



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00271**

(22) Data de depozit: **30.03.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.02.2012** BOPI nr. **2/2012**

(41) Data publicării cererii:
30.09.2010 BOPI nr. **9/2010**

(73) Titular:
• **BIȘBOACĂ SIMONA ELENA,**
STR.IULIU MANIU NR.8, AP.2A, ORADEA,
BH, RO

(72) Inventatori:
• **BIȘBOACĂ SIMONA ELENA,**
STR.IULIU MANIU NR.8, AP.2A, ORADEA,
BH, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5484594; US 5912363

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A POLIFENOLILOR DIN
TESCOVINA DE STRUGURI**



RO 125704 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a polifenolilor din tescovină de struguri,
utilizați în industria farmaceutică și alimentară, datorită proprietăților antioxidante.

3 Compușii fenolici sunt derivați mono sau polihidroxic ai arenelor în care gruparea
hidroxil este legată direct de un radical aril. Dintre compușii fenolici, în struguri, must, reziduuri
5 și vin se întâlnesc: acizii fenolici, substanțele colorate și substanțele tanante. Strugurele
conține un număr mare de substanțe fenolice a căror importanță, în metabolismul și
7 dezvoltarea viței de vie, este egală cu a glucidelor, acizilor organici, substanțelor proteice și
a sărurilor minerale. Polifenolii se acumulează în părțile solide ale strugurilor (rahis, piele,
9 semințe) și prin procesul de macerare-fermentare pe boștină trec în must și vin. Polifenolii
totali în struguri au valori cuprinse între 2,9 și 5,7 g/kg. În funcție de metoda de vinificație
11 aplicată, trec în must, respectiv în vin, până la 50% din aceștia, restul rămânând în tescovină.

Cantitatea de compuși fenolici din struguri depinde de soi, de condițiile climatice
13 anuale, de sol și factori agrotehnici. Taninurile catechinice se găsesc în cantitate mai mare
în strugurii roșii, comparativ cu cei albi. Acumularea catechinelor este influențată de biotop,
15 cât și soiuri de struguri pentru vin. Taninurile sunt substanțe de origine vegetală, constituite
din compuși polifenolici, care se împart în două grupe principale:

17 - taninurile catechinice denumite și taninuri condensate sau procianidine (din grupa
cărora fac parte și taninurile din struguri);

19 - taninurile hidrolizabile ce conțin galotaninuri și elagitaninuri.

Taninurile din struguri sunt prezente în special în coaja și sâmburele strugurelui.
21 Aceste două grupe se disting prin natura compușilor polifenolici care le constituie.

Taninurile catechinice cuprind derivați catechinici, oligomeri și polimeri procianidolici
23 constituiți din unități de 3-flavanol și 3,4-flavandiol. În mod particular, taninurile din sâmburele
și coaja de struguri sunt constituite din catehină, epicatehină și epicatehin-galat. Polimerii
25 din coaja de strugure sunt mai lungi decât polimerii de tanin din strugure. Galo-taninurile din
grupa taninurilor hidrolizabile sunt constituite din polimeri de glucoză și acid galic, iar
27 elagitaninurile din aceeași grupă sunt constituiți din polimeri de glucoză și acizi elagic, galic
sau hexa-hidroxi-difenolic.

29 Taninurile au o capacitate puternică de a se combina cu proteinele. Ele sunt utilizate
de asemenea pentru a ameliora calitățile organoleptice și gustative ale vinurilor. Taninurile
31 se mai utilizează în industria alimentară, în domeniul farmaceutic, în cosmetică, în ceramică,
în industria textilă. Taninurile din struguri nu sunt utilizate pe scară industrială în fabricarea
33 vinurilor, datorită conținutului scăzut în compuși polifenolici al extractelor obținute.
Procedeele actuale utilizate pentru prepararea taninurilor din struguri determină o degradare
35 importantă a acestor compuși. Chiar dacă proporția de compuși polifenolici în struguri este
mică, se utilizează taninurile din struguri ca medicament în tratarea afecțiunilor
37 cardiovasculare. Principiul activ este fracția de oligomeri procianidolici conținuți în tanin. Dar,
datorită degradabilității mărite a acestor taninuri, puritatea acestei fracții în medicamentele
39 actuale nu depășește 20%.

Procedeu clasic de obținere a taninurilor din struguri constă în efectuarea unei
41 extracții solid-lichid într-un solvent apos; eliminarea solventului apos din extractul rezultat,
pentru a obține un concentrat de tanin brut; purificarea fracției brute de tanin printr-o extracție
43 lichid-lichid; evaporarea solventului în care taninul este solubilizat și apoi o filtrare pe carbon
activ.

45 Extractele polifenolice din struguri au câștigat o atenție specială în industria
farmaceutică, alimentară și băuturi, datorită proprietăților lor antioxidante. Studiile epidemio-
47 logice au evidențiat efectele consumului de vin roșu în reducerea bolilor cardiovasculare,
acest fapt fiind corelat cu prezența polifenolilor în vin. Este cunoscut în chimia polifenolilor

RO 125704 B1

că compușii polifenolici din surse vegetale sunt extrași cu solvenți apoși, ca de exemplu: apă-acetonă; apă-alcool etilic; apă-metanol. Etanolul apos 50-80% este de obicei utilizat pentru aceste extracții. Se cunoaște, de asemenea, că acetona și alcoolii pot fi utilizați pentru a extrage eficient acizii galici, monomerii catehینici și procianidinele oligomerice din sămburi de struguri.

Brevetul **US 5484594** descrie un proces în mai multe stadii pentru prepararea extractelor din sămburi de struguri, bogate în oligomeri procianidolici. Extracția se face cu soluție apoasă de acetonă 80%, evaporarea solventului și concentrarea polifenolilor, urmat de refrigerare 24 h, pentru precipitarea procianidinelor polimerice și filtrare. Metoda include ultrafiltrarea extractului pentru înlăturarea substanțelor cu masă moleculară mare și o ultrafiltrare suplimentară, pentru a minimiza procianidinele cu masă moleculară mare. Extractul ultrafiltrat este extras repetat cu acetat de etil, pentru a extrage toate procianidinele oligomerice. Faza organică este concentrată la vid și oligomerii sunt precipitați prin adăugare de clorură de metilen. Precipitatul este centrifugat și uscat la 50°C sub vid, 24 h, pentru a purifica extractul pudră. Utilitatea practică a procesului dependent de solvenți în mai multe faze este limitată datorită extracției cu acetonă necesară pentru a înlătura procianidinele polimerice din sămburii de struguri, înlăturare care necesită membrane selective și solvenți. De asemenea, reziduurile de solvenți tind să rămână în extractele uscate.

Brevetul **US 5912363** descrie o metodă pentru extragerea pro-antocianidinelor din plante prin încălzire în soluții apoase la presiune și temperatură, urmat de filtrare prin filtru membrană și ultrafiltrare. Pro-antocianidinele sunt separate apoi cu o rășină absorbantă. Procesul este caracterizat atât de aplicabilitatea limitată și puritatea nesatisfăcătoare a extractului de proantocianidine. De asemenea, utilizarea temperaturilor înalte necesită utilizarea filtrării prin membrane și limitează utilitatea practică a acestei metode. Problema pe care o rezolvă invenția este asigurarea condițiilor pentru extragerea cu randamente ridicate a polifenolilor din tescovina de struguri, prin mărirea suprafeței de contact dintre solvenți și faza solidă.

Brevetele **US 3435407** și **US 4698360** descriu o metodă de extracție a pro-antocianidinelor din coaja de pin, cu excluderea taninurilor condensate polifenolice, prin extracție cu clorură de sodiu și precipitare. Aceste metode necesită extrageri repetate cu acetat de etil. Acetatul de etil este apoi redus prin evaporare și procianidinele polimerice sunt precipitate prin adaos de cloroform. Metodele prezentate de aceste brevete nu sunt aplicabile comercial și nu sunt sigure. Aceste metode necesită procese de partiție solvent-solvent, ce presupun procesare specială cu instalații anti-ex. Pe de altă parte, extractul nu este comercializabil, datorită prezenței reziduurilor de solvenți.

Problema pe care o rezolvă invenția este de a realiza un procedeu de obținere a polifenolilor din tescovina de struguri.

Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele de mai sus, prin aceea că tescovina umedă se depozitează la temperaturi mai mici de 10°C, timp de 24 h, se usucă la temperaturi cuprinse între 20 și 85°C, până la o umiditate mai mică de 15%, apoi se triturează și se macină până la o granulație mai mică 500 μ, polifenolii din tescovină se extrag cu soluție apoasă de etanol 20...80%, la temperaturi de 20...85°C, timp de 15 min...20 h, soluția extractului se filtrează prin filtru presă mai mic de 25 μm, se recuperează alcoolul etilic din soluția cu extract prin evaporare pe rotavapor, apoi soluția apoasă cu extract de polifenoli este pulverizată în atomizor, obținându-se un extract de polifenoli sub formă de pulbere, cu conținut de minimum 85% polifenoli.

Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:

- folosirea de solvenți alimentari: apă și etanol;
- corelarea între temperaturi și timpii de pe fiecare etapă duce la un randament de extracție foarte ridicat;

RO 125704 B1

1 - temperaturile de depozitare și tipul uscării inactivatează polifenol-oxidaza, reducând
degradarea materiei prime;

3 - valorificarea tescovinei, un reziduu din industria vinificației;

În continuare, se prezintă un exemplu de realizare a invenției.

5 **Exemplu.** 500 kg de tescovină se recepționează și se selectează de părți cu pământ
și mușgai, după care se depozitează la temperatura de 8°C, timp de 24 h. Tescovina
7 condiționată este uscată la 40°C într-un tunel de uscare cu convecție forțată de aer, timp de
20 h, până la un conținut de umiditate de 10%, după care este depozitată timp de 24 h, în
9 vederea procesării. Tescovina este supusă unui proces de triturare și măcinare pe o moară
cu bile până la o dimensiune mai mică de 500 μ. Rezultă 300 kg de tescovină uscată, care
11 este supusă procesului de extracție.

13 Extracția tescovinei se realizează într-un tanc extractor de 1000 l, prevăzut cu
încălzire și agitare cu 500 l soluție apoasă de etanol de 50%, timp de 10 h, la temperatura
de 45°C.

15 După extracție, suspensia se filtrează printr-un filtru presă cu porozitate mai mică de
25 μ. Soluția rezultată este încărcată într-un rotavapor unde se recuperează alcoolul etilic.
17 Soluția apoasă de polifenoli este pulverizată într-un atomizor. Se obțin 5 kg de praf ce conțin
93% polifenoli cu următoarea compoziție: 13% monomeri; 75 % oligomeri; 12% polimeri.

19 Polifenolii rezultați cât și cei în soluție apoasă înainte de atomizare se pot folosi în
industria alimentară, farmaceutică, cosmetică etc.

RO 125704 B1

Revendicări

1. Procedeu de obținere a polifenolilor din tescovină de struguri, **caracterizat prin aceea că** tescovina umedă se depozitează la temperaturi mai mici de 10°C, timp de 24 h, se usucă la temepraturi cuprinse între 20 și 85°C, până la o umiditate mai mică de 15%, apoi se triturează și se macină până la o granulație mai mică 500 μ, polifenolii din tescovină se extrag cu soluție apoasă de etanol 20...80%, la temperaturi de 20...85°C, timp de 15 min...20 h, soluția extractului se filtrează prin filtru presă mai mic de 25 μm, se recuperează alcoolul etilic din soluția cu extract prin evaporare pe rotavapor, apoi soluția apoasă cu extract de polifenoli este pulverizată în atomizor, obținându-se un extract de polifenoli sub formă de pulbere, cu conținut de minimum 85% polifenoli.
2. Procedeu în conformitate cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** produsul obținut din procedeul definit în revendicarea 1 este supus, în mod suplimentar, etapei de formulare adecvată, pentru a fi administrat într-o formă selectată din grupul: supliment alimentar, produs fitochimic, produs cosmetic, produs farmaceutic și aditiv alimentar.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 90/2012