

# ETUDE VISANT L'OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS À PARTIR DE PÉPINS DE RAISIN

**AUTOR: ANDREI STURZA**

**Conducător științific: dr., prof. univ. Olga Deseatnicov**

**Universitatea Tehnică a Moldovei**

***Abstract:** L'objectif du présent travail est l'étude de l'extraction des tanins provenant des pépins de raisin pour trouver les paramètres optimaux de l'extraction. On a étudié la dépendance entre la masse des tanins extraits et les facteurs influencent l'extraction : la température d'extraction, la durée d'extraction, la concentration du solvant.*

***Mots clefs:** extraction, pépins de raisin, tanins, solvant, durée d'extraction,*

## **I. Introduction**

En vinification, le degré d'utilisation des raisins comme matière prime pour la production de vin ou de jus atteint la valeur maximale de 80%, ce qui conduit à la formation de volumes considérables des produits secondaires (marc, rafle, levures, sels d'acide tartriques) [1]. En ce qui concerne la composition chimique, les produits secondaires œnologiques représentent une matière prime précieuse pour la fabrication d'une large variété de produits avec un rôle important pour l'économie nationale [2].

Un intérêt particulier dans la technologie de traitement des déchets représente l'utilisation rationnelle des pépins de raisin. En fonction de cépage, la baie contient jusqu'à 8.0% de pépins, qui ne sont pas actuellement valorisés [3,4]. Chaque année les entreprises de vinification primaire produisent des énormes volumes de marc, desquelles il est nécessaire de séparer les pépins pour séchage et leur traitement ultérieur.

L'extraction solide/liquide est une opération de transfert de matière entre une phase solide, la matière à extraire, et une phase liquide, le solvant d'extraction. L'extraction est une opération ancienne utilisée pour retirer des plantes et de certains organes d'animaux, des produits alimentaires, pharmaceutiques ou odoriférants, en vue de production de breuvages, drogues ou parfums. Les industriels utilisent particulièrement ce procédé de séparation pour extraire des produits végétaux par de l'eau, alcools et des solvants organiques et des solvants chlorés.

Pour la thermodynamique, le corps solide est un mélange homogène à l'équilibre c'est-à-dire qu'en absence d'une perturbation extérieure, il ne subira aucune modification par opposition au traitement d'un mélange hétérogène qui peut être fractionné par filtration, décantation ou centrifugation, par exemple.

En extraction solide/liquide, cette perturbation consiste à un échange d'énergie thermique et mécanique avec l'extérieure, couplé à l'apport d'un tiers corps, le solvant. Suite à cette perturbation, le solide ne sera plus en équilibre et le système solide + solvant évoluera vers un nouvel équilibre par transfert de masse. Tout l'art de l'extraction est la connaissance des paramètres influant la nature et la cinétique de ce transfert de masse du solide vers le solvant.

Beaucoup de bio-ingrédients dérivés des plantes sont des produits chimiques de haute valeur supplémentaires avec des applications dans la nourriture, les produits de beauté, et les secteurs pharmaceutiques. Pour satisfaire une demande croissante à un temps plus court et d'un coût réduit en développant leurs processus de fabrication, un procédé systématique est nécessaire pour produire des solutions de rechange de processus d'extraction qui transforment les plants moissonnés en produits désirés. Beaucoup de facteurs affectent l'extraction et doivent être optimisés pour les rétablissements maximaux - dimension particulière de l'échantillon, type des dissolvants, pH du milieu d'extraction, temps et température d'extraction, nombre d'extraction et dégradation des composés pendant l'extraction.

L'objectif du présent travail est l'étude de l'extraction des tanins provenant des pépins de raisin pour trouver les paramètres optimaux de l'extraction des oenotannins.

## II. Matériels et méthodes d'analyse

Pour déterminer la quantité maximale extractable on a utilisé 3 grammes de matériel de base- pépins entiers qui ont été mit dans une solution aqueuse de 50% éthanol. Des graines sèches de raisin rouge originaires de Moldavie ont été employées pour les expériences. Les extraits ont été préparés en utilisant des mélanges d'eau-éthanol comme dissolvants (concentration en éthanol de 20, de 40, de 50, de 60, de 80 et de 95% par le volume). Les expériences ont été exécutées dans un bain-marie en lots conventionnel, qui élimine la résistance externe de transfert de masse (Lapornik B.).

L'extrait a été analysé par la méthode Folin-Ciocalteu : l'extrait de graine de raisin (0.5 ml) a été placé dans la fiole jaugé de 50 ml et a été dissous dans l'eau désionisée (approximativement 25 ml), le réactif de Folin-Ciocalteu (2.5 ml) et la solution de carbonate de sodium (10 ml de 2 % m/v) ont été ajoutés et puis l'échantillon a été amener avec de l'eau à 50 ml. Le mélange a été secoué complètement pendant 30 minutes et la couleur bleue formée a été mesurée à 750 nanomètres en utilisant un spectrophotomètre SPECOL 11. En raison d'une partie linéaire relativement courte des valeurs d'absorbance de courbe d'étalonnage (entre  $2 \cdot 10^{-6}$  -  $7 \cdot 10^{-6}$  moles sur litre des tannins ) obtenues peut s'étendre entre les absorbances de 0.210 à 0.340. Si l'absorbance lue n'est pas dans ce domaine il faut diluer ou concentrer l'échantillon à mesurer [4]. La mesure a été effectuée en employant une solution témoin de réactif sans extrait. Les résultats sont calculés par la fonction analytique suivante :

$$m_t = C_t M_t 10^{-3} 50 V_{ext} 10^3 \text{ ng}$$

où  $m_t$ - la masse des tannins totaux,  $C_t$  (mole sur litre) - concentration des tannins totaux a rendu compte de la courbe d'étalonnage,  $M_t$  - la masse molaire des tannins (grammes sur mole),  $V_{ext}$  - volume de l'extrait (ml). Quand les valeurs de l'absorbance tombent sans soutenu assigné, le mélange a été en plus dilué et alors les volumes de dilution ont été pris en considération [5]. Chaque extrait a été mesuré trois fois. Le réactif de phénol de Folin-Ciocalteu et l'acide tannique ( $M=1701.2$  gramme sur mol) utilisés comme standard pour déterminer les composés phénoliques totaux ont été achetés du Sigma-Aldrich (Darmstadt-Allemagne). L'éthanol et tous les autres produits chimiques étaient de catégorie analytique.

## III. Résultats et discussions

On a déterminé, que la masse totale des tanins extraits d'après les quatre extractions est de 124.2mg des tanins à partir de 3g de matière de base (figure 1).

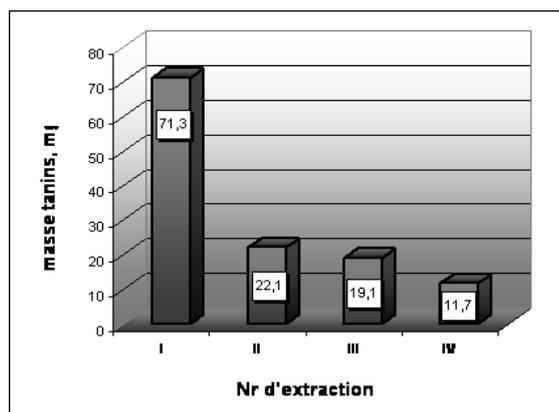


Figure 1. L'effet de multiples étapes d'extraction sur la quantité des tanins extraits

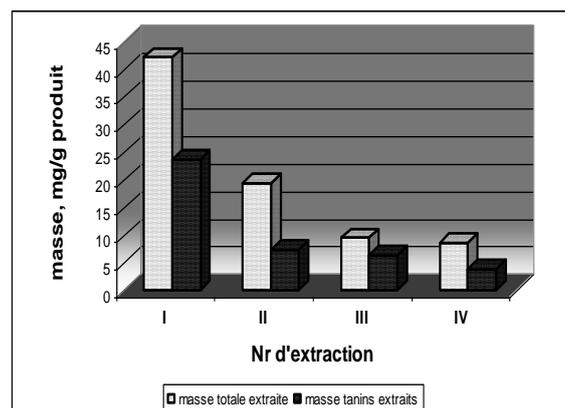


Figure 2. Représentation de la masse totale extraite par rapport a la masse de tanins extraits en fonction de nombre d'extraction

Donc on a extrait 4.14% de la masse totale de matière. Ensuite On a mesuré aussi la masse totale extrait par séchage de filtrat et on a obtenu la masse totale d'extrait qui peut contenir aussi des mucilages. Pour voir la variation de masse totale extraite et la masse de tanins extraits on rapporte les masses obtenues par 100 g de produit et on a la figure 2.

Il s'ensuit, qu'avec les tanins s'extrait en quantité essentielle d'autres composés. Et le rapport entre l'extrait total et l'extrait de tanins est le même de 50%. L'extrait total obtenu après 4 extractions est de 0.08g par 100g des pépins et l'extrait de tanins est de 0.04g par 100g de pépins.

L'extraction solide/liquide est influencée par un grand nombre des facteurs. Sélection de la matière première, choix du solvant, utilisation du procédé, performance de l'équipement sont déterminants. La mise en oeuvre d'une extraction solide/liquide est liée à l'état du solide et du soluté, à la nature du solvant, à la température et à la dispersion des phases.

La nature et la taille des particules ont une influence directe sur la vitesse d'extraction. En effet, lorsque le soluté est reparti dans tout le grain, le solvant va d'abord dissoudre le soluté à la surface puis va devoir progresser à l'intérieur du grain afin de dissoudre les particules de soluté.

Le choix du solvant obéit à trois critères et nécessite la connaissance d'un paramètre physique caractéristique de ce solvant :

- **Etat physique du solvant** : le solvant doit être liquide à la température et à la pression où l'on réalise l'extraction.
- **Miscibilité du solvant** : le solvant doit être non miscible à la phase qui contient initialement le composé à extraire.
- **Solubilité** : le composé à extraire doit être très soluble dans le solvant. C'est à dire, beaucoup plus soluble dans le solvant que dans le milieu où il se trouve initialement (milieu aqueux en général).
- **Densité du solvant** : il est nécessaire ce paramètre car c'est lui qui détermine si la phase organique, contenant le composé à extraire, se trouve au-dessus ou en dessous de la phase aqueuse (à éliminer) dans l'ampoule à décanter.

L'extraction solide/liquide est réalisée par contact intime entre le solide et le solvant. L'opération comprend trois stades :

- la dissolution du soluté au sein des particules de solvant,
- la diffusion de la solution de l'intérieur du solide vers l'extérieur
- le transfert ou diffusion du soluté contenu dans la solution près du solide vers la masse restante du solvant.

Les solvants les plus utilisés sont : l'eau, l'éthanol, l'acétone, l'acétate d'éthyle, l'hexane et le dichlorométhane, quelles que soient la structure physique du végétal et sa nature (fleur, fruit..), mais ils doivent être de pureté convenable afin qu'il ne reste aucune fraction à point d'ébullition élevé.

Pour connaître la concentration optimale du solvant pour les extractions on a fait des extractions des tanins avec différentes concentrations d'alcool. On a préparé des solvants avec 0, 20, 40, 50, 60, 80,96 pourcentage d'éthanol. On a préparé des échantillons des pépins pour chaque solvant et on a mis l'extraction à 65 °C pour 30 minutes avec l'agitateur. On peut voir les modifications visuelles par une modification de la couleur des l'extrait liquide obtenu:



Figure 3. La variation de la couleur des extraits liquides obtenus

En mesurant tous les échantillons on a arrivé à la conclusion que le solvant avec la concentration 50% éthanol est optimale pour l'extraction. La meilleure extraction des polyphénols dans le solvant composé (50 :50 éthanol/eau) est due au synergisme entre ces deux solvants. D'autre coté, dans l'éthanol pure (96%), l'extraction de la matière sèche totale est plus complète. Mais le taux des fibres alimentaires, insolubles dans l'eau, est dans ce cas considérablement plus élevé.

Dans le solvant composé (50 : 50 – 60 :40 éthanol/eau) le taux des polyphénols extraits varie de 32 à 40 mg/ 3g de matière sèche (figure 4).

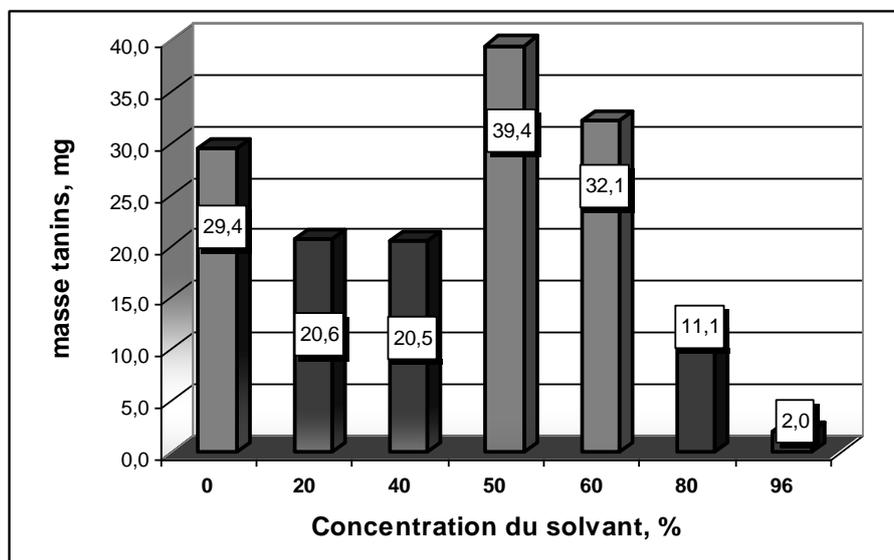


Figure 4. L'influence de la concentration du solvant (éthanol) sur la quantité de tanins extraits

Un tel degré d'extraction d'après le premier cycle, sur une durée totale de 30 min est optimal, car permet d'extraire la plus soluble fraction des tanins.

## Conclusions

1. Une étude visant l'influence du nombre d'extraction fractionnaire sur le taux d'extraction des enotanins a été effectuée. On a établi, que deux étapes d'extraction permettent d'extraire 80-85% de la quantité totale des tanins, ce que rend inefficace les étapes suivantes. Avec les tanins s'extrait en quantité essentielle d'autres composés. Le rapport entre l'extrait total et l'extrait de tanins est de 50%.
2. L'étude de l'influence de la composition du solvant d'extraction sur le taux d'extraction des enotanins a mis en évidence, que l'extraction est plus complète dans le cas du mélange eau/éthanol (50:50), due au synergisme entre ces deux solvants.

## Bibliographie

1. Ross, J. A., & Kasum, C. M. (2002). Dietary flavonoids: bioavailability, metabolic effects, and safety. *Annual Reviews Nutrition*, 22, p.19–34.
2. Urîtu D.Parasca P., Schema tehnologică perfecționată de obținere a semințelor din tescovina de struguri, *Agricultura Moldovei* nr.3.2000, pag.12.
3. Марчук Г.С., Утилизация и комплексная переработка семян винограда. Кишинёв 1998бс. 56
4. Kallithraka, S., Mohdaly, A., Makris, D. P., & Kefalas, P. (2005). Determination of major anthocyanin pigments in Hellenic native grape varieties (*Vitis vinifera* sp.): association with antiradical activity. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18(5), p.375–386.
5. RIBEREAU-GAYON P., 1970 - Dosage des composés phénoliques totaux des vins rouges. *Chim. Anal.*, 52, p. 627-631