Singleton, L.F. Visson, R.E. Kunkee.

The Champman&Hall Enology Library. NewYork 1996

Dictionnaire du vin. Yves Renouil, Claude Feret. Edition Sezanne. Boulogne sur Seine, 1988

Phenolic substances in grapes and wine, and their significance. Academic Press, New York 1969

Chemistry of vegetable tannins. E. Haslam. Academic Press, London 1966