

5/89

وزارة التعليم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

1EX

## ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT

GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# PROJET DE FIN D'ETUDES

### S U J E T

CONTRIBUTION A LA RECUPERATION  
D'UN COLORANT NATUREL :  
LE LYCOPENE

Proposé par :  
Mme N. KERBACHI

Etudié par :  
Mr. A. AKNOUN

Dirigé par :  
Mme N. KERBACHI

## ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT

GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## PROJET DE FIN D'ETUDES

### S U J E T

CONTRIBUTION A LA RECUPERATION  
D'UN COLORANT NATUREL :  
LE LYCOPENE

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

Mme N. KERBACHI

Mr. A. AKNOUN

Mme N. KERBACHI

PROMOTION : Juin 89

## A LA MEMOIRE DE Mme N.KERBACHI

C'est au moment même de la mise au point finale de ce mémoire qu'est survenue la triste nouvelle, alors que la note des remerciements était déjà faite. J'ai décidé de ne rien y changer mais d'actualiser seulement la note.

Le décès de Madame KERBACHI, maître assistante à l'E.N.P., promotrice de ce projet est tombé comme un couperet, en cet après midi du 15 juin 1989, laissant un peu ce projet orphelin.

Que la famille de Madame KERBACHI, trouve ici l'expression de ma profonde sympathie.

Le meilleur hommage que l'on puisse rendre à la mémoire de Mme KERBACHI est de continuer l'oeuvre à laquelle elle a grandement participé.

Je dédie donc ce mémoire de fin d'étude de l'E.N.P. à la mémoire de Mme N.KERBACHI.



- D E D I C A C E S -

A mes Chers Parents,

A ma famille,

A mes amis,

A Hadjira,

A ceux qui se donneront la peine de me lire,

Je dédie ce mémoire.

Abderrahmane

M E M B R E S   D E   J U R Y

---

P R E S I D E N T :

Mr. A . BENDJAMA , Charge de cours .

E X A M I N A T E U R S :

Melle. W. YAICI , Chargee de cours .

Mme. S. HADDOUM , Maitre assistante.

Mr. T. AHMED ZAID , Maitre assistant .

## REMERCIEMENTS

---

Ce travail a été effectué au département de Génie Chimique de l'E.N.P, sous la direction de Madame N. KERBACHI, maître assistante à l'E.N.P. Qu'elle trouve l'expression de ma profonde gratitude pour son aide et ses conseils précieux.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur R. KERBACHI, chef de département de Génie de l'environnement pour son suivi tout au long de mon travail.

Je remercie le président Monsieur A. BENDJAMA et les membres du jury, Mademoiselle W. YAICI, Madame S. HADDOUM et Monsieur T. AHMED ZAID, pour l'honneur qu'ils ont bien voulu me faire, pour constituer le jury.

Mes remerciements vont également, à Monsieur A. MELLAH et Mademoiselle Z. AKLIQUET, respectivement chef du laboratoire d'analyse et technicien au H.C.R.S pour leur aide précieuse.

Au terme de ce travail, qu'il me soit permis de remercier, Monsieur OTHMANI, Directeur de la Nouvelle Conserverie Algérienne (Rouiba) pour m'avoir ouvert les portes de son unité.

Je tiens à exprimer également ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements à Monsieur et Madame MERICHE : Ingénieurs en informatique, pour leur aide précieuse.

Je ne terminerais pas sans remercier, mon père, et mon oncle HOCINE, pour le soin qu'ils ont apporté à la réalisation de ce mémoire.

Enfin, que tous ceux qui m'ont soutenu, tout au long de ce travail, trouvent ici, le témoignage de ma sincère amitié.

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
DEPARTEMENT : Genie Chimique

Promoteur : Mme. N. KERBACHI  
Eleve ingénieur : Mr. A. AKNOUN

الموضوع :

مساهمة في استخراج ملون طبيعي : "الليكوبين"

الملخص :

يستهدف عملنا دراسة استرجاع ملون طبيعي : الليكوبين في المرحلة الأولى، شبتنا مثال لطريقة ذلغ هذا الملون من مصبر الطماطم ، الذي مكنتنا من إيجاد الشروط العملية الفضلى التي تؤدي إلى مردود اقصى .  
لإقتراحنا في المرحلة الثانية من عملنا ، استرجاع الملون من فضلات الطماطم ( بشرة الطماطم ) باستعمال الشروط العملية الفضلى الموجودة سابقا .

SUBJECT :

Contribution to recuperation of natural  
colorant : LYCOPEN

ABSTRACT :

Our work has for object to study , the recuperation , of naturel colorant : lycopen .  
The first stage consists of establishing a model for extraction process of this colorant from tomatoe concentrate , and using this model for determine the optimum conditions of obtention of maximum lycopen yield .

SUJET :

Contribution a la recuperation d'un colorant naturel : le LYCOPEN .

RESUME :

Notre travail a pour but l'etude de la recuperation d'un colorant naturel : le lycopen .  
Dans la premiere etape nous avons etabli un modele pour le processus d'extraction de ce colorant a partir du concentre de tomate . Ce modele nous a permis de determiner les conditions operatoires optimales conduisant a un rendement maximal .

Nous nous proposons , dans la seconde etape du travail de recuperer ce colorant des rejets de tomate ("peau de tomate") sur la base des conditions operatoires optimales obtenues precedemment .

|  |    |
|--|----|
| - INTRODUCTION   | 1  |
| - PARTIE THEORIQUE   | 4  |
| I- ETUDE THEORIQUE DE L'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE                                  | 5  |
| I.1 GENERALITES  | 5  |
| I.2 DEFINITIONS  | 6  |
| I.3 NOTIONS THEORIQUES DE TRANSFERT DE MATIERE                                     |    |
| I.3.1 Transfert de matière par diffusion   | 7  |
| I.3.1.1 Le modèle du film à double couche  | 10 |
| I.4 FACTEURS INTERVENANT DANS L'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE                          |    |
| I.4.1 Nature et état du solide et du soluté  | 17 |
| I.4.2 Nature du solvant  | 18 |
| I.4.3 Température du milieu  | 19 |
| I.4.4 Agitation du milieu  | 19 |
| I.4.5 Temps de contact   | 19 |
| I.4.6 Taux de solvant  | 19 |
| I.5 TECHNIQUES GENERALES   | 19 |
| I.6 DETERMINATION DES ELEMENTS NECESSAIRES A LA MISE EN<br>OEUVRE D'UNE EXTRACTION |    |
| I.6.1 Equilibre pratique   | 21 |
| I.6.2 Extraction avec un étage unique  | 25 |
| I.6.3 Extraction à plusieurs étages  | 27 |
| I.6.4 Extraction continue à contre courant   | 27 |
| II- ETUDE CARACTERISTIQUE DU LYCOPENE  |    |
| II.1 DEFINITIONS   | 30 |
| II.2 HISTORIQUE  | 30 |
| II.3 CLASSIFICATION  | 30 |
| II.4 LES CAROTENOIDES ET LE LYCOPERSICUM ESCULENTUM                                | 31 |
| II.5 STRUCTURE CHIMIQUE  |    |
| II.5.1 Structure chimique du lycopène  | 32 |
| II.5.2 Structure chimique du carotène  | 34 |
| II.5.2.1 Le $\beta$ carotène   | 34 |
| II.5.2.2 Le $\alpha$ carotène  | 36 |
| II.5.2.3 Le $\delta$ carotène  | 36 |

|   |    |
|---|----|
| II.6 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE  | 36 |
| III- INTERETS ET UTILISATION DU LYCOPENE  | 38 |
| - PARTIE EXPERIMENTALE  | 40 |
| I- INTRODUCTION   | 41 |
| II- EXTRACTION DU LYCOPENE A PARTIR DU CONCENTRE DE TOMATE  |    |
| II.1 PLANIFICATION DES EXPERIENCES  | 42 |
| II.1.1 Définitions  | 42 |
| II.1.2 Les plans d'expériences  | 43 |
| II.1.3 Le plan factoriel 2 <sup>n</sup>   | 43 |
| II.2 MODE OPERATOIRE  | 45 |
| II.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX  | 52 |
| II.4 CALCUL DES EFFETS DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LE RENDEMENT  |    |
| II.4.1 Calcul des effets individuels sur le rendement   |    |
| II.4.1.1 Calcul de l'effet de la température d'extraction T   | 56 |
| II.4.1.2 Calcul de l'effet du temps de contact t  | 56 |
| II.4.1.3 Calcul de l'effet du rapport charge - solvant (F/S)  | 56 |
| II.4.2 Calcul de l'effet d'interaction sur le rendement   | 56 |
| II.4.2.1 Calcul de l'effet d'interaction entre la température T et le temps de contact t                  | 56 |
| II.4.2.2 Calcul de l'effet d'interaction entre la température T et le rapport charge - solvant (F/S)      | 57 |
| II.4.2.3 Calcul de l'effet d'interaction entre le temps de contact t et le rapport charge - solvant (F/S) | 57 |
| II.4.2.4 Calcul de l'effet d'interaction entre les trois paramètres T, t et (F/S)                         | 57 |
| II.5 INTERPRETATION DES RESULTATS ET DISCUSSIONS  | 57 |
| II.6 ETABLISSEMENT DU MODELE MATHEMATIQUE : $\eta = f(T, t, F/S)$   |    |
| II.6.1 Méthode utilisant les effets des paramètres sur le rendement                                       | 59 |
| II.6.2 Méthode des moindres carrés  | 61 |
| II.6.3 Conclusion   | 63 |

|   |    |
|---|----|
| II.7 ANALYSE QUANTITATIVE DU MODELE                                 | 63 |
| II.7.1 Calcul de la précision moyenne sur<br>chaque coefficient     | 64 |
| II.7.2 Calcul de la précision sur le système                        | 65 |
| II.8 OPTIMISATION   | 65 |
| II.9 IDENTIFICATION   | 69 |
| II.9.1 La chromatographie en phase liquide                          | 70 |
| II.9.2 La spectroscopie électronique (UV-visible)                   | 75 |
| III- EXTRACTION DU LYCOPENE A PARTIR DES REJETS<br>DE TOMATE (PEAU) | 81 |
| - CONCLUSION  | 86 |

# INTRODUCTION

"Si les manufactures de soye, laine et fil sont celles qui servent le plus à entretenir et à faire valoir le commerce, la teinture qui leur donne cette belle variété de couleurs, qui les fait aimer et imiter ce qu'il y a de plus beau dans la nature, est l'âme sans laquelle ce corps n'aurait que bien peu de vie".

Cette phrase, oeuvre de COLBERT (1671) exprime ce que les gens ont toujours profondément ressenti. Pourrait-on imaginer un monde qui serait peuplé d'objets sans couleurs? Quelle fadeur et quelle monotonie! La nature, entre autres bienfaits, nous dispense le spectacle de magnifiques coloris.

A cette magie de la couleur qu'ont chanté les poètes et glorifiée les artistes, aucun homme, le plus primitif comme le plus raffiné, n'est insensible.

L'objectif de notre travail est de récupérer à partir des rejets de tomate ("peau de tomate"), un colorant naturel :

### **LE LYCOPENE**

Dans une première étape, nous nous sommes intéressés à la planification et à la modélisation des expériences.

Pour cela, nous avons été amené à utiliser le concentré de tomate de la Nouvelle Conserverie Algerienne (N.C.A) (Rouiba).

La deuxième étape a pour objectif d'utiliser les rejets de la même unité pour récupérer ce colorant dans les conditions optimales données par le modèle établi à la première étape.

Il est à noter que les rejets de tomate de la N.C.A sont essentiellement constitués de peau de couleur rouge.

Par ailleurs, il est important de savoir que la récupération est une nécessité imposée par la conjoncture économique internationale de l'heure.

**PARTIE  
THEORIQUE**

# I- ETUDE THEORIQUE DE L'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE

## I.1 GENERALITES [1]

L'extraction solide-liquide est l'opération qui a pour but d'extraire, de séparer ou de dissoudre dans un liquide un ou plusieurs composants (solides ou liquides) mélangés à un solide.

Le liquide d'extraction appelé solvant, dissout un composant cristallisé ou liquide, dénommé soluté, pour donner une solution ou extrait (solvant + soluté) et laisse un solide appelé résidu, inerte ou insoluble, contenant très peu ou pas du tout de soluté.

Les noms de surverse (overflow) et de sousverse (underflow) sont aussi très employés pour désigner respectivement la solution et le solide (ou la suspension très épaisse de solide).

Les opérations désignées par: lavage, lessivage, lixiviation, percolation, décoction, infusion, macération, digestion, elution ressortissent à l'extraction solide-liquide.

Nous nous sommes intéressés particulièrement à la macération et à la digestion utilisées pour l'extraction des produits pharmaceutiques, des pigments, des huiles essentielles etc ...

La macération est réalisée par le séjour plus au moins prolongé à froid d'un solide dans un solvant, quand à la digestion c'est une macération dans un liquide chaud.

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).

Elle fait partie avec l'extraction liquide-liquide et l'absorption des opérations d'extraction par les liquides c'est à dire de celles pour lesquelles un produit contenu respectivement dans un solide, un liquide ou un gaz passe à l'état dissous dans un liquide.

## 1.2 DEFINITIONS

Phase : C'est une partie homogène d'un système séparée d'une autre partie de ce système par une surface marquant la discontinuité des propriétés.

Equilibre : Deux phases sont dites en équilibre quand les activités de chaque constituant dans les deux phases sont égales, dans ces conditions le système n'est plus siège d'aucune transformation apparente.

Constituant : On appelle constituant toute espèce chimique présente dans le système.

Soluté : On appelle soluté, l'espèce chimique la plus soluble dans le solvant et qu'on désire extraire.

Solvant : C'est un produit chimique constitué par une ou un mélange de substances dissolvant le soluté.

Charge : On appelle charge le mélange initial duquel on veut extraire le soluté.

Extrait : C'est le produit obtenu après extraction riche en soluté.

Raffinat : C'est le produit obtenu après extraction pauvre en soluté.

### 1.3 NOTIONS THEORIQUES DE TRANSFERT DE MATIERE [2]

#### 1.3.1 Transfert de matière par diffusion

Le traitement théorique de la diffusion peut se faire pour un état non stationnaire (conditions techniques) ou pour un état stationnaire idéalisé. Pour cela deux modes de réflexion se présentent :

- soit on considère le système sous l'angle de la diffusion pure et on adapte les lois relatives aux conditions techniques (traitement mathématique)

- soit on considère le système dans un ensemble et on développe un mode de représentation en tenant compte du facteur de diffusion (traitement graphique)

Les résolutions mathématiques pour l'état non stationnaire sont analytiques et s'appuient sur la deuxième loi de FICK sous sa forme intégrée.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) = D \cdot \nabla^2 C_A \quad (1)$$

Où :  $C_A$  est la concentration du soluté A en  $\text{Kg/m}^3$

D est le coefficient de diffusion (coefficient de transfert de matière par diffusion en  $\text{m}^2/\text{h}$ )

$\nabla^2 C_A$  représente le Laplacien de  $C_A$

La deuxième loi de FICK décrit le changement du champ des concentrations, lors de la diffusion en fonction du temps t et de l'espace (X,Y,Z) (fig. I.1)

La plupart des auteurs considèrent le cas idéalisé de la diffusion unidimensionnelle dans un solide plan d'épaisseur négligeable par rapport à sa surface (fig. I.2) l'équation (1) s'écrit :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (2)$$

Pour une considération bidimensionnelle de la diffusion dans un solide cylindrique infini (fig. I.3) l'équation(1) s'écrit

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} \right) \quad (3) \text{ en coordonnées rectangulaires}$$

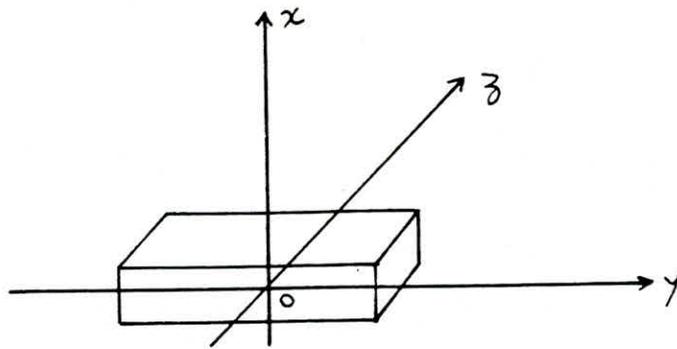


Fig I 1 Diffusion tridimensionnelle.

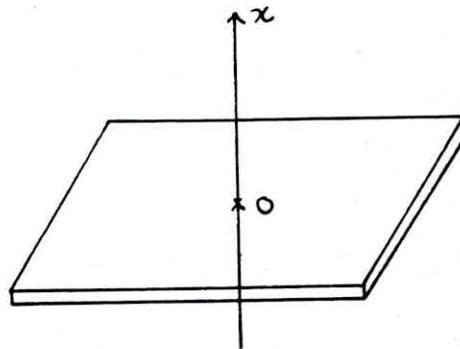


fig I 2 Diffusion unidimensionnelle.

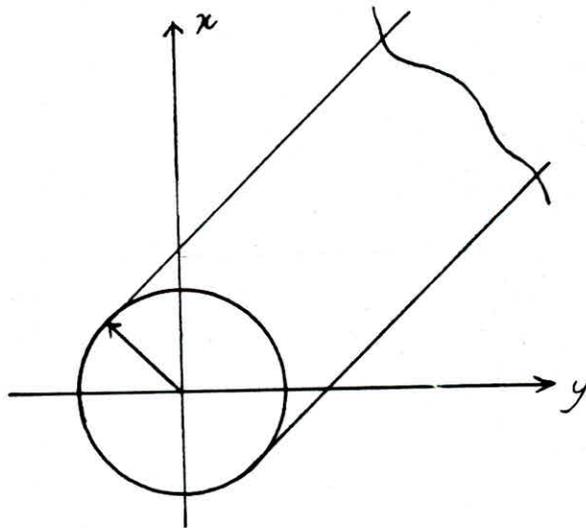


fig I 3 Diffusion bidimensionnelle.

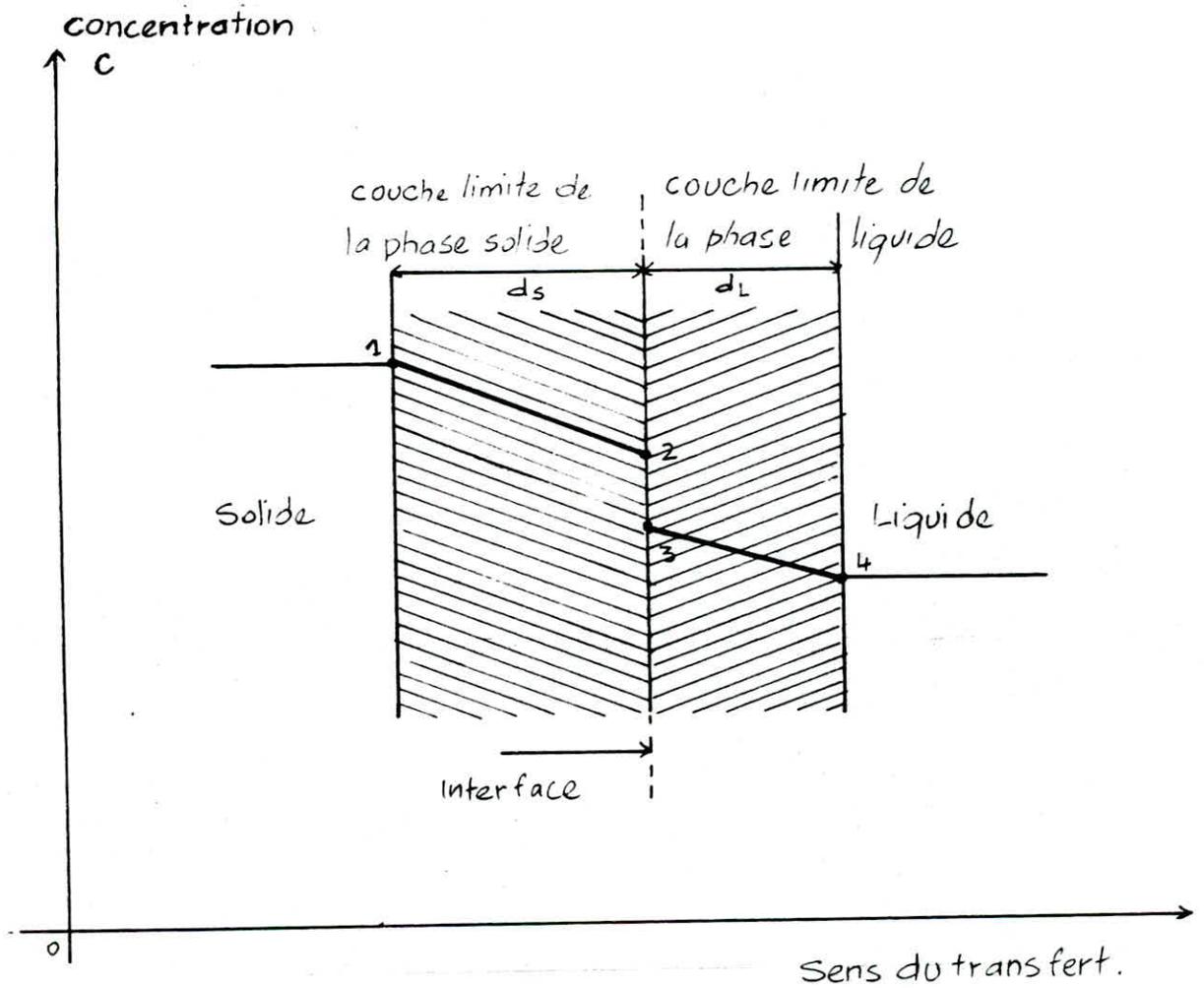
$$\boxed{\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right)} \quad (4)$$

La forme implicite des équations différentielles a favorisé le développement des méthodes graphiques. Elles permettent en effet de considérer la diffusion dans un système à contre courant d'une manière globale et plus facilement accessible.

Le calcul graphique envisage soit l'extraction solide-liquide par diffusion continue, soit celle à étages. Dans ce dernier cas, on admet généralement que dans chaque étage, l'équilibre entre les concentrations des phases solide et liquide se réalise, on parle alors d'étages idéales. En pratique, les stages ou étages ne sont pas totalement efficaces, cette efficacité dépend des temps de contact des phases, de la nature du matériel à extraire et de la température.

#### **1.3.1.1 Le modèle du film à double couches [2] (fig. 1.4)**

Dès que le solide est mis en contact avec le solvant, le transfert de matière par diffusion commence. On distingue alors deux phénomènes qui se développent parallèlement : la diffusion dans le solide, c'est à dire le déplacement des substances solubles de l'intérieur du solide jusqu'à sa surface, et la diffusion dans la phase liquide, c'est à dire le passage du soluté de la surface du solide dans la phase liquide.



- Legende :
- 1;  $C_{AS}$
  - 2;  $C_{ASi}$
  - 3;  $C_{ALI}$
  - 4;  $C_{AL}$

fig 4 : Modèle des transferts par  
La théorie du film.

Ces deux modes de diffusion sont représentés par la théorie du film à double couches. Il existe en effet à la limite des deux faces une couche immobile.

Cette couche nommée couche limite est séparée en deux parties d'épaisseur variable par une interface.

A l'intérieur d'une couche limite, le gradient de concentration du soluté dans le solide S est donné par l'expression :

$$\frac{C_{AS} - C_{ASi}}{d_s} \quad (5)$$

et celui dans la phase liquide L par l'expression :

$$\frac{C_{ALi} - C_{AL}}{d_L} \quad (6)$$

où C est la concentration du soluté dans le solide ( $C_{AS}$ ) et dans le liquide ( $C_{AL}$ ); et les  $C_i$ , les concentrations respectives à l'interface.

Ces gradients de concentrations déterminent, avec les coefficients de diffusion, l'allure des transferts dans l'une ou l'autre phase. L'équation de FICK pour la diffusion dans le solide s'écrit alors :

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_s = D.A. \frac{C_{AS} - C_{ASi}}{d_s} \quad (7)$$

et pour la diffusion dans le liquide

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_L = D.A. \frac{C_{ALi} - C_{AL}}{d_L} \quad (8)$$

Le gradient des concentrations ainsi déterminé est la différence des concentrations entre les deux solutions se trouvant de part et d'autre d'une certaine portion de phase (solide ou liquide), de surface spécifique et d'épaisseur  $d$ , que l'on peut assimiler à un diaphragme. ( $A$  en  $m^2/m^3$ )

En régime stationnaire, il ne s'accumule pas de substance à l'interface, donc :

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_S = \left(\frac{dC}{dt}\right)_L = \frac{dC}{dt} \quad (9)$$

si l'on admet qu'il y a courant laminaire dans les couches limites des phases et que la diffusion est moléculaire, la loi de FICK pour le transfert unidimensionnel prend la forme suivante :

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = D.A \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (10)$$

par analogie aux transfert de chaleur, on écrit :

$$\frac{dC}{dt} = D.A \frac{\Delta C}{d} \quad (11)$$

et pour l'état stationnaire :

$$\frac{dC}{dt} = \beta \cdot A \cdot \Delta C \quad (12)$$

où  $\beta = \frac{D}{d}$  est un coefficient local de transfert de matière.

Des équations (7) et (8), on déduit :

le flux de matière ou (courant de masse) en phase solide :

$$\dot{m} = \frac{dC}{A \cdot dt} = \beta_s (C_{As} - C_{Asi}) \quad (13)$$

le flux de matière ou (courant de masse) en phase liquide :

$$\dot{m} = \frac{dC}{A dt} = \beta_L (C_{ALi} - C_{AL}) \quad (14)$$

Comme l'interface n'offre pas de résistance aux transferts, puisqu'il ne s'y déroule pas de réaction chimique, les concentrations  $C_{Asi}$  et  $C_{ALi}$  sont en équilibre.

Le rapport entre ces concentrations est égal à une valeur  $P$ , nommée coefficient de partage, d'où :

$$\frac{C_{Asi}}{C_{ALi}} = P \quad (15)$$

cela signifie qu'à une concentration en phase solide  $C_{AS}$ , correspond une concentration d'équilibre en phase liquide  $C_{AL}^*$  :

$$C_{AS} = P \cdot C_{AL}^* \quad (16)$$

De même, pour une concentration en phase liquide  $C_{AL}$ , on trouve une concentration d'équilibre en phase solide  $C_{AS}^*$  :

$$C_{AL} = \frac{1}{P} C_{AS}^* \quad (17)$$

considérant les transferts sur la base des données de la phase liquide, l'équation (13) s'écrit :

$$\frac{\dot{m}}{\beta_S P} = C_{AL}^* - C_{ALI} \quad (18)$$

L'addition des équations (18) et (14) exprime l'efficacité du gradient total des concentrations :

$$\frac{\dot{m}}{\beta_S P} = C_{AL}^* - C_{ALI} \quad (18)$$

$$\frac{\dot{m}}{\beta_L} = C_{ALI} - C_{AL} \quad (14)$$

---


$$\dot{m} \left( \frac{1}{\beta_S P} + \frac{1}{\beta_L} \right) = C_{AL}^* - C_{AL} \quad (19)$$

en posant  $\frac{1}{K_L} = \frac{1}{\beta_S P} + \frac{1}{\beta_L}$  (20)

$K_L$  est un coefficient global de transfert de matière en phase liquide, d'où :

$$\dot{m} = K_L (C_{AL}^* - C_{AL}) \quad (21)$$

De la même manière, considérant les transferts sur la base des données de la phase solide : l'équation (14) s'écrit :

$$\dot{m} = \beta_L \frac{1}{\rho} (C_{ASi} - C_{AS}^*) \quad (22)$$

par addition à l'équation (13), on obtient à nouveau le transfert global :

$$\dot{m} \left( \frac{\rho}{\beta_L} + \frac{1}{\beta_S} \right) = C_{AS} - C_{AS}^* \quad (23)$$

$$\text{en posant } \frac{1}{K_S} = \frac{\rho}{\beta_S} + \frac{1}{\beta_S} \quad (24)$$

$K_S$  : étant le coefficient global de transfert dans la phase solide.

$$\dot{m} = K_S (C_{AS} - C_{AS}^*) \quad (25)$$

les équations (21) et (25) peuvent s'écrire sous forme générale :

$$\dot{m} = K \Delta C \quad (26)$$

qui n'est rien d'autre que la première loi de FICK utilisé pour le calcul graphique de l'extraction solide liquide continue.

## **I.4 FACTEURS INTERVENANT DANS L'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE [1]**

La mise en oeuvre de l'extraction solide-liquide est liée à :

- l'état du solide et du soluté
- la nature du solvant
- la température de l'extraction
- temps de contact
- taux de solvant

### **I.4.1 Nature et état du solide et du soluté**

Les solides à traiter se présentent sous forme de particules compactes de diverses grosseurs, gros grains ou fines particules, de fines particules précipitées lors d'une réaction chimique ou de fragment de consistance et de tailles variées.

Le soluté contenu dans ces corps est soit un solide, soit un liquide stable ou non, réparti plus au moins régulièrement à des teneurs variables dans le solide.

Lorsque le soluté se trouve à une teneur importante dans le solide, la structure poreuse peut être détruite par dissolution du soluté avec productions de fines particules.

Pour les matières végétales, le soluté est souvent occlus dans des cellules d'où il est extrait par osmose à travers les parois cellulaires. Plus la matière est finement divisée, plus la surface de contact (ou interface entre le solide et le liquide) est grande, et plus le parcours du soluté à l'intérieur du solide est petit.

Ces conditions se manifestent par une vitesse de transfert relativement importante.

Il faut saisir aussi que la division en fines particules n'est pas toujours recommandée pour le traitement des matières végétales ou animales.

#### I.4.2 Nature du solvant

Le solvant doit être sélectif, posséder une grande capacité de dissolution, un point d'ébullition peu élevé, et une faible viscosité. Il doit être inflammable et non explosif.

Un bon solvant, sélectif et volatil, fournit des solutions riches en soluté désiré, n'exigeant que des frais d'évaporation réduits.

L'emploi d'un solvant de bas point d'ébullition peut obliger à opérer sous pression.

Le choix d'un solvant de basse viscosité et de faible densité est à recommander en vue de faciliter la diffusion du solvant, l'agitation et la séparation mécanique.

Les principaux solvants utilisés sont l'eau, les alcools, l'acetone, les hydrocarbures (essence, benzène) et les solvants halogénés ( $\text{CCl}_4, \text{CHCl}_3, \dots$ )

#### I.4.3 Température du milieu

L'élévation de la température a une influence favorable, car elle accroît souvent la solubilité, la facilité de diffusion du soluté et diminue la viscosité du liquide. Toutefois, des températures trop élevées sont à éviter car, dans ces conditions il peut y avoir extraction de composés nuisibles et détérioration des substances extraites.

#### I.4.4 Agitation du milieu

L'agitation des particules dans le solvant, qui a pour objet de maintenir le solide en suspension dans le liquide et de faciliter la diffusion du soluté, a une influence favorable sur la réalisation de l'opération.

#### I.4.5 Temps de contact

La détermination du temps de contact nécessaire à l'obtention d'un rendement satisfaisant est une opération très importante.

#### I.4.6 Taux de solvant

C'est le rapport quantité de la charge sur quantité de solvant, la détermination de ce taux de solvant nécessaire à l'obtention d'un rendement satisfaisant est indispensable.

### I.5 TECHNIQUES GENERALES

On peut envisager au moins trois méthodes générales d'extraction :

- à étage unique
- à étages multiples à cocourant
- à étages multiples à contre courant.

Toutefois, les différences entre ces méthodes ne tiennent compte que du nombre de stade d'extraction ainsi que de la manière dont circule le solvant dans chaque stade.

Il est notamment nécessaire de distinguer entre la mise en oeuvre des processus en discontinu ou en continu avec des particules en lit fixe, en lit mobile ou en suspension dans le liquide.

Les opérations discontinues consistent à mettre en présence une certaine quantité de solide (charge) avec une charge de solvant, on peut procéder soit en un étage (extraction par simple contact du solide par le solvant), soit en étages multiples à cocourant (extraction par contacts multiples avec des fractions de solvant frais). Ces opérations sont utilisées au laboratoire et éventuellement dans l'industrie lorsque les quantités de matière à traiter sont faibles.

Les opérations continues sont recommandées pour le traitement des gros tonnages dans l'industrie. Elles se caractérisent par le cheminement ininterrompu du solide et du liquide.

## I.6 DETERMINATION DES ELEMENTS NECESSAIRES A LA MISE EN OEUVRE D'UNE EXTRACTION

Dans une extraction solide-liquide, ce que l'on désire déterminer par le calcul peut se résumer à ceci :  
connaître la quantité de soluté extraite par une certaine quantité de solvant, d'une matière solide à teneur donnée en soluté dans un système à nombre d'étages fini, ou déterminer le nombre d'étages nécessaire à l'extraction d'une quantité bien déterminée de soluté par une certaine quantité de solvant.

### I.6.1 Equilibre pratique

Pour l'élaboration des calculs théoriques, l'étage idéal est considéré comme un stade d'extraction, dont lequel la solution séparée du solide est en équilibre avec la solution retenue par le solide.

Dans le cas général, il est beaucoup plus facile d'effectuer les calculs graphiquement comme dans les autres opérations de transfert de matière, et ceci nécessite une représentation des conditions d'équilibre. Les représentations graphiques seront faites à l'aide de diagrammes triangulaires.

Appelons A: le solide insoluble

B: le solvant pur

C: le soluté

désignons par :

- F: exprimée en Kg(B+C), la quantité ou débit de (B+C) introduit dans un étage.
- E: exprimée en Kg(B+C), la quantité ou débit de (B+C) contenu dans la solution quittant un étage.
- R: exprimée en Kg(B+C), la quantité ou débit de (B+C) contenu dans la solution retenue par le solide dans un étage.
- x: exprimé en KgC/Kg(B+C), le rapport massique du soluté C dans la solution retenue par le solide.
- y: exprimé en KgC/Kg(A+C), le rapport massique du soluté C dans la solution quittant le solide.
- x\*: le rapport massique du soluté dans la solution adhérant au solide en équilibre avec la solution le quittant.
- N: exprimé en KgA/Kg(B+C), la concentration en solide insoluble dans le tourteau résiduel.

La figure I.5 représente le cas d'un mélange  $M_i$  duquel est extrait tout le soluté.

A l'équilibre, la composition de la solution retenue dans le tourteau est identique à celle du liquide recueilli, la ligne d'équilibre joignant les points représentant les deux courants  $E_i$  et  $R_i$  est par conséquent verticale.  $y = x^*$



Remarques:

1- Dans le cas général, les lignes d'équilibre ne sont pas vertical, ceci se produit:

- Si le temps de contact liquide-solide n'a pas été assez long pour permettre la dissolution complète du soluté.
- Si une absorption préférentielle du soluté intervient.
- Si le soluté n'est pas distribué également entre la solution soutirée et le liquide retenu c'est à dire  $y = mx^*$  où  $m$  est le coefficient de distribution,  $m \neq 1$

2- La courbe  $N = f(y)$  représentant la solution soutirée est confondue avec l'axe  $oy$  car le solide insoluble est absent dans cette phase ( $N = 0$ ).

3- La concentration de A dans le tourteau résiduel désignée par  $N_{Ri}$  est fonction de la durée d'égouttage ou de filtration  $t_i$ . En effet  $N_{Ri}$  étant exprimé en  $KgA/Kg(B+C)$ ; un temps d'égouttage faible  $t'_i < t_i$  augmenterait la quantité du liquide retenu:  $R'_i > R_i$ , par conséquent  $N_{Ri}$  prendrait une valeur plus faible  $N'_{Ri} < N_{Ri}$ : le point représentant le courant  $R_i$  serait déplacé vers le bas.

En conclusion nous dirons que le temps d'égouttage est un paramètre à prendre en considération lors de l'établissement de courbes d'équilibre dans les opérations d'extraction solide-liquide.

### 1.6.2 Extraction avec un étage unique

Considérons un étage réel représenté par la figure I.6, où le rectangle représente l'opération entière :

- mise en contact du solide et du solvant d'extraction
- séparation mécanique des phases.

Supposons que A est insoluble dans B.

Bilans de matière:

1- sur le solide insoluble A:  $N_F \cdot F = N_1 \cdot R_1$  (1)

2- sur le soluté C:  $x_F \cdot F + y_0 \cdot E_0 = y_1 \cdot E_1 + x_1 \cdot R_1 = x_{M_1} \cdot M_1$  (2)

si le solvant est pur (ne contient pas de soluté C) :

$$y_0 = 0 \text{ et } E_0 = S$$

l'équation (2) serait :  $x_F F = y_1 E_1 + x_1 R_1$  (2)'

3- sur le solvant B: (3)

si le solvant est pur nous aurons :

$$1 \cdot S + (1 - x_F) \cdot F = (1 - y_1) \cdot E_1 + (1 - x_1) \cdot R_1$$
 (3)'

4- sur la solution:  $F + E_0 = R_1 + E_1 = M_1$  (4)

Ainsi nous aurons:

$$N_{M_1} = \frac{A}{M_1} = \frac{A}{F + E_0}$$

$$x_{M_1} = \frac{x_F \cdot F + y_0 \cdot E_0}{F + E_0} = \frac{x_F \cdot F + y_0 \cdot E_0}{M_1}$$

Solide à traiter.

A kg insoluble

F: Kg (B+c)

$N_F$ : Kg A / Kg (B+c)

$x_F$ : Kg C / Kg (B+c)

Solide raffiné

$\Delta$  Kg insoluble

$R_1$ : Kg (B+c)

$N_1$ : Kg A / Kg (B+c)

$x_1$ : Kg C / Kg (B+c)

Solvant

$E_0$ : Kg (B+c)

$y_0$ : Kg C / Kg (B+c)

Solution extraite

$E_1$ : Kg (B+c)

$y_1$ : Kg C / Kg (B+c)

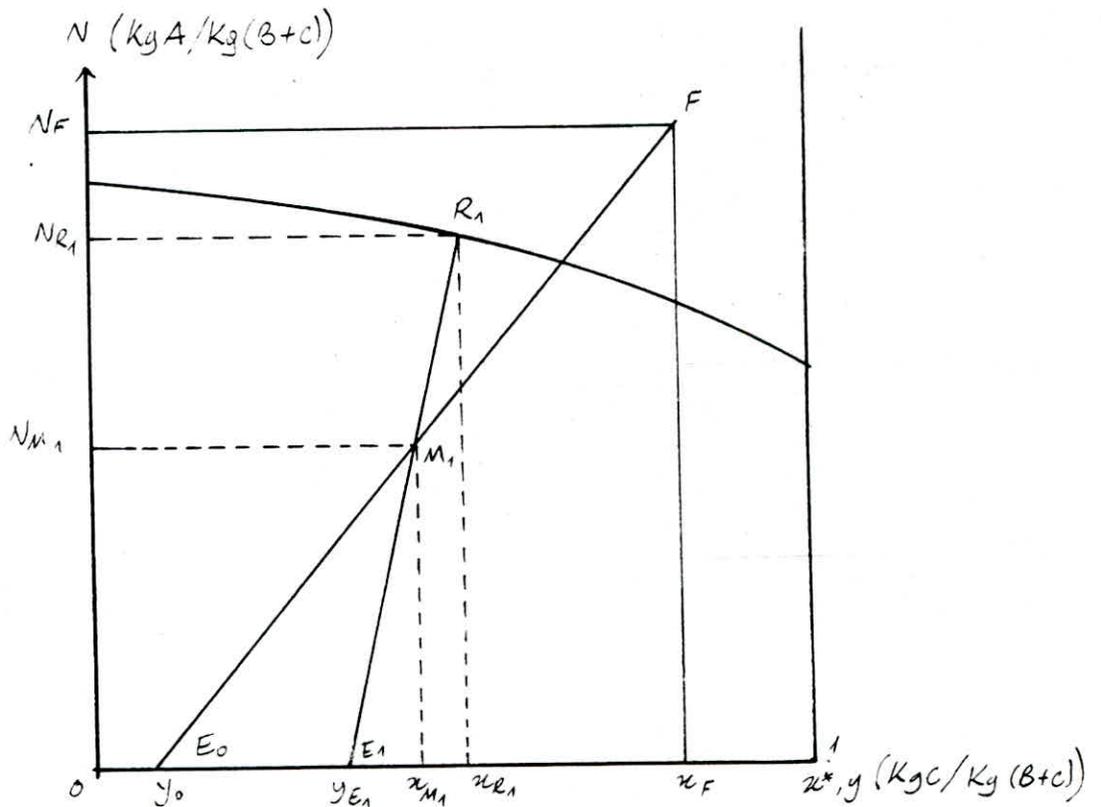


fig 5-6 Extraction avec un etage.

### 1.6.3 Extraction à plusieurs étages

Cette extraction se pratique de la manière suivante :

Après avoir effectué une extraction à étage unique, on remet en contact le solide avec une nouvelle charge de solvant et l'on sépare le solide de la solution, on extrait ainsi une autre fraction de soluté.

L'opération peut être répétée un certain nombre de fois jusqu'à élimination du soluté du solide.

### 1.6.4 Extraction continue à contre courant

Reportons nous à la figure I.7.

Supposons que A est insoluble dans B.

$$\text{bilan de matière global: } F + E_{N_{p+1}} = R_{N_p} + E_1 = M \quad (1)$$

bilan de matière sur le soluté C:

$$x_F F + y_{N_{p+1}} E_{N_{p+1}} = y_1 E_1 + x_{N_p} R_{N_p} = M x_M \quad (2)$$

si le solvant est pur (ne contient pas de soluté)  $y_{N_{p+1}} = 0$  et

$$E_{N_{p+1}} = S \text{ nous aurons : } x_F F = y_1 E_1 + x_{N_p} R_{N_p} = M x_M \quad (2)'$$

d'où :

$$N_M = \frac{A}{M} = \frac{A}{F + E_{N_{p+1}}}$$

$$x_M = \frac{x_F \cdot F + y_{N_{p+1}} \cdot E_{N_{p+1}}}{F + E_{N_{p+1}}}$$

Les points représentant les courants  $R_i$  et  $E_i$  sont éffluents de la cascade et sont reliés par une droite passant par  $M_1$ .

- $R_{N_p}$  doit être sur la courbe d'équilibre

$$F + E_{N_p+1} = E_1 + R_{N_p}$$

d'où

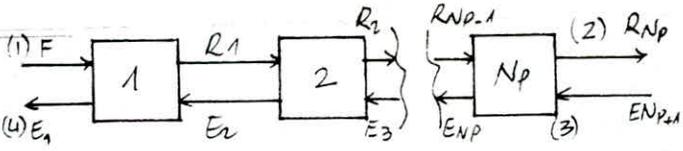
$$F - E_1 = R_{N_p} - E_{N_p+1} = D_R$$

- $D_R$  représente la constante différence (R-E) entre deux étages consécutifs.
- $D_R$  est situé à l'intersection des droites  $F E_1$  et  $R_{N_p} E_{N_p+1}$ .
- les éffluents de chaque étage sont reliés par des lignes d'équilibre.
- la droite  $D_R R_1$  coupe l'axe horizontal en  $E_2$  qui est en équilibre avec  $R_2$ ,  $D_R R_2$  coupe ce même axe en  $E_3$  etc ...

Le nombre d'étages théoriques est donné par le nombre de droites ou de lignes d'équilibre compris entre  $D_R F$  et  $D_R R_{N_p}$

Solide à traiter (1)

- $B \text{ Kg/hr insoluble}$
- $F \text{ Kg/hr} : (B+C)$
- $N_F \text{ Kg A/kg (B+c)}$
- $x_F \text{ Kg C/Kg (B+c)}$



Solide raffiné (2)

- $B \text{ Kg/hr insoluble}$
- $R_{Np} \text{ Kg/hr (B+c)}$
- $x_{Np} \text{ Kg C/Kg (B+c)}$
- $N_{Np} \text{ Kg A/Kg (B+c)}$

Solution soutirée (4)

- $E_1 \text{ Kg/hr (B+c)}$
- $y_1 \text{ Kg C/Kg (B+c)}$

Solvant (3)

- $E_{Np+1} \text{ Kg/hr (B+c)}$
- $y_{Np+1} \text{ Kg C/Kg (B+c)}$

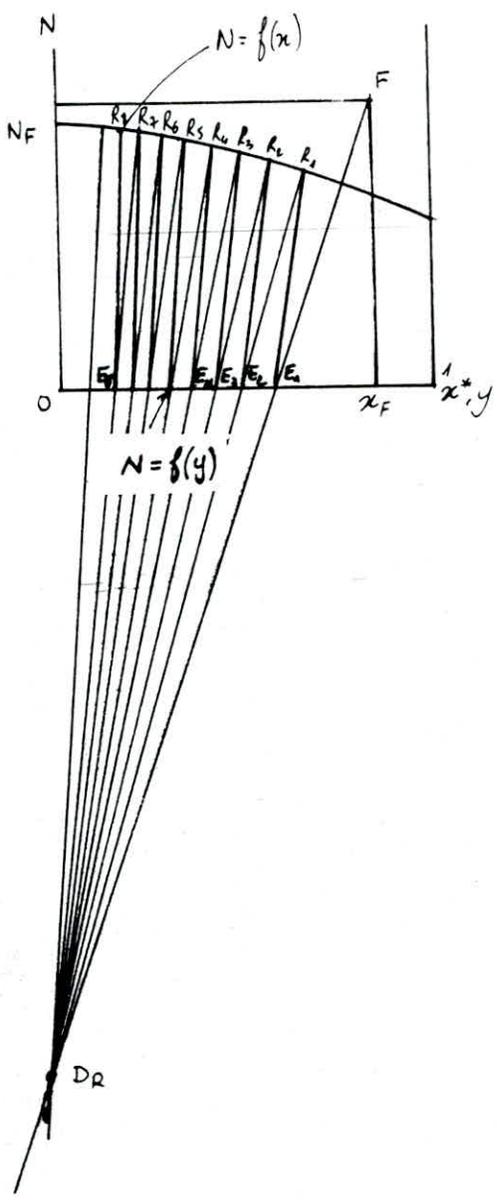


fig I.7

Extraction continue à contre courant à étages multiples

## II. ETUDE CARACTERISTIQUE DU LYCOPENE

### II.1 DEFINITIONS: [4]

On appelle lycopène, le pigment rouge de la tomate; c'est une substance solide, pulvérulante, stable et de constitution cristalline, dont la formule brute est  $C_{40}H_{56}$ .

Il faut souligner à cet égard, le caractère inerte du lycopène vis à vis des milieux dont lesquels il se trouve en suspension, de même il est sans activité vitaminique.

### II.2 HISTORIQUE: [5]

Le lycopène fût découvert dans la tomate et le fruit du rosier par MILLARDET [5] en 1876. C'est un pigment qui est moins répandu dans les plantes que son isomère : le carotène, extrait de la carotte par WACKENRODER en 1830 et que l'on a retrouvé plus tard, dans les feuilles d'épinard; les tiges de céréale, la tomate et dans le règne animal : le corps jaune de la vache, les calculs biliaires, le jauned'oeuf et le lait.

### II.3 CLASSIFICATION: [5],[6],[7]

Le lycopène appartient à la famille des caroténoïdes, lesquels sont des pigments liposolubles, élaborés par les végétaux ou les micro-organismes, et sont dotés d'une coloration allant du jaune orangé au rouge violacé.

Certains d'entre eux sont hydrolisables lors de leur absorption intestinale, ils donnent alors naissance à la vitamine A; ce sont des provitamines A auxquelles on accorde par extension le terme générique de carotène ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$  carotène).

Les caroténoides, qui ne peuvent prendre part à ce processus d'hydrolyse sus-désigné, ne peuvent par conséquent fournir de la vitamine A; ils sont appelés: caroténoides inactifs (ex: le lycopène). Néanmoins il faut préciser qu'ils contribuent à conférer une coloration à de nombreux produits alimentaires et végétaux.

Quand à la classification chimique, le lycopène appartient à la famille des terpènes dont la formule brute est un multiple de l'isoprène  $C_5H_8$ . Les hydrocarbures terpéniques sont classés sur proposition de WALLACH [5] en 1891 en hémiterpènes  $C_{10}H_{16}$ , monoterpène  $C_{10}H_{16}$ , sesquiterpènes  $C_{15}H_{24}$ , di, tri et tétraterpènes  $C_{40}H_{56}$ . Le lycopène est par conséquent un tétraterpène, qui pourrait résulter de la condensation de la molécule de l'isoprène.

#### II.4 LES CAROTENOIDES ET LE LYCOPERSICUM ESCULENTUM: [7],[8]

Il existe actuellement plus d'une centaine de caroténoides, renfermant 40 atomes de carbone (8 groupes d'isoprène).

Les groupements isopréniques sont enchainés de sorte que les liaisons simples et doubles alternées, forment un système de doubles liaisons conjuguées, ce qui explique que la plus part des

caroténoïdes, sont des pigments dont la coloration varie du jaune orangé au rouge violacé.

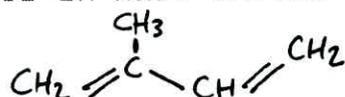
Ainsi, on attribue les colorations rouge et jaune orangé de la tomate, respectivement au lycopène et au carotène. Cette plante a par conséquent pris le nom de *lycopersicon esculentum*.

L'étude faite par Mireille CABIBEL et P. FERRY [8] sur l'évaluation de la précision de la mesure de quelques caractéristiques physico-chimiques de la tomate et choix de critères de maturité a montré qu'au dernier stade de maturité de la tomate (stade rouge); la quantité du lycopène est beaucoup plus importante qu'aux stades vert et jaune, en effet sa quantité augmente de 20 à 40 fois du stade jaune au stade rouge, alors que celle du carotène reste approximativement constante et se retrouve dans les mêmes proportions que le lycopène au dernier stade.

## II.5 STRUCTURE CHIMIQUE

### II.5.1 Structure chimique du lycopène: [9],[5]

Le lycopène est un tétratèrène acyclique, renfermant treize doubles liaisons dont onze sont conjuguées, son squelette carboné est aisément divisible en huit unités isoprènes.



Le type d'enchaînement le plus courant est celui où une unité est liée par son carbone 1 au carbone 4 de l'autre (fig. II.1).

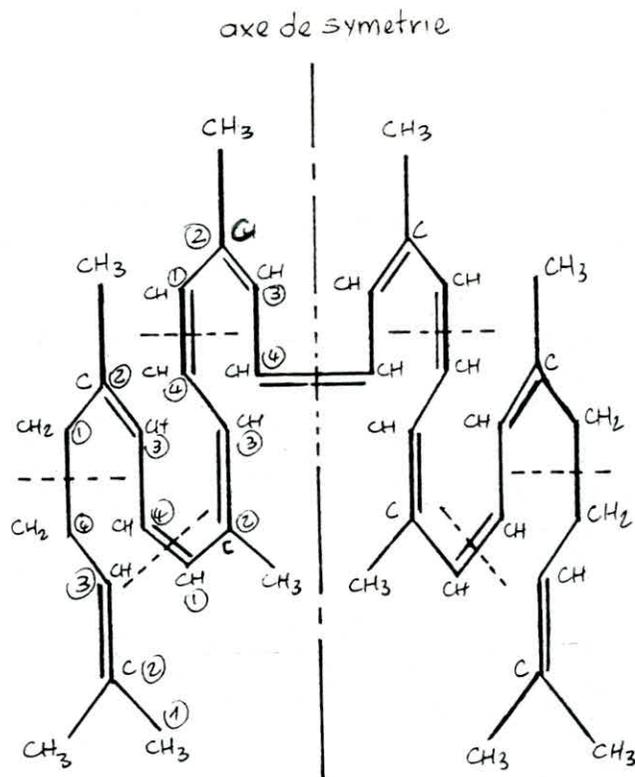


fig II 1

Structure acyclique du Lycopène.

13 doubles Liaisons / 11 conjuguées

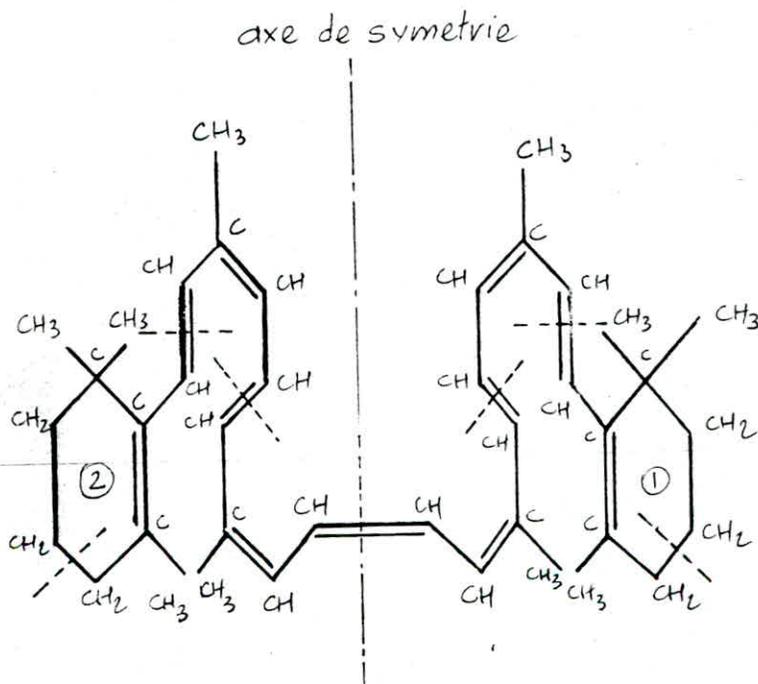


fig II 2

Structure bicyclique du B. Carotène

11 doubles liaisons / 11 conjuguées.

Par réduction catalytique, le lycopène fixe treize molécules d'hydrogène et donne l'hydrocarbure saturé  $C_{40}H_{82}$ .

Traité par l'ozone, il libère deux molécules d'acétone et de l'acide acétique.

### II.5.2 Structure chimique du carotène: [7], [5]

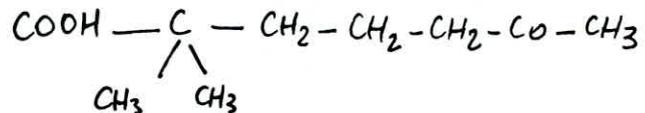
Le carotène est en réalité un mélange de trois isomères: le  $\alpha$  carotène, le  $\beta$  carotène et le  $\delta$  carotène, respectivement dans les proportions: 14%, 85% et 1% (trace), à l'inverse du lycopène, ces isomères sont des tétratèrènes cycliques et renferment moins de doubles liaisons.

#### II.5.1 Le $\beta$ carotène

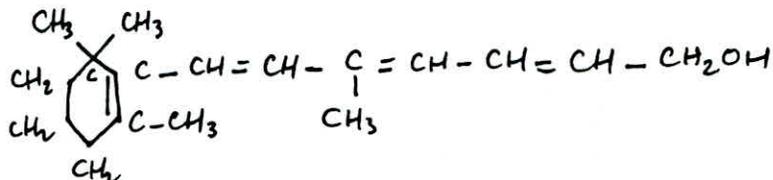
C'est un tétratèrène bicyclique (fig. II.2), renfermant onze doubles liaisons toutes conjuguées.

Il donne par hydrogénation catalytique l'hydrocarbure bicyclique  $C_{40}H_{78}$ , contenant quatre hydrogènes de moins que le dérivé acyclique saturé correspondant.

L'ozonisation ne conduit pas à la formation d'acétone, mais donne de l'acide géronique:



L'hydratation biologique du  $\beta$  carotène, donne naissance à deux molécules de rétinol (vitamine A):



Pas de symetrie

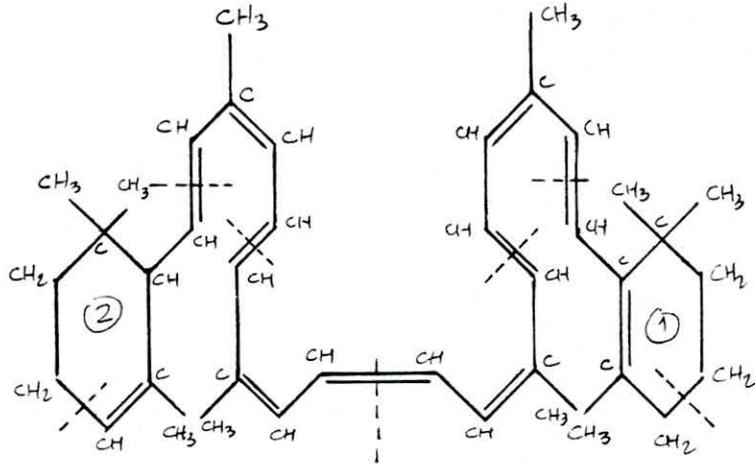


fig II 3

Structure bicyclique du  $\alpha$ -carotène

11 doubles liaisons / 10 conjuguées

Pas de symetrie

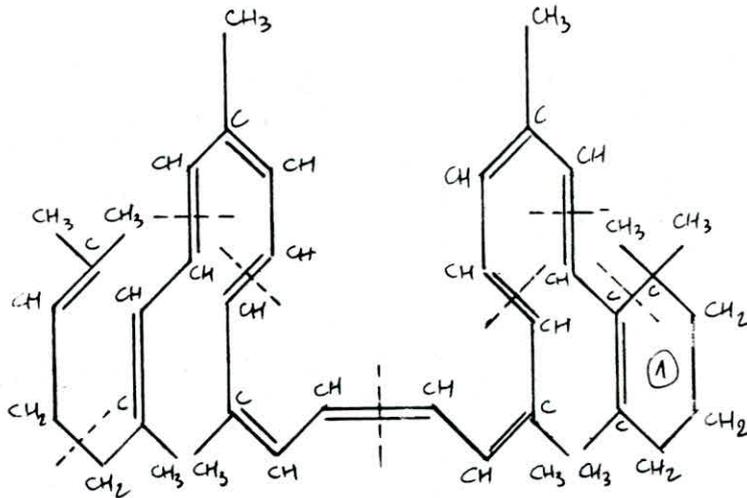


fig II 4

Structure monocyclique du  $\alpha$ -carotène

12 doubles liaisons / 11 conjuguées

### II.5.2.2 Le $\alpha$ carotène:

C'est un tétraterpène bicyclique, renfermant onze doubles liaisons dont dix sont conjuguées (fig. II.3).

Par hydrogénation catalytique, il donne aussi l'hydrocarbure  $C_{40}H_{78}$  de structure bicyclique.

Par hydratation biologique, le  $\alpha$  carotène fournit seulement une molécule de rétinol.

Il est à souligner que l'ozonisation ne donne pas l'acide géronique.

### II.5.2.3 Le $\delta$ carotène:

Il présente une structure monocyclique qui renferme douze doubles liaisons, dont onze sont conjuguées (fig. II.4).

Le  $\delta$  carotène donne par hydrogénation catalytique l'hydrocarbure monocyclique  $C_{40}H_{80}$ , contenant 2.H de moins que le dérivé acyclique saturé correspondant.

Par ailleurs, l'ozonisation fournit une molécule d'acétone, l'hydratation biologique du  $\delta$  carotène, conduit à la formation d'une seule molécule de rétinol.

## II.6 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE: [7]

D'une manière générale, les caroténoïdes sont des pigments liposolubles (solubles dans les graisses) et insolubles dans l'eau.

La liposolubilité de ses substances explique que ses pigments se concentrent dans l'insaponifiable des extraits lipidiques de tissus végétaux et animaux.

Par ailleurs, il faut mentionner que tous ses pigments s'oxydent à l'air en se décolorant.

Le tableau suivant illustre certaines propriétés physico-chimique de ses substances.

| substances | propriétés        |                        |                    |  |
|------------|-------------------|------------------------|--------------------|--|
|            | masse moléculaire | densité d 20°C<br>20°C | point de fusion °C | solubilité   |
| lycopène   | 536.89            | 1.00                   | 175                | soluble dans le tétrachlorure de carbone (CCl <sub>4</sub> ) et dans le chloroforme (CHCl <sub>3</sub> ) peu soluble dans l'éther. |
| β carotène | 536.89            | 1.00                   | 184                | soluble dans le méthanol (CH <sub>3</sub> OH), le benzène (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ), peu soluble dans l'ether de pétrole.   |
| α carotène | 536.89            | 1.00                   | 188                | soluble dans le méthanol (CH <sub>3</sub> OH) et le benzène (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ).                                      |
| δ carotène | 536.89            | —                      | 178                | soluble dans le benzène (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) et le chloroforme (CHCl <sub>3</sub> ).                                   |

### III. INTERETS ET UTILISATIONS DU LYCOPENE: [6]

Le lycopène, ainsi que la plus part des pigments, sont des substances colorantes, particulièrement insoluble dans l'eau, par conséquent, il est utilisé comme colorant dans beaucoup d'industries, on citera le textile, l'encre, le vernis, la peinture, le papier etc ...

Le colorant pigmentaire est déposé sur la marchandise à teindre ou à imprimer à l'aide de liants appropriés.

Le procédé actuel d'impression consiste à introduire le pigment dans une émulsion essence-dans-eau ou eau-dans-essence, le liant est ensuite ajouté pour assurer la liaison fibre-colorant, ce dernier est généralement un produit de précondensation d'une matière plastique, qui après l'impression et le séchage, sera complètement condensé par chauffage à température élevée pour former une combinaison de haut poids moléculaire. (procédé de coloration par pigment BASF [6])

En 1983, un procédé de préparation d'une composition pour teinture, au moyen de colorants naturels fût breveté par Anne-Marie-Melin MOULET. [10]

Cette invention permet de préparer à base de pigments des colorants végétaux très stables, aisément applicable à la teinture de toute sorte de matière, à petite ou grande échelle.

On mélange pour cela un extrait colorant (pigment) à l'état solide avec un ou plusieurs composés minéraux, également solides, insoluble dans l'eau et ne donnant pas de combinaisons insoluble avec l'extrait végétal.

A titre d'exemple non limitatif, on peut citer en tant que composés minéraux convenant à la réalisation de l'invention, des oxydes, tels que ceux du zinc, titane, silicium, aluminium; des silicates naturels comme le kaollin, la bentonite ou le talc.

Les extraits colorants mis sous la forme des compositions suivant l'invention sont particulièrement stables au stockage (dépassant 18 mois) même lorsque la teneur en élément colorant est faible.

De plus, ils sont facilement dispersés ou remis en solution de manière uniforme (sans formation d'amas) dans le solvant servant habituellement à réaliser la teinture proprement dite. [10]

**PARTIE  
EXPERIMENTALE**

## I. INTRODUCTION:

Notre travail consiste à récupérer à partir de la tomate un colorant naturel: le lycopène, par un procédé d'extraction par un solvant à l'échelle laboratoire.

Les paramètres influençant sur le rendement de l'opération sont:

- la température de l'extraction
- le temps de contact solide-liquide
- le taux de solvant (rapport charge/solvant)

Dans une première étape, nous nous sommes intéressés à la planification et à la modélisation des expériences, pour cela nous avons été amené à utiliser le concentré de tomate de la Nouvelle Conserverie Algerienne (Rouiba).

La deuxième étape a pour objectif d'utiliser les rejets de tomate "peau de tomate" provenant de la même unité, pour la récupération du lycopène.

Par ailleurs, il est important de souligner, l'indisponibilité de ce colorant à l'échelle nationale, par conséquent, nous nous sommes inspirés pour son identification; de publications étrangères que nous citerons ultérieurement.

Il y a lieu de mentionner aussi, que la tomate est essentiellement constituée de, protéines, lipides, glucides, eau,

cellulose, magnesium, phosphore, potassium, sodium, fer, iode, carotène ( $\alpha$  et  $\beta$ ), lycopène et acide oxalique. Le concentré de tomate garde la même composition.

Il est préparé par concentration du liquide extrait de tomate et filtré de manière que le produit fini soit débarrassé des peaux et des pépins [11].

## II. EXTRACTION DU LYCOPENE A PARTIR DU CONCENTRE DE TOMATE:

### II.1 PLANIFICATION DES EXPERIENCES:

#### II.1.1 Définitions:

La mise en modèle des processus, ou modélisation est une opération fondamentale, aussi bien en génie chimique qu'en d'autres filières.

Une fois, le modèle mathématique établi, il est possible de se rendre compte du comportement du système à la suite d'une modélisation d'un ou de plusieurs paramètres.

Le modèle permet alors de faire des prévisions, de formuler des recommandations, il ouvre donc la voie au problème de l'optimisation.

L'établissement d'un modèle requiert des résultats expérimentaux, et le problème est de connaître, le nombre, la précision et la localisation des résultats.

Il existe deux situations extrêmes :

- soit on dispose d'un certain nombre de résultats expérimentaux,
- soit d'un terrain vierge où l'on imagine l'expérimentation : c'est les plans d'expérience.

### II.1.2 Les plans d'expérience:

Lorsqu'on ne dispose pas de résultats expérimentaux en quantité suffisante, ou lorsque leur qualité médiocre ne permet pas l'élaboration d'un modèle, il serait important de définir le programme d'expérimentation.

Un plan d'expériences est constitué par une série d'essais effectués selon un programme systématique.

L'objectif final du plan est de permettre l'élaboration d'un modèle moyennant le minimum d'essais.

Le programme expérimental le plus logique, et le plus souhaité pour n'importe quel système physique est le plan factoriel [12] [13].

Les conditions expérimentales sont choisies par la sélection de niveau fixe pour chaque variable.

### II.1.3 Le plan factoriel $2^n$ :

Le plan d'expérience dont l'application est la plus générale

pour les modèles formels est le plan factoriel à deux niveaux, dit plan factoriel  $2^n$ .

Un tel plan nécessite  $2^n$  essais, correspondant au total des combinaisons des deux niveaux des  $n$  variables.

Afin de simplifier l'écriture de toutes les combinaisons, il faut définir un nouveau système de coordonnées, en prenant pour origine, le point d'intersection des valeurs moyennes entre les deux niveaux de chaque variable.

Soient  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ , les variables.

Soient  $x_{1i}, x_{2i}, x_{3i}, \dots, x_{1s}, x_{2s}, x_{3s}, \dots, x_{ns}$ , les valeurs inférieures (i) et supérieures (s) de ces variables.

Le nouveau système de coordonnées défini, à pour origine le point de coordonnées :

$$\frac{x_{1i} + x_{1s}}{2}, \frac{x_{2i} + x_{2s}}{2}, \frac{x_{3i} + x_{3s}}{2}, \dots, \frac{x_{ni} + x_{ns}}{2} = x_{1m}, x_{2m}, \dots, x_{nm}$$

les variables réduites  $X_1, X_2, \dots, X_n$  s'écrivent sous la forme :

$$X_1 = \frac{x_1 - x_{1m}}{\Delta x_1}, X_2 = \frac{x_2 - x_{2m}}{\Delta x_2}, \dots, X_n = \frac{x_n - x_{nm}}{\Delta x_n}$$

$$\text{où } \Delta x_1 = \frac{x_{1s} - x_{1i}}{2}, \Delta x_2 = \frac{x_{2s} - x_{2i}}{2}, \dots, \Delta x_n = \frac{x_{ns} - x_{ni}}{2}$$

Le domaine expérimental est transformé, dans le nouveau système en un hypercube centré à l'origine (0,0,0,...,0) et dont

les sommets ont respectivement pour coordonnées  $(\pm 1, \pm 1, \pm 1, \dots, \pm 1)$ .

On admet que la grandeur  $\eta_1$  dont on étudie la variation, peut être développée suivant une fonction polynomiale de  $X_1, X_2, \dots, X_n$  du type :

$$\eta = \eta_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + \dots + a_n X_n + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + \dots + a_{1n} X_1 X_n + a_{23} X_2 X_3 + \dots + a_{2n} X_2 X_n + \dots + a_{123\dots n} X_1 X_2 X_3 \dots X_n$$

c'est "le modèle du premier ordre".

Les  $2^n$  manipulations fournissant  $2^n$  valeurs de  $\eta$ , et permettent donc de déterminer les valeurs de  $2^n$  coefficients "a" de l'équation précédente.

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence des trois paramètres : la température d'extraction (T), le temps de contact solide-liquide et le taux de solvant (F/S) sur le rendement en lycopène.

Pour cela, nous avons choisi deux niveaux (ou versions) de variation pour chacun de ces paramètres, ce qui correspond alors à un plan factoriel  $2^3$ , conduisant à huit expériences.

## II.2 MODE OPERATOIRE:

Le mode opératoire que nous avons utilisé peut se présenter sous deux étapes :

- Une étape préliminaire, qui a pour objectif d'éliminer les carotènes contenus dans le concentré de tomate. Le solvant le plus approprié, et dont lequel le  $\alpha$ -carotène et le  $\beta$ -carotène sont parfaitement solubles, est le méthanol.

- Ensuite, vient l'étape de la récupération du lycopène par le tétrachlorure de carbone, ce solvant présente une affinité remarquable pour le lycopène.

En fait, dans cette étape, nous avons utilisé un mélange de deux solvants non miscibles, tétrachlorure de carbone - méthanol, de sorte que les  $\alpha$  et  $\beta$ -carotène restant, se dissolvent dans le méthanol, ce qui permet au tétrachlorure de carbone de s'infiltrer aisément dans le solide pour dissoudre le lycopène, sans être gêné par ses carotènes.

#### Matériels utilisés:

Nous avons utilisé lors de nos manipulations :

- un erlen-mayer de 250 ml
- un bareau-magnétique
- une plaque chauffante munie d'une agitation magnétique
- un cristallisateur
- une pompe à vide
- un entonnoir-buchner, un entonnoir
- un ballon à deux cols avec rodages (un 29/32 et l'autre 14/23)

- un réfrigérant rodé : 29/32
- un thermomètre avec rodage 14/23
- deux ampoules à décanter de 500 ml
- du papier filtre
- trois fioles de 100 ml
- un rotavapeur de rodage 29/32
- un ballon à un col de 100 ml, de rodage 29/32

Produits utilisés:

- comme solvants d'extraction, nous avons employé le tétrachlorure de carbone :  $\text{CCl}_4$  et le méthanol :  $\text{CH}_3\text{OH}$

| solvants               | caractéristiques   |                          |                        |
|------------------------|--------------------|--------------------------|------------------------|
|                        | densité $d_{20}^4$ | température d'ébullition | indice de réfraction n |
| $\text{CCl}_4$         | 1.59               | 77 °C                    | 1.4607                 |
| $\text{CH}_3\text{OH}$ | 0.79               | 64 °C                    | 1.3288                 |

- pour éliminer l'eau, nous avons utilisé un agent séchant: le sulfate de sodium anhydre :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- nous avons aussi effectué des lavages à l'eau.

Mode opératoire:

Etape 1:

- une quantité m de concentré de tomate est mise dans un erlen de 250 ml

- on y ajoute 130 ml de méthanol, et on laisse agiter pendant 15 minutes à température ambiante.

- on procède ensuite à une filtration sous vide.

Le filtrat, de couleur jaune, contenant le  $\alpha$ -carotène et le  $\beta$ -carotène dissous dans le méthanol peut être jeté.

Le substrat sera utilisé dans l'étape suivante comme charge de l'extraction.

#### Etape 2:

- le substrat récupéré de la filtration précédente est mis dans un ballon de 500 ml.

- on y ajoute 150 ml de mélange : tétrachlorure de carbone-méthanol (75 ml - 75 ml), puis on laisse agiter pendant un certain temps t (temps de contact); à une température fixée I (température d'extraction), c'est l'étape 1 de l'extraction.

Pour réaliser ce montage, nous avons utilisé un cristallisateur rempli d'eau, dont lequel le ballon, contenant les solvants d'extraction, la charge et le bareau magnétique, y est plongé.

L'eau est chauffée par contact avec la plaque, l'agitation est assurée par un système d'agitation magnétique.

La température de l'extraction est mesurée par un thermomètre fixé sur un col du ballon, le deuxième col sera utilisé pour

récupérer par reflux, les vapeurs des solvants en y plaçant un réfrigérant (voir fig. II.1).

- Par la suite, le contenu du ballon est filtré sous vide (fig. II.2). Le filtrat est récupéré dans une ampoule à décanter, nous constatons qu'il est formé de deux phases immiscibles : une phase rouge, contenant le lycopène dissout dans le  $\text{CCl}_4$ , et une phase jaune, contenant le  $\beta$ -carotène et le  $\alpha$ -carotène dissout dans le méthanol.

- Le substrat, de couleur encore rouge, est de nouveau utilisé pour un deuxième étage d'extraction; par conséquent, les opérations de l'étage 1 sont reproduites avec les mêmes conditions (même temps de contact et même température d'extraction), puis le contenu du ballon est de nouveau filtré.

- Le substrat obtenu, réduit à l'état de poudre peut être jeté, quand au filtrat, il sera mélangé au premier dans l'ampoule à décanter.

- On y ajoute 180 ml d'eau, puis on agite, et on laisse reposer pendant 20 minutes. En effet, l'eau et le méthanol, étant parfaitement miscibles, il ne peut se former que deux phases.

- La phase rouge du  $\text{CCl}_4$  est recueillie dans une autre ampoule à décanter alors que la phase aqueuse est jetée.

- On effectue de nouveau deux lavages à l'eau (avec extraction de la phase aqueuse) pour éliminer complètement le méthanol.

### LEGENDE

- 1, Plaque chauffante munie d'une agitation magnétique.
- 2, Ballon contenant, le mélange de solvants, la charge et le barreau aimanté
- 3, Thermomètre
- 4, Réfrigérant
- 5, Support avec noix et statifs
- 6, Cristallisoir contenant de l'eau

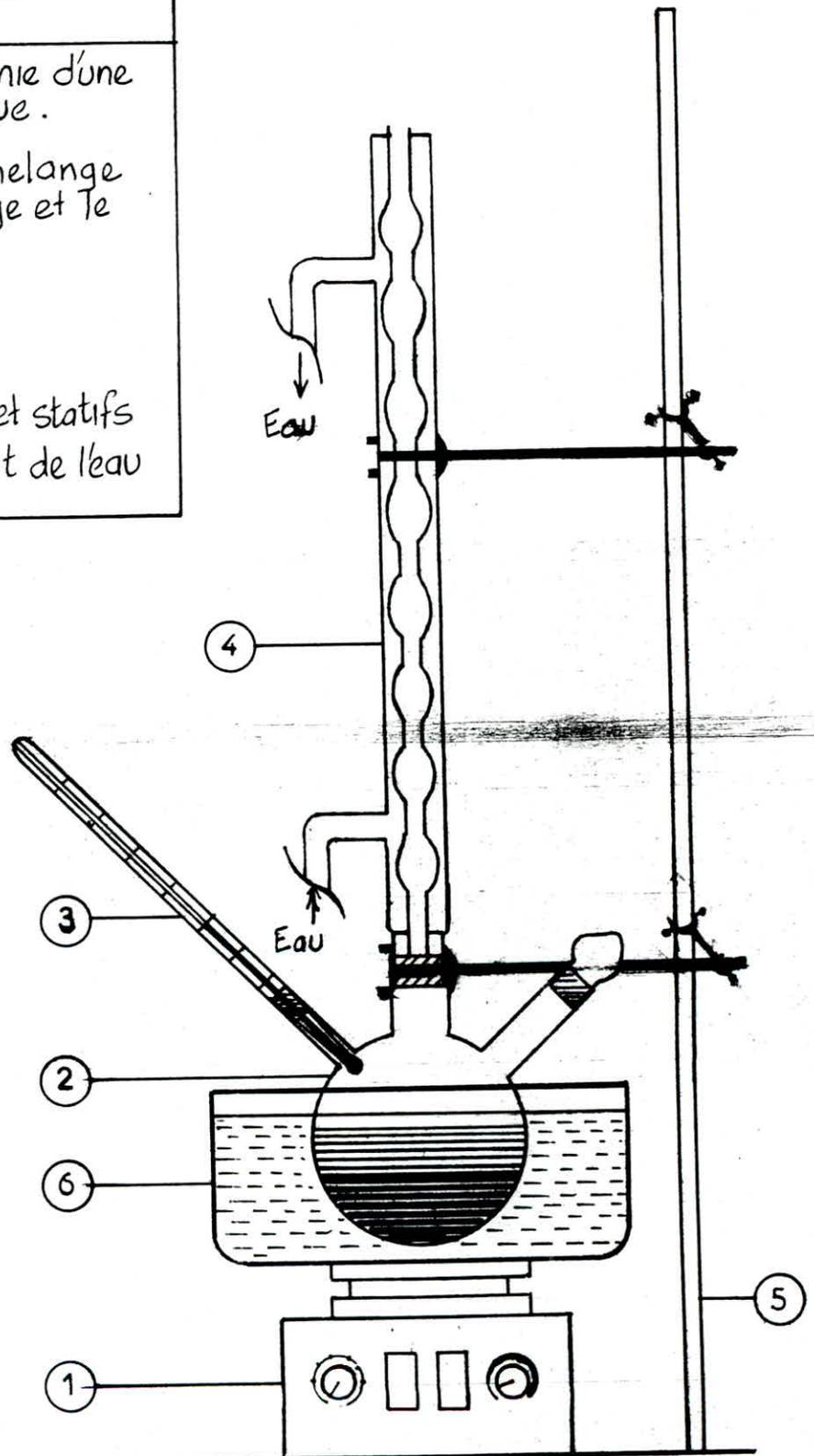


fig II 1 Appareillage de l'extraction  
du Lycopène

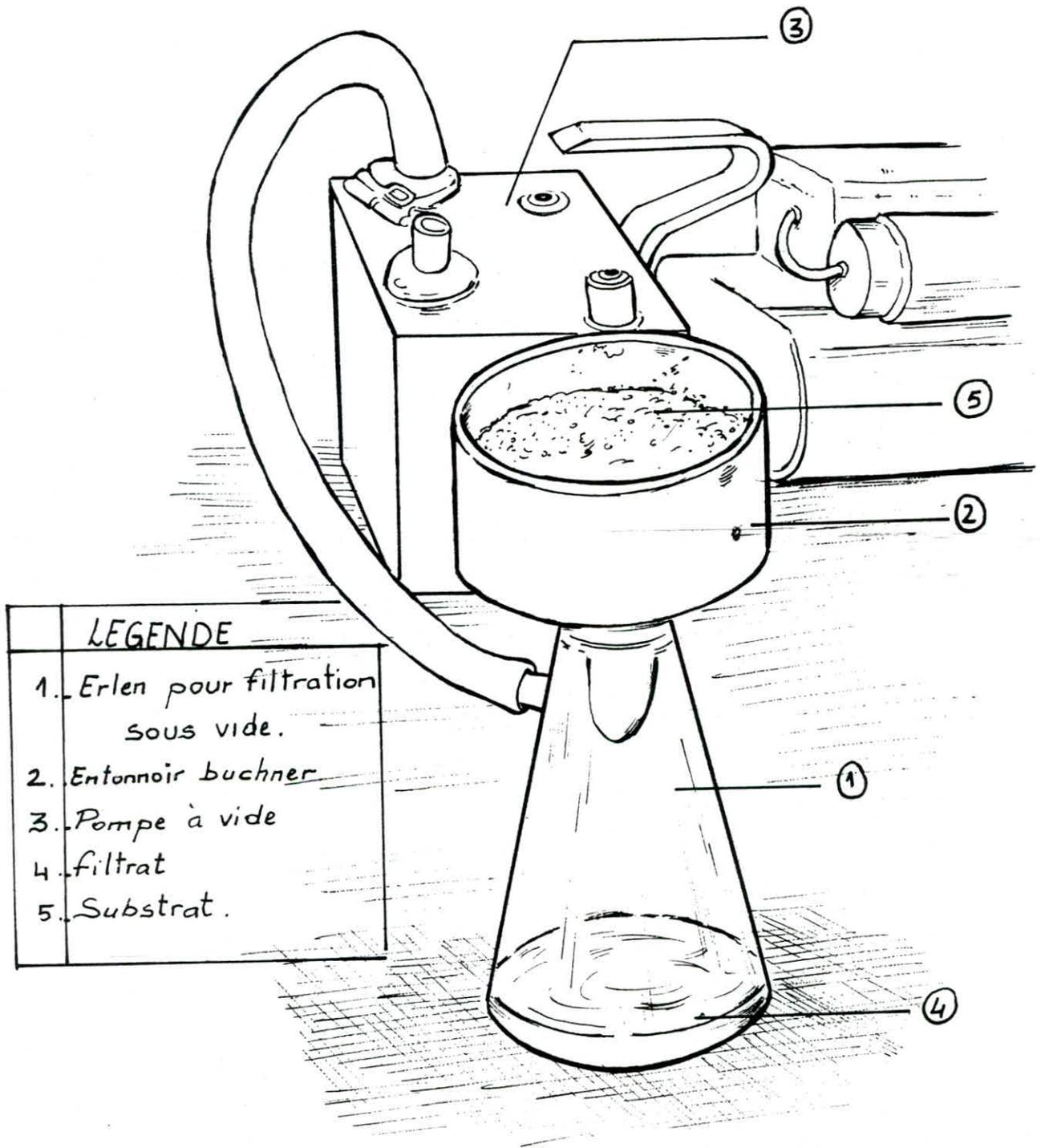


fig II 2 Filtration sous vide

- Enfin, on sèche la phase organique dans un erlen, sur du sulfate de sodium anhydre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pendant 20 minutes.

- La solution séchée, est filtrée sur papier dans un ballon, puis distillée dans un rotavapeur.

- Le rendement en lycopène est déterminé par gravimétrie :

$$\eta = \frac{\text{masse du ballon après distillation} - \text{masse du ballon vide}}{\text{masse } m \text{ de concentré de tomate utilisé}} \times 100$$

### II.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX:

Soit le plan factoriel  $2^3$ , illustré par un cube, où chacun des trois paramètres : T (température d'extraction), t (temps de contact solide-liquide) et (F/S) (rapport charge-solvant), possède deux niveaux de variation et apparait quatre fois sous la même valeur (fig. II.3).

- Températures d'extraction:

$$T_1 = 18^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad T_2 = 40^\circ\text{C}$$

- Temps de contact solide-liquide:

$$t_1 = 10 \text{ minutes} \quad \text{et} \quad t_2 = 20 \text{ minutes}$$

- Rapports massiques charge-solvant:

$$(F/S)_1 = F_1/S \quad \text{et} \quad (F/S)_2 = F_2/S$$

où  $F_1 = m_1 = 80 \text{ g}$  et  $F_2 = m_2 = 120 \text{ g}$  sont les quantités de tomate utilisées.

S : la masse du mélange de solvants d'extraction.

$$S = (0,79 \times 75) + (1,59 \times 75) = 178,5 \text{ g}$$



par conséquent :

$$(F/S)_1 = 80/178,5 = 0,448 \quad \text{et} \quad (F/S)_2 = 120/178,5 = 0,672.$$

- Les valeurs inférieures et supérieures que nous avons attribué aux paramètres considérés, sont indiquées dans le tableau (I).

| paramètres  | données           |                   |
|-------------|-------------------|-------------------|
|             | valeur inférieure | valeur supérieure |
| T (°C)      | 18                | 40                |
| t (minutes) | 10                | 20                |
| (F/S)       | 0,448             | 0,672             |

Tableau (I)

Les rendements en lycopène ( $\eta_i$ ), obtenus pour chacune des huit expériences du plan factoriel  $2^3$  (fig. II.3) sont résumés dans le tableau (II).

| expérience N°i | T(°C) | t(mn) | (F/S) | $\eta_i$ |
|----------------|-------|-------|-------|----------|
| 1              | 18    | 20    | 0,672 | 0,1958 % |
| 2              | 40    | 20    | 0,672 | 0,1704 % |
| 3              | 18    | 10    | 0,448 | 0,1604 % |
| 4              | 40    | 10    | 0,448 | 0,1876 % |
| 5              | 18    | 20    | 0,448 | 0,2036 % |
| 6              | 40    | 20    | 0,448 | 0,1738 % |
| 7              | 18    | 10    | 0,672 | 0,2260 % |
| 8              | 40    | 10    | 0,672 | 0,2314 % |

Tableau (II)

Passons aux coordonnées réduites définies par :

$$\alpha = \frac{T - (18+40)/2}{(40-18)/2} = \frac{T-29}{11} \quad \text{pour la température d'extraction}$$

$$\beta = \frac{t - (10+20)/2}{(20-10)/2} = \frac{t-15}{5} \quad \text{pour le temps de contact solide-liquide}$$

$$\delta = \frac{(F/S) - (0,672-0,448)/2}{(0,672-0,448)/2} = \frac{(F/S) - 0,56}{0,112} \quad \text{pour le rapport charge-solvant}$$

nous obtenons :

|          |    |    |
|----------|----|----|
| T °C     | 18 | 40 |
| $\alpha$ | -1 | +1 |

|         |    |    |
|---------|----|----|
| t(mn)   | 10 | 20 |
| $\beta$ | -1 | +1 |

|          |       |       |
|----------|-------|-------|
| F/S      | 0,448 | 0,672 |
| $\delta$ | -1    | +1    |

Le tableau (II) pourrait se mettre alors sous la forme suivante :

| expérience N°i | $\alpha$ | $\beta$ | $\delta$ | $\eta_i$ |
|----------------|----------|---------|----------|----------|
| 1              | -        | +       | +        | 0,1958 % |
| 2              | +        | +       | +        | 0,1704 % |
| 3              | -        | -       | -        | 0,1604 % |
| 4              | +        | -       | -        | 0,1876 % |
| 5              | -        | +       | -        | 0,2036 % |
| 6              | +        | +       | -        | 0,1738 % |
| 7              | -        | -       | +        | 0,2260 % |
| 8              | +        | -       | +        | 0,2314 % |

Tableau (III)

## II.4 CALCUL DES EFFETS DES PARAMETRES OPERATOIRES

### SUR LE RENDEMENT :

Nous nous sommes inspirés pour l'élaboration de ces calculs de la méthode : " Quicker Methods " [14], appelée aussi méthode rapide pour le calcul des effets des paramètres opératoires sur un rendement.

#### II.4.1 Calcul des effets individuels sur le rendement:

##### II.4.1.1 Calcul de l'effet de la température d'extraction I

$$E(\tau) = \frac{\sum_1^8 \alpha_i \eta_i}{4} = - 0,0056 \%$$

##### II.4.1.2 Calcul de l'effet du temps de contact t:

$$E(t) = \frac{\sum_1^8 \beta_i \eta_i}{4} = - 0,0154 \%$$

##### II.4.1.3 Calcul de l'effet du rapport charge-solvant (E/S):

$$E(E/S) = \frac{\sum_1^8 \delta_i \eta_i}{4} = + 0,0245 \%$$

#### II.4.2 Calcul des effets d'interaction sur le rendement:

##### II.4.2.1 Calcul de l'effet d'interaction entre la

température I et le temps de contact t:

$$E(T \times t) = \frac{\sum_1^8 \alpha_i \beta_i \eta_i}{4} = - 0,0219 \%$$

II.4.2.2 Calcul de l'effet d'interaction entre la température T et le rapport charge-solvant (F/S):

$$E(T \times F/S) = \frac{\sum_1^8 \alpha_i \delta_i \eta_i}{4} = - 0,0043 \%$$

II.4.2.3 Calcul de l'effet d'interaction entre le temps de contact t et le rapport charge-solvant (F/S):

$$E(t \times F/S) = \frac{\sum_1^8 \beta_i \delta_i \eta_i}{4} = - 0,0301 \%$$

II.4.2.4 Calcul de l'effet d'interaction entre les trois paramètres T, t et (F/S):

$$E(T \times t \times F/S) = \frac{\sum_1^8 \alpha_i \beta_i \delta_i \eta_i}{4} = + 0,0065 \%$$

## II.5 INTERPRETATION DES RESULTATS ET DISCUSSION:

Le calcul des effets a été effectué essentiellement pour établir une expression mathématique du rendement en fonction des trois paramètres T, t et (F/S) ou  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$  respectivement.

L'analyse préliminaire de  $E(T) = - 0,0056$  conduirait à conclure que l'augmentation de T de 18 à 40 °C impliquerait une diminution du rendement de 0,0056 %, ce qui est en contradiction avec les prévisions de la théorie de l'extraction par solvant.

Il faut souligner à cet égard que les effets individuels et les effets d'interaction entre deux paramètres n'ont aucune

signification physique, car les trois paramètres sont constamment en interaction; par conséquent l'effet d'un paramètre seul ne peut être indépendant des deux autres. De même l'effet d'interaction entre deux paramètres est dépendant du troisième.

Donc, l'effet ayant une signification physique est l'effet d'interaction entre les trois facteurs :

$$E(T \times t \times F/S) = 0,0065 \%$$

Comme nous avons obtenu un rendement maximal : (tableau III)

$$\eta = 0,2314 \%$$

|               |   |
|---------------|---|
| $\alpha = +1$ | $\Rightarrow T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| $\beta = -1$  | $\Rightarrow t = 10 \text{ mn}$             |
| $\delta = -1$ | $\Rightarrow (F/S) = 0,672$                 |

nous concluons que :

- une augmentation de T de 18 à 40 °C
- une diminution de t de 20 à 10 mn
- une augmentation de (F/S) de 0,448 à 0,672

entraînerait une augmentation du rendement de 0,0065 % .

Il est par ailleurs utile de mentionner que les résultats obtenus sont en accord avec la théorie, en effet :

- l'élévation de la température a une influence favorable, car elle accroît la solubilité, facilite la diffusion du soluté et diminue la viscosité du solvant.

- la diminution du temps de contact évite le retour des molécules vers le solide, région appauvrie en soluté (phénomène d'osmose inverse).

- l'augmentation du rapport charge-solvant (F/S) est aussi favorable à l'obtention d'un bon rendement, en effet :

\* si la masse de solvant S est maintenue constante, la quantité d'extrait récupérée sera d'autant plus grande que la charge F est importante,

\* si la charge F est maintenue constante, l'obtention d'un maximum d'extrait exige une quantité de solvant minimale.

En conclusion, nous pouvons attribuer au plan factoriel considéré  $2^3$  un optimum  $\eta = 0,2314 \%$  de coordonnées (T = 40 °C, t = 10 mn, (F/S) = 0,672).

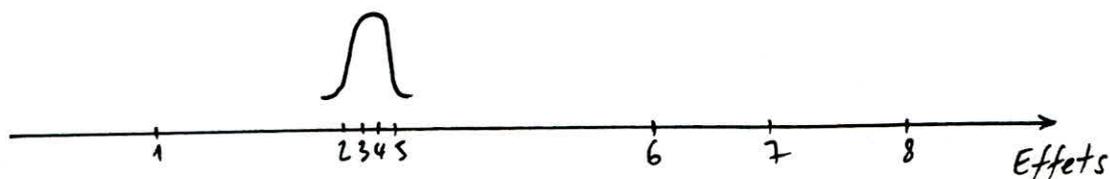
## II.6 ETABLISSEMENT DU MODELE MATHEMATIQUE : $\eta = f(T, t, F/S)$

### II.6.1 Méthode utilisant les effets des paramètres sur le rendement: [14]

En portant sur un axe orienté, les valeurs des effets calculés précédemment, nous remarquons que les points sont relativement éloignés les uns des autres (fig. II.4), par conséquent, la loi de randomisation [14] suggère que l'expression polynomiale du rendement dépend de tous les effets considérés.

#### Remarque:

Si certains points représentant les différents effets, présentent un entassement, comme le montre le graphe ci-dessous,



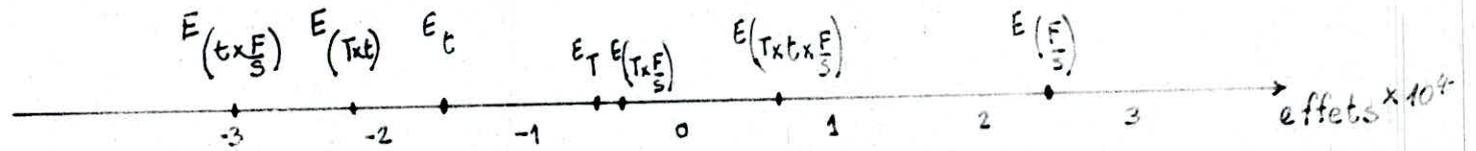


fig II 4. Représentation des effets des paramètres sur un axe orienté.

nous les considérons, d'après la loi de randomisation comme des points situés à l'intérieur d'une courbe de Gauss, l'expression polynomiale du rendement serait par conséquent indépendante des effets qu'ils représentent.

Le modèle mathématique suggéré pour notre cas est :

$$\eta = \eta_0 + \frac{E(T)}{2} \cdot \alpha + \frac{E(t)}{2} \cdot \beta + \frac{E(F/S)}{2} \cdot \delta + \frac{E(T \times t)}{2} \cdot \alpha \cdot \beta + \frac{E(T \times F/S)}{2} \cdot \alpha \cdot \delta + \frac{E(t \times F/S)}{2} \cdot \beta \cdot \delta + \frac{E(T \times t \times F/S)}{2} \cdot \alpha \cdot \beta \cdot \delta$$

où  $\eta_0 = \frac{\sum \eta_i}{8} = 0,1936 \%$

en substituant les valeurs des effets :

$$\eta = 0,1936\% - \frac{0,0056\%}{2} \cdot \alpha - \frac{0,0154\%}{2} \cdot \beta + \frac{0,0245\%}{2} \cdot \delta - \frac{0,0219\%}{2} \cdot \alpha \cdot \beta - \frac{0,0043\%}{2} \cdot \alpha \cdot \delta - \frac{0,0301\%}{2} \cdot \beta \cdot \delta + \frac{0,0065\%}{2} \cdot \alpha \cdot \beta \cdot \delta$$

nous rappelons que :  $\alpha = \frac{T - 29}{11}$ ,  $\beta = \frac{t - 15}{5}$  et  $\delta = \frac{F/S - 0,56}{0,112}$

### II.6.2 Méthode des moindres carrés:

Soit l'expression polynomiale du rendement :

$$\eta = C_0 + C_1 \alpha + C_2 \beta + C_3 \delta + C_4 \alpha \beta + C_5 \alpha \delta + C_6 \beta \delta + C_7 \alpha \beta \delta ,$$

Il s'agit de déterminer les coefficients  $C_i$ ,  $i = 0, \dots, 7$  par la méthode des moindres carrés.

Posons pour cela  $B = \sum_1^8 (\eta_i - \eta)^2$  expression à minimiser

$$B = \sum_1^8 (\eta_i - C_0 - C_1 \alpha_i - C_2 \beta_i - C_3 \delta_i - C_4 \alpha_i \beta_i - C_5 \alpha_i \delta_i - C_6 \beta_i \delta_i - C_7 \alpha_i \beta_i \delta_i)^2$$

$$\frac{dB}{dC_0} = -2 \sum_1^8 (\eta_i - C_0 - C_1 \alpha_i - C_2 \beta_i - C_3 \delta_i - C_4 \alpha_i \beta_i - C_5 \alpha_i \delta_i - C_6 \beta_i \delta_i - C_7 \alpha_i \beta_i \delta_i) = 0$$

$$\Rightarrow \sum_1^8 \eta_i - \sum_1^8 C_0 - \cancel{C_1 \sum_1^8 \alpha_i} - \cancel{C_2 \sum_1^8 \beta_i} - \cancel{C_3 \sum_1^8 \delta_i} - \cancel{C_4 \sum_1^8 \alpha_i \beta_i} - \cancel{C_5 \sum_1^8 \alpha_i \delta_i} - \cancel{C_6 \sum_1^8 \beta_i \delta_i} - \cancel{C_7 \sum_1^8 \alpha_i \beta_i \delta_i} = 0$$

$$\Rightarrow \sum_1^8 \eta_i = 8 C_0 \Rightarrow \boxed{C_0 = \frac{\sum_1^8 \eta_i}{8}}$$

de même

$$\frac{dB}{dC_1} = 0 \Rightarrow \boxed{C_1 = \frac{\sum_1^8 \alpha_i \eta_i}{8}}$$

$$\frac{dB}{dC_2} = 0 \Rightarrow \boxed{C_2 = \frac{\sum_1^8 \beta_i \eta_i}{8}}$$

$$\frac{dB}{dC_3} = 0 \Rightarrow \boxed{C_3 = \frac{\sum_1^8 \delta_i \eta_i}{8}}$$

$$\frac{dB}{dC_4} = 0 \Rightarrow \boxed{C_4 = \frac{\sum_1^8 \alpha_i \beta_i \eta_i}{8}}$$

$$\frac{dB}{dC_5} = 0 \Rightarrow C_5 = \frac{\sum_1^8 \alpha_i \delta_i \eta_i}{8}$$

$$\frac{dB}{dC_6} = 0 \Rightarrow C_6 = \frac{\sum_1^8 \beta_i \delta_i \eta_i}{8}$$

$$\frac{dB}{dC_7} = 0 \Rightarrow C_7 = \frac{\sum_1^8 \alpha_i \beta_i \delta_i \eta_i}{8}$$

après calcul on obtient :

$$C_0 = 0,1936 \% \quad C_3 = \frac{0,0245 \%}{2} \quad C_6 = - \frac{0,0301 \%}{2}$$

$$C_1 = - \frac{0,0056 \%}{2} \quad C_4 = - \frac{0,0219 \%}{2} \quad C_7 = \frac{0,0065 \%}{2}$$

$$C_2 = - \frac{0,0154 \%}{2} \quad C_5 = - \frac{0,0043 \%}{2}$$

### II.6.3 Conclusion:

Nous constatons que les coefficients obtenus par cette méthode sont identiques à ceux proposés par la méthode utilisant les effets des paramètres sur le rendement, donc les deux méthodes convergent vers le même modèle mathématique.

### II.7 ANALYSE QUANTITATIVE DU MODELE:

Le tableau IV donne les valeurs des rendements  $\eta_{exp}$  obtenus par

les expériences, et celles des rendements  $\eta_{mod}$  données par le modèle établi. On appelle résidu R la différence - .

| $\alpha$ | $\beta$ | $\delta$ | $\eta_{exp}$ | $\eta_{mod}$ | $R = \eta_{exp} - \eta_{mod}$ |
|----------|---------|----------|--------------|--------------|-------------------------------|
| -        | +       | +        | 0,1958 %     | 0,1957 %     | 0,0001 %                      |
| +        | +       | +        | 0,1704 %     | 0,1704 %     | 0,0000 %                      |
| -        | -       | -        | 0,1604 %     | 0,1604 %     | 0,0000 %                      |
| +        | -       | -        | 0,1876 %     | 0,1875 %     | 0,0001 %                      |
| -        | +       | -        | 0,2036 %     | 0,2035 %     | 0,0001 %                      |
| +        | +       | -        | 0,1738 %     | 0,1738 %     | 0,0000 %                      |
| -        | -       | +        | 0,2260 %     | 0,2258 %     | 0,0002 %                      |
| +        | -       | +        | 0,2314 %     | 0,2313 %     | 0,0001 %                      |

Tableau (IV)

### II.7.1 Calcul de la précision moyenne sur chaque coefficient ou erreur standard:

La précision moyenne sur chaque coefficient  $C_i$ ,  $i = 1, \dots, 7$  est donnée par l'expression de l'écart type S

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 C_i}{7}} \quad [14]$$

où 7 est le nombre de coefficients dans le modèle.

|                 |
|-----------------|
| $S = 0,0005 \%$ |
|-----------------|

### II.7.2 Calcul de la précision sur le système (rendement):

La précision sur le rendement est donnée par l'écart type du système.

$$\sigma = \sqrt{\frac{S \times 2}{4}} \cdot S \quad [14]$$

où : S est l'écart type de chaque coefficient.

S est le nombre d'expérience.

2 est le nombre de niveau de variation de chaque paramètre opératoire.

4 est le nombre d'apparition de chaque paramètre sous la même valeur.

$$\sigma = 0,0010 \%$$

L'expression du modèle s'écrirait :

$$\begin{aligned} \eta = & 0,1936 \% \quad - 0,0028 \% \cdot \alpha \quad - 0,0077 \% \cdot \beta \\ & (\pm 0,0010 \%) \quad (\pm 0,0005 \%) \quad (\pm 0,0005 \%) \\ & + 0,0122 \% \cdot \delta \quad - 0,0109 \% \cdot \alpha \cdot \beta \quad - 0,0022 \% \cdot \alpha \cdot \delta \\ & (\pm 0,0005 \%) \quad (\pm 0,0005 \%) \quad (\pm 0,0005 \%) \\ & - 0,0150 \% \cdot \beta \cdot \delta \quad + 0,0032 \% \cdot \alpha \cdot \beta \cdot \delta \\ & (\pm 0,0005 \%) \quad (\pm 0,0005 \%) \end{aligned}$$

### II.8 OPTIMISATION:

Soit la fonction  $\eta = f(\alpha, \beta, \delta)$  à optimiser

$$\begin{aligned} \eta = & 0,1936\% - \frac{0,0056\%}{2} \cdot \alpha - \frac{0,0154\%}{2} \cdot \beta + \frac{0,0245\%}{2} \cdot \delta - \frac{0,0219\%}{2} \cdot \alpha \cdot \beta \\ & - \frac{0,0043\%}{2} \cdot \alpha \cdot \delta - \frac{0,0301\%}{2} \cdot \beta \cdot \delta + \frac{0,0065\%}{2} \cdot \alpha \cdot \beta \cdot \delta \end{aligned}$$

L'extremum de cette fonction s'il existe est déterminé en résolvant le système :

$$\frac{\partial n}{\partial \alpha} = 0 \Rightarrow 0,0056 + 0,0219.\beta + 0,0043.\delta - 0,0065.\beta\delta = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial n}{\partial \beta} = 0 \Rightarrow 0,0154 + 0,0219.\alpha + 0,0301.\delta - 0,0065.\alpha\delta = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial n}{\partial \delta} = 0 \Rightarrow 0,0245 - 0,0043.\alpha - 0,0301.\beta + 0,0065.\alpha\beta = 0 \quad (3)$$

de l'équation (2)  $\Rightarrow 154 + 219.\alpha = 65.\alpha\delta - 301.\delta \Rightarrow \delta = \frac{154 + 219.\alpha}{65.\alpha - 301}$

de l'équation (3)  $\Rightarrow 245 - 43.\alpha = 301.\beta - 65\alpha.\beta \Rightarrow \beta = \frac{245 - 43.\alpha}{301 - 65.\alpha}$

en substituant dans (1) :

$$56 + 219 \cdot \frac{245 - 43.\alpha}{301 - 65.\alpha} + 43 \cdot \frac{154 + 219.\alpha}{65.\alpha - 301} - 65 \cdot \frac{245 - 43.\alpha}{301 - 65.\alpha} \cdot \frac{154 + 219.\alpha}{301 + 65.\alpha} = 0$$

après calcul, on obtient une équation du second degré en  $\alpha$  :

$$- 848705.\alpha^2 + 7860314.\alpha - 21683039 = 0$$

$$= -1,18.10^6 < 0 \Rightarrow \text{l'équation n'admet pas de racines.}$$

donc la fonction rendement  $\eta = f(\alpha, \beta, \delta)$  n'admet pas d'extremum.

Par conséquent l'optimum est situé sur l'un des sommets du cube formant le plan factoriel  $2^3$ .

En effet, nous avons obtenu lors des expériences un rendement

maximal pour :

$T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 10 \text{ mn}$ ,  $(F/S) = 0,672$ , correspondant respectivement à:  $\alpha = +1$ ,  $\beta = -1$ ,  $\delta = +1$ .

Pour justifier l'existence de ce point optimum, nous avons effectué trois séries d'expériences en faisant varier dans chaque série un seul paramètre tout en gardant les deux autres constants.

a)  $\alpha = +1$ ,  $\beta = -1$  et  $\delta$  variable.

b)  $\beta = -1$ ,  $\delta = +1$  et  $\alpha$  variable.

c)  $\alpha = +1$ ,  $\delta = +1$  et  $\beta$  variable.

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suivants :

tableau Va :  $\alpha = +1$  ;  $\beta = -1$

| $\delta$ | -1       | - 0,5    | 0        | 0,5      | 0,75     | 1        |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| m=F      | 80       | 90       | 100      | 110      | 115      | 120      |
| $\eta$   | 0,1876 % | 0,1987 % | 0,2094 % | 0,2207 % | 0,2261 % | 0,2314 % |

tableau Vb :  $\beta = -1$  ;  $\delta = +1$

| $\alpha$ | -1       | - 0,36   | 0        | 0,54     | 1        |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| T(°C)    | 18       | 25       | 29       | 35       | 40       |
| $\eta$   | 0,2260 % | 0,2278 % | 0,2287 % | 0,2304 % | 0,2314 % |

tableau Vc :  $\alpha = +1$  ;  $\delta = +1$

| $\beta$ | -1       | - 0,4    | 0        | 0,6      | +1       |
|---------|----------|----------|----------|----------|----------|
| t(mn)   | 10       | 13       | 15       | 18       | 20       |
| $\eta$  | 0,2314 % | 0,2135 % | 0,2010 % | 0,1830 % | 0,1704 % |

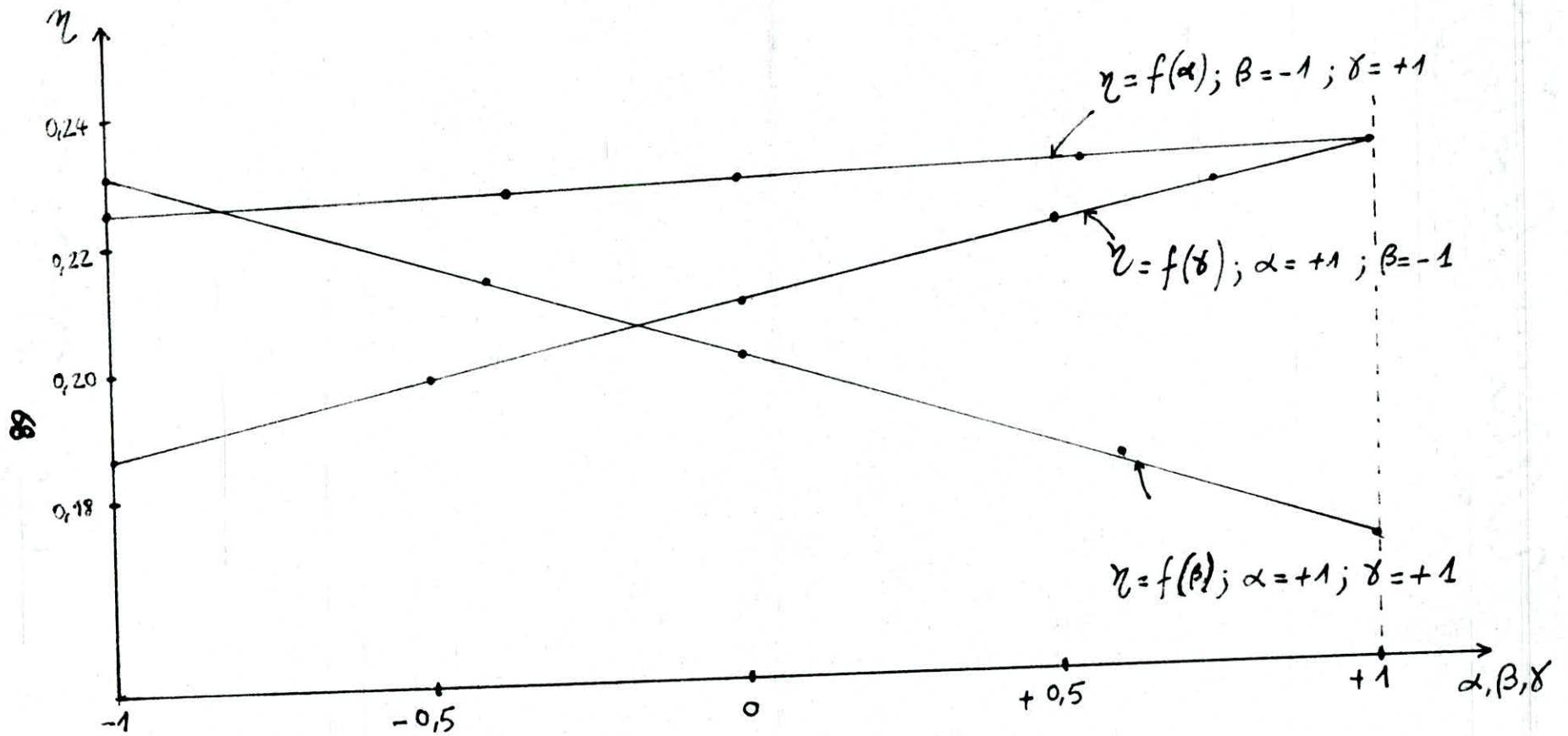


fig II 5

Traçons sur un même repère (fig. II.5) les courbes :

$$\eta = f(\delta) \text{ avec } \alpha = +1 \text{ et } \beta = -1$$

$$\eta = f(\alpha) \text{ avec } \beta = -1 \text{ et } \delta = +1$$

$$\eta = f(\beta) \text{ avec } \alpha = +1 \text{ et } \delta = +1$$

#### discussion et interprétation:

- la courbe  $\eta = f(\delta)$  est strictement monotone, croissante entre  $[-1, +1]$ , le rendement en lycopène est alors maximum pour  $\delta = +1$ ,

- de même la courbe  $\eta = f(\alpha)$  est strictement monotone, croissante entre  $[-1, +1]$ , le rendement en lycopène est maximum pour  $\alpha = +1$ ,

- par contre la courbe  $\eta = f(\beta)$  est strictement monotone, décroissante entre  $[-1, +1]$ , le rendement en lycopène est maximum pour  $\beta = -1$ .

#### Conclusion:

L'analyse simultanée des trois courbes, nous amène à conclure une fois de plus que nous obtenons un rendement maximum  $\eta = 0,2314\%$  pour  $\alpha = +1$ ,  $\beta = -1$  et  $\delta = +1$  correspondant respectivement à  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $t = 10 \text{ mn}$  et  $(F/S) = 0,672$ .

#### II.9 IDENTIFICATION:

Nous avons utilisé dans l'étape d'identification du lycopène deux méthodes d'analyse :

- La chromatographie en phase liquide (HPLC)
- La spectroscopie électronique (UV / visible)

Notons que nous avons analysé le produit obtenu dans les conditions opératoires optimum de l'extraction ( $T = 40^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 10$  mn et  $F/S = 0,672$ ), avec un rendement de 0,2314 %.

### II.9.1 La chromatographie en phase liquide:

#### - Principe:

La chromatographie en phase liquide est une méthode physique de séparation dans laquelle les composants à séparer sont répartis entre deux phases, l'une d'entre elles est constituée par un lit de matériaux stationnaire tassé dans une colonne, au travers duquel s'infiltrer la deuxième phase.

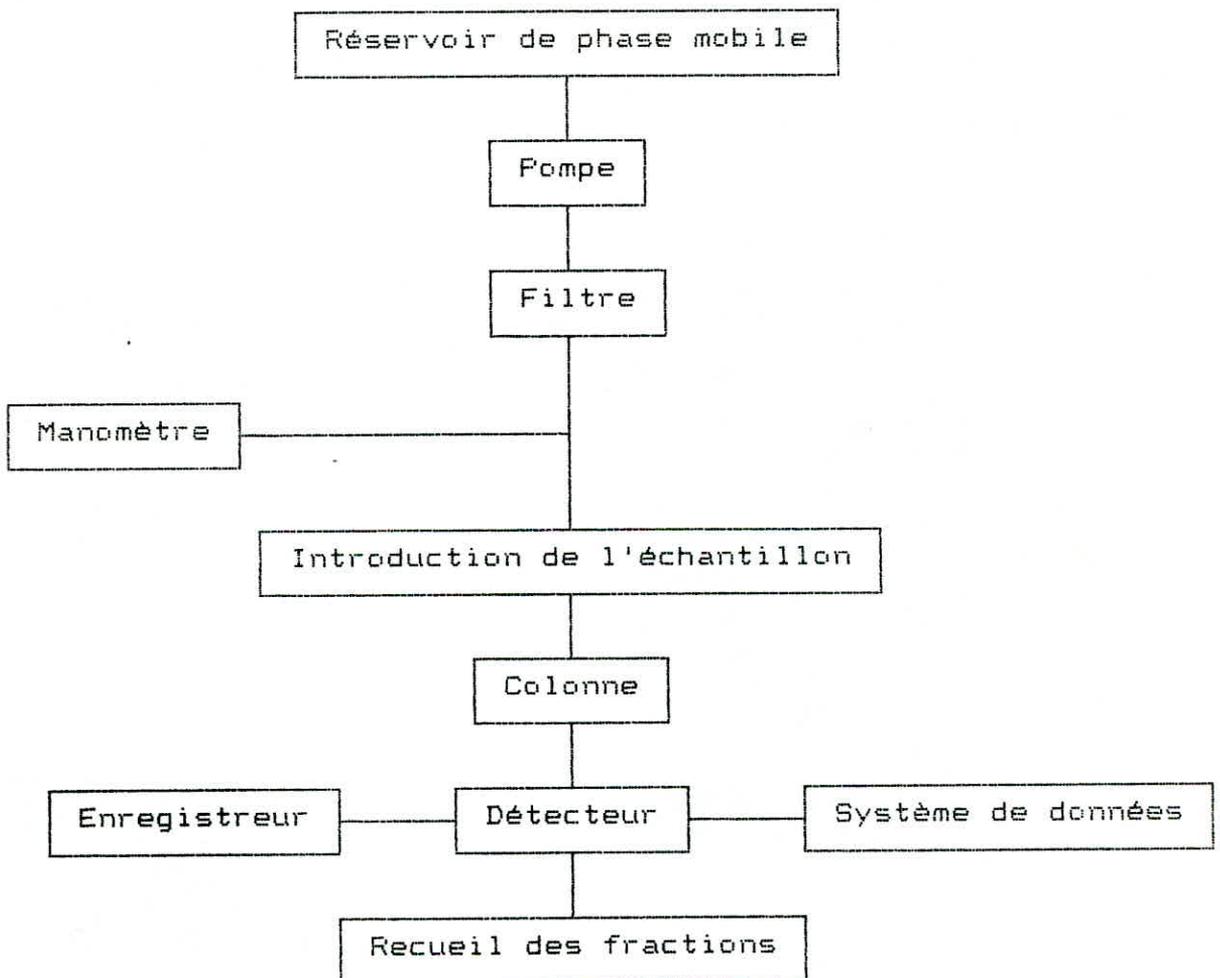
Le processus chromatographique est le résultat d'adsorptions et de désorptions répétées lors de la traversée de la phase stationnaire, et la séparation obtenue est due aux différences entre les coefficients de partage des composants de l'échantillon.

Le schéma fonctionnel d'un système typique de chromatographie en phase liquide se compose essentiellement [15] d'une pompe assurant la propulsion de la phase mobile, d'un dispositif d'introduction de l'échantillon, d'une colonne renfermant la phase stationnaire et d'un détecteur pour observer la séparation effectuée et fournir des données permettant l'évaluation

qualitative et quantitative des résultats.

Cette évaluation peut être effectuée en enregistrant la réponse du détecteur en fonction du temps (chromatogramme) ou à l'aide d'un système de traitement de données.

Le système chromatographique permet également de recueillir les composants séparés par la colonne.



- Mode opératoire:

En raison de l'indisponibilité de substance pure (lycopène,  $\beta$  et  $\alpha$ .carotène), nous nous sommes basés pour l'identification de nos pigments, sur l'étude faite par MDNA.ZAKARIA-KENNETH SIMPSON-PHYLLIS.R.BROWN et ANTE KRSTULOVIC sur l'utilisation de l'analyse HPLC pour la détermination des carotènes dans la tomate [16].

Les caractéristiques de l'appareil que nous avons utilisé sont:

Chromatographe: PERKIN-ELMER Series 10 LC controller

Détecteur: Spectrophotomètre PERKIN-ELMER LC 95 UV / visible

Intégrateur: PERKIN-ELMER LC 1.100

Laboratory Computing Integrator.

Les conditions opératoires données par la publication [16] et que nous avons reproduit, sont résumées dans le tableau VI :

| Eléments                  | Spécifications  |
|---------------------------|---|
| Colonne                   | Whatman Partisil-PXS.10/25 ODS-2 en acier inoxydable longueur 25 cm diamètre intérieur 4,6 mm |
| Phase stationnaire        | LiChrosorb ODS (dimension des particules 10 $\mu$ m)  |
| Phase mobile              | mélange à 8,5 % : chloroforme - acétonitrile  |
| Débit                     | 1 ml / min  |
| Température de la colonne | ambiante  |
| Détecteur                 | UV / visible réglé à 470 nm   |

tableau VI

Remarque :

- Les caroténoïdes ayant un maximum d'absorption à 470 nm sont le lycopène et les xanthophylles rouges [8].

- Les temps de rétention du  $\beta$ -carotène, du  $\alpha$ -carotène et du lycopène purs donnés par la publication [16] sont :

| substance pure     | temps de rétention |
|--------------------|--------------------|
| $\beta$ -carotène  | 8,48 mn            |
| $\alpha$ -carotène | 7,62 mn            |
| lycopène           | 4,63 mn            |

tableau VII

Pour préparer l'échantillon à analyser, nous avons dissout quelque milligramme de la substance à analyser dans du chloroforme. 4 ml de la solution préparée (de couleur rouge) sont ensuite injecté dans l'appareil.

La vitesse du papier et l'atténuation sont fixées respectivement à 10 cm/mn et 128.

Résultats d'analyse :

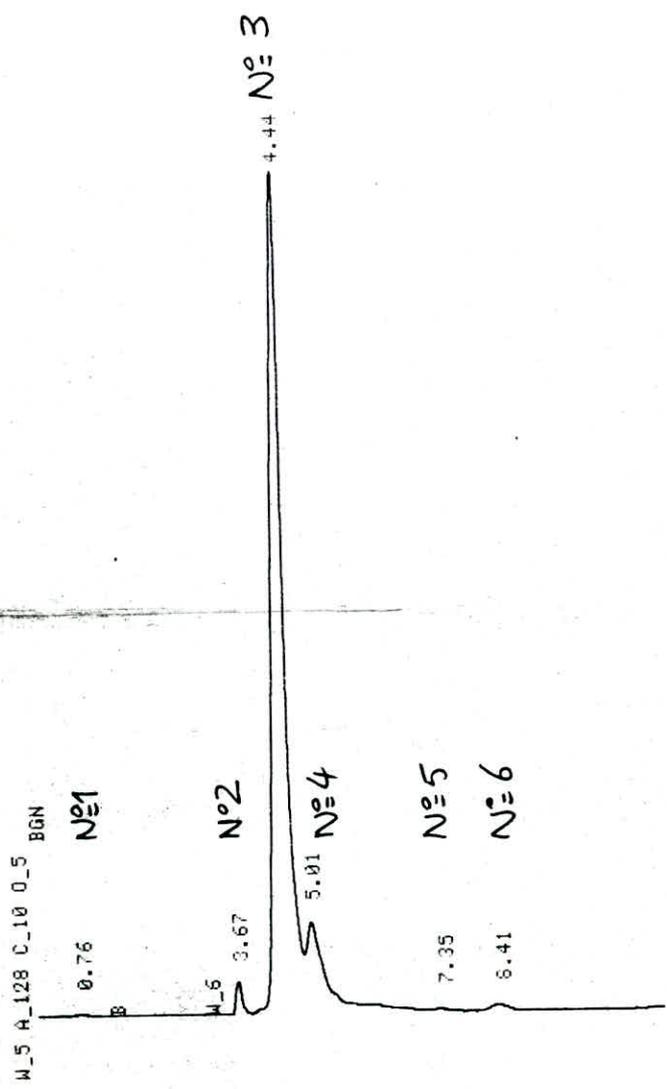
L'analyse qualitative dénote six pics (voir chromatogramme 1)

| N° pic | temps de rétention t (mn) |
|--------|---------------------------|
| 1      | 0,76                      |
| 2      | 3,67                      |
| 3      | 4,44                      |
| 4      | 5,01                      |
| 5      | 7,35                      |
| 6      | 8,41                      |

tableau VIII

85%

FILE 1 RUN 1 STARTED 00:26.0 00/05/92 4 H/L concentré-tomate, phase mobile: chloroforme/acetone/nitrile 85%  
% METHOD 1 ECHANTILLONS LAST EDITED 00:01.1 30/01/01 Débit: 1ml/mn; temps de réponse 20ms



FILE 1 RUN 1 STARTED 00:26.0 30/01/01 IUL LYCOPENE  
% METHOD 1 ECHANTILLONS LAST EDITED 00:01.1 30/01/01

| RT   | AREA     | HEIGHT    | BC | AREA PERCENT | HEIGHT PERCENT |
|------|----------|-----------|----|--------------|----------------|
| 0.76 | 35546    | 1.5062    |    | 0.1907       | 0.1290         |
| 3.67 | 305169   | 38.7090   | T  | 1.5923       | 3.3241         |
| 4.44 | 15683514 | 1005.0951 | T  | 81.8309      | 86.8111        |
| 5.01 | 2879467  | 108.3275  | T  | 15.0240      | 9.3025         |
| 7.35 | 82898    | 3.5240    | T  | 0.4325       | 0.3026         |
| 8.41 | 178154   | 7.3401    | U  | 0.9295       | 0.6303         |

6 PEAKS > AREA REJECT 19165748 TOTAL AREA  
6 PEAKS > HEIGHT REJECT 1164.5020 TOTAL HEIGHT

Chromatogramme 1

### Interprétation:

Par comparaison aux temps de rétention des substances pures du  $\beta$ -carotène, du  $\alpha$ -carotène et du lycopène, nous avons identifié :

- le lycopène : en forte concentration (pic N° 3)
- le  $\beta$ -carotène : en faible concentration (pic N° 6)
- le  $\alpha$ -carotène : à l'état de trace (pic N° 5)

### Remarque:

Les pics N° 2 et 4 apparaissant respectivement avant et après celui du lycopène seraient probablement ceux de la xanthophylle  $C_{40}H_{56}O_2$  et du  $\delta$ -carotène (respectivement) [16].

L'analyse qualitative par HPLC (chromatographie en phase liquide) confirme la présence, en forte concentration du lycopène dans le produit final de l'extraction.

### **II.9.2 La spectroscopie électronique (UV/visible):**

L'absorption moléculaire dans la région ultraviolette et visible du spectre électromagnétique, présente un très grand intérêt pour le chimiste organicien, car elle dépend de la structure électronique de la molécule.

Un spectre ultraviolet est une courbe précisant les variations d'absorption d'énergie d'une substance soumise aux rayonnements ultraviolets.

Le tracé de cette courbe représente en effet, l'intensité de

l'absorption (sous la forme de la densité optique) en fonction de la longueur d'onde.

Les transitions électronique sont provoquées par des photons de longueur d'onde comprise entre 100 et 700 nm.

| (nm)                  | 100          | 400              | 700                | 1000 |
|-----------------------|--------------|------------------|--------------------|------|
| ULTRA-VIOLET LOINTAIN | ULTRA-VIOLET | VISIBLE LOINTAIN | PROCHE INFRA-ROUGE |      |

On notera que si un corps absorbe des radiations dans le spectre visible, il apparait coloré. [17]

Les différentes couleurs du spectre visible correspondent chacune à un petit domaine de longueurs d'onde.

Considérons les spectres des composés éthyléniques contenant dans leur molécule une ou plusieurs liaisons carbone-carbone, la bande d'absorption se déplace de l'ultra-violet vers le visible à mesure que le nombre de doubles liaisons conjuguées augmente.

A partir de dix doubles liaisons conjuguées, les corps absorbent dans le visible. Les hydrocarbures saturés n'absorbent ni dans le visible, ni dans l'ultraviolet.

#### Mode opératoire:

2,4 mg de la substance à analyser sont dissouts dans 100 ml d'hexane, la solution est ensuite dix fois dilluée dans le même solvant.

Nous avons effectué nos analyses sur un appareil de caractéristique .SP 8-400 UV/VIS, spectrophotomètre PYE UNICAM.

Cette méthode d'analyse nous permet de calculer le pourcentage de lycopène dans la substance. Il faut noter que le spectre UV/visible du lycopène présente un maximum d'absorption à 442,473 et 504 nm [5] les coefficients d'extinction molaires qui correspondent aux maxima d'absorption cités sont résumés dans le tableau IX :

| $\lambda$ (nm) | $\epsilon$ |
|----------------|------------|
| 442            | 125892,54  |
| 473            | 199526,23  |
| 504            | 158489,32  |

tableau IX

#### Résultats d'analyse:

Après introduction de la cellule, nous avons effectué un balayage entre 600 et 320 nm; nous avons obtenu le spectre N° 1 présentant les trois bandes d'absorption du lycopène.

Les densités optiques E lues pour les trois longueur d'onde de chaque maximum d'absorption sont résumés dans le tableau X.

| $\lambda$ (nm) | E     |
|----------------|-------|
| 442            | 0,381 |
| 473            | 0,484 |
| 504            | 0,387 |

tableau X

Spéctrophotométre UV-Vis SP.8.400 | Mode : H.E (High energy)

Sens : 0.5 A

Ech :  $[\lambda] = 20 \text{ nm/cm}$ .

Spéctre UV/Vis. N°1

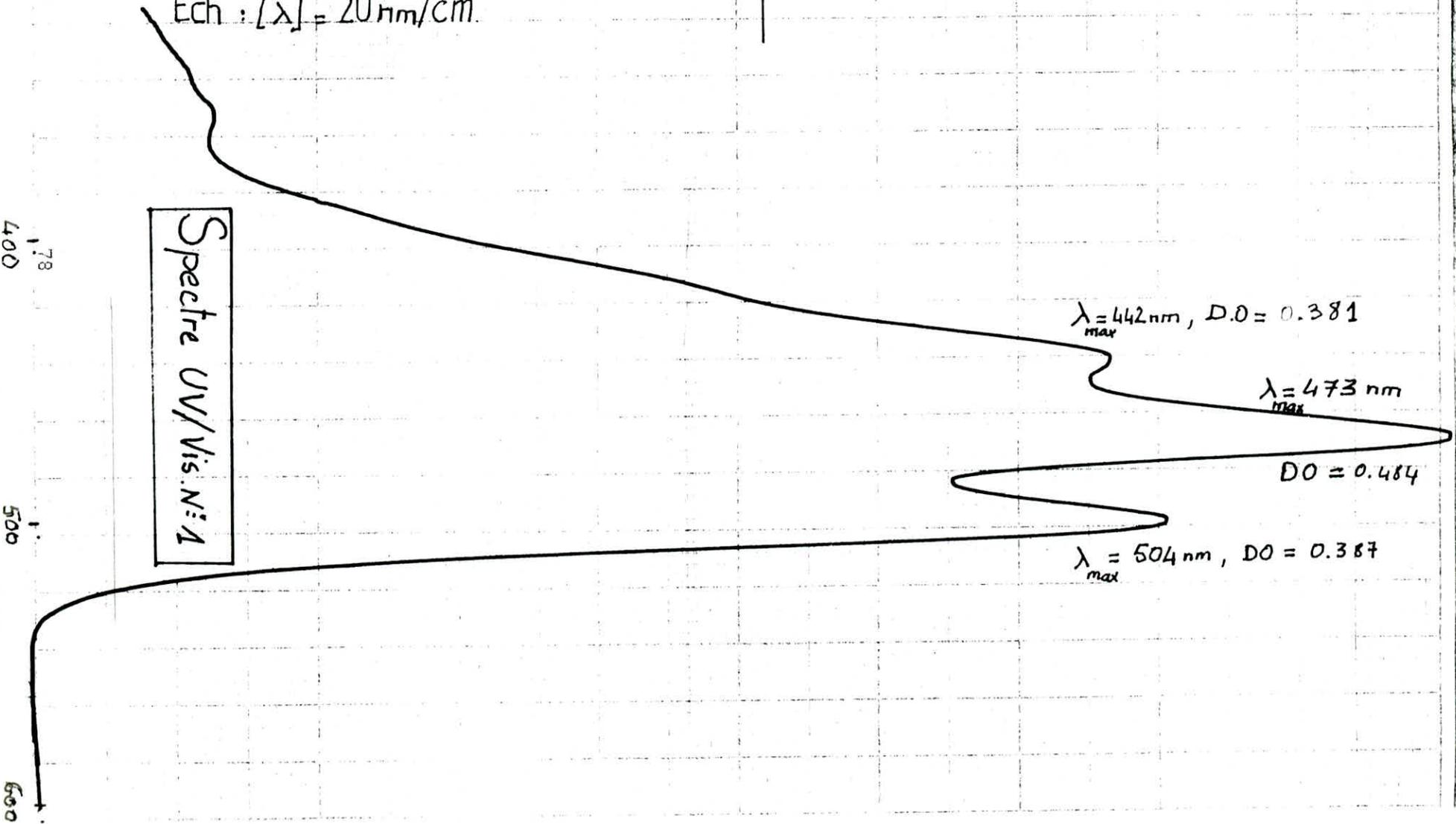
$\lambda(\text{nm})$   
300  
400  
500  
600

$\lambda_{\text{max}} = 442 \text{ nm}, D.O = 0.381$

$\lambda_{\text{max}} = 473 \text{ nm}$

$D.O = 0.484$

$\lambda_{\text{max}} = 504 \text{ nm}, D.O = 0.387$



Le calcul des coefficients d'extinction molaires est basé sur la loi de BEER-LAMBERT.

$$\epsilon = \frac{E}{c \cdot d}$$

où c : concentration (mole/l)

d : épaisseur de la cellule (1 cm)

E : densité optique

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire

La concentration en lycopène :

$$c = \frac{2,4 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{536,89 \text{ g/mol}} \cdot \frac{1}{0,1 \text{ l}} \cdot \frac{1}{10}$$

$$c = 4,47 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Nous pouvons établir le tableau suivant :

| $\lambda$ (nm) | E     | $\epsilon$ |
|----------------|-------|------------|
| 442            | 0,381 | 85234,90   |
| 473            | 0,484 | 108277,40  |
| 504            | 0,387 | 86577,18   |

tableau XI

Le pourcentage en lycopène dans la substance ou pureté est donné par :

$$\% \text{ lycopène} = \frac{\epsilon(\text{calculée})}{\epsilon(\text{litterature})} \times 100 \quad [5]$$

Les pourcentages de lycopène calculés pour chaque  $\lambda$  sont donnés par le tableau XII

|                |        |        |        |
|----------------|--------|--------|--------|
| $\lambda$ (nm) | 442    | 473    | 504    |
| % lycopène     | 67,7 % | 54,3 % | 54,6 % |

tableau XII

Interprétation:

Nous remarquons que le pourcentage de lycopène est reproductible pour  $\lambda = 473$  nm et  $\lambda = 504$  nm. Sa valeur élevée (67,7 %) obtenue pour  $\lambda = 442$  nm peut être due au fait que le  $\beta$ -carotène présent dans l'échantillon (résultat de la HPLC) absorbe dans cette région, son spectre UV/visible présente un maximum d'absorption pour  $\lambda = 450$  nm. Le pourcentage moyen en lycopène dans l'échantillon est alors :

$$(\% \text{ lycopène}) = \frac{54,3 \% + 54,6 \%}{2}$$

|                        |
|------------------------|
| (% lycopène) = 54,45 % |
|------------------------|

Le rendement réel en lycopène de l'extraction est par suite :

$$rd = 0,2314 \% \times 54,45 \%$$

|               |
|---------------|
| rd = 0,1260 % |
|---------------|

L'analyse quantitative par UV/visible a conduit à la détermination du rendement réel en lycopène de l'extraction.

### III- EXTRACTION DU LYCOPENE A PARTIR DES REJETS DE TOMATE (PEAU)

L'expérience est réalisée suivant le mode opératoire cité précédemment, les conditions opératoires sont fixées comme suit :

T = 40 °C , t = 10 mn , F/S = 0,672.

Nous avons aboutis à un rendement

$$\eta = 0,1852 \%$$

L'analyse qualitative par chromatographie en phase liquide dénombre essentiellement cinq pics (chromatogramme 2)

| N° pic | t (mn) |
|--------|--------|
| 1      | 3,65   |
| 2      | 4,42   |
| 3      | 4,92   |
| 4      | 7,22   |
| 5      | 8,39   |

tableau VIII

Nous identifions :

- le lycopené en forte concentration (pic N° 2)
- le  $\alpha$ -carotène en faible concentration (pic N° 4)
- le  $\beta$ -carotène à l'état de trace (pic N° 5)

Les pics N° 1 et 3 ont probablement ceux de la xanthophylle et du  $\delta$ -carotène respectivement [16].

FILE 1 RUN 1 STARTED 13:04.2 89/06/06 4M REJET DE TOMATE,  
 % METHOD 2 ECHANTILLONS LAST EDITED 14:00.8 89/06/06

phase mobile chloro forme/acetone nitrile 8,5%  
 Débit 1ml/mn; temps de réponse 20ms

M\_5 A\_512 0.10 0.5 BGN 0.03

0.65 0.82  
 1.39  
 2.85  
 3.65  
 4.42  
 4.92  
 7.22  
 8.39  
 10.28 10.42

N° 1

N° 2

N° 3

N° 4

N° 5

REINTEGRATION WITH METHOD 2

FILE 1 RUN 1 STARTED 13:34.2 89/06/06 REJET DE TOMATE  
 % METHOD 2 ECHANTILLONS LAST EDITED 14:00.8 89/06/06

| RT    | AREA     | HEIGHT    | BC | AREA PERCENT | HEIGHT PERCENT |
|-------|----------|-----------|----|--------------|----------------|
| 0.03  | 4561     | 2.8880    | U  | 0.0048       | 0.0544         |
| 0.65  | 23192    | 1.6069    | T  | 0.0245       | 0.0303         |
| 0.82  | 48927    | 1.6719    | U  | 0.0517       | 0.0315         |
| 1.39  | 4239     | 0.9216    | U  | 0.0045       | 0.0174         |
| 2.85  | 348476   | 9.0397    | U  | 0.3682       | 0.1703         |
| 3.65  | 130409   | 17.9960   | T  | 0.1373       | 0.3390         |
| 4.42  | 69542592 | 4486.5942 | T  | 73.4808      | 84.5264        |
| 4.92  | 22073906 | 737.8629  | T  | 23.3240      | 13.9012        |
| 7.22  | 1718501  | 36.1620   | T  | 1.9158       | 0.6813         |
| 8.39  | 734964   | 10.6137   | T  | 0.7766       | 0.2000         |
| 10.28 | 5503     | 1.3618    | T  | 0.0058       | 0.0257         |
| 10.42 | 5231     | 1.2026    | U  | 0.0055       | 0.0227         |

12 PEAKS > AREA REJECT 94640500 TOTAL AREA  
 12 PEAKS > HEIGHT REJECT 5307.9213 TOTAL HEIGHT

Chromatogramme 2

PERKIN-ELMER CORP. PART NO. N625-1026

6111

049

PERKIN-ELMER CORP.

82

Les résultats donnés par cette méthode d'analyse sont d'une importance considérable.

En effet ils prouvent que la récupération du colorant (lycopène) à partir des rejets de tomate est possible par le procédé d'extraction utilisé.

Le spectre UV/visible nous renseignera sur le pourcentage de lycopène dans le produit final de l'extraction.

La concentration en lycopène de la solution est :

$$c = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{536,89 \text{ g/mol}} \cdot \frac{1}{0,1 \text{ l}} \cdot \frac{1}{10}$$

$$c = 4,65 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Le spectre UV/visible obtenu (spectre 2) est identique à celui que nous avons eu en travaillant avec le concentré de tomate.

Le tableau XIV donne les valeurs lues des densités optiques, et les valeurs calculées des coefficients d'extinction molaires pour les différentes longueurs d'onde des maximums d'absorption.

| $\lambda$ (nm) | E     | $\epsilon$ | % lycopène |
|----------------|-------|------------|------------|
| 442            | 0,459 | 98709,68   | 78,4 %     |
| 473            | 0,550 | 118279,57  | 59,3 %     |
| 504            | 0,460 | 98924,73   | 62,4 %     |

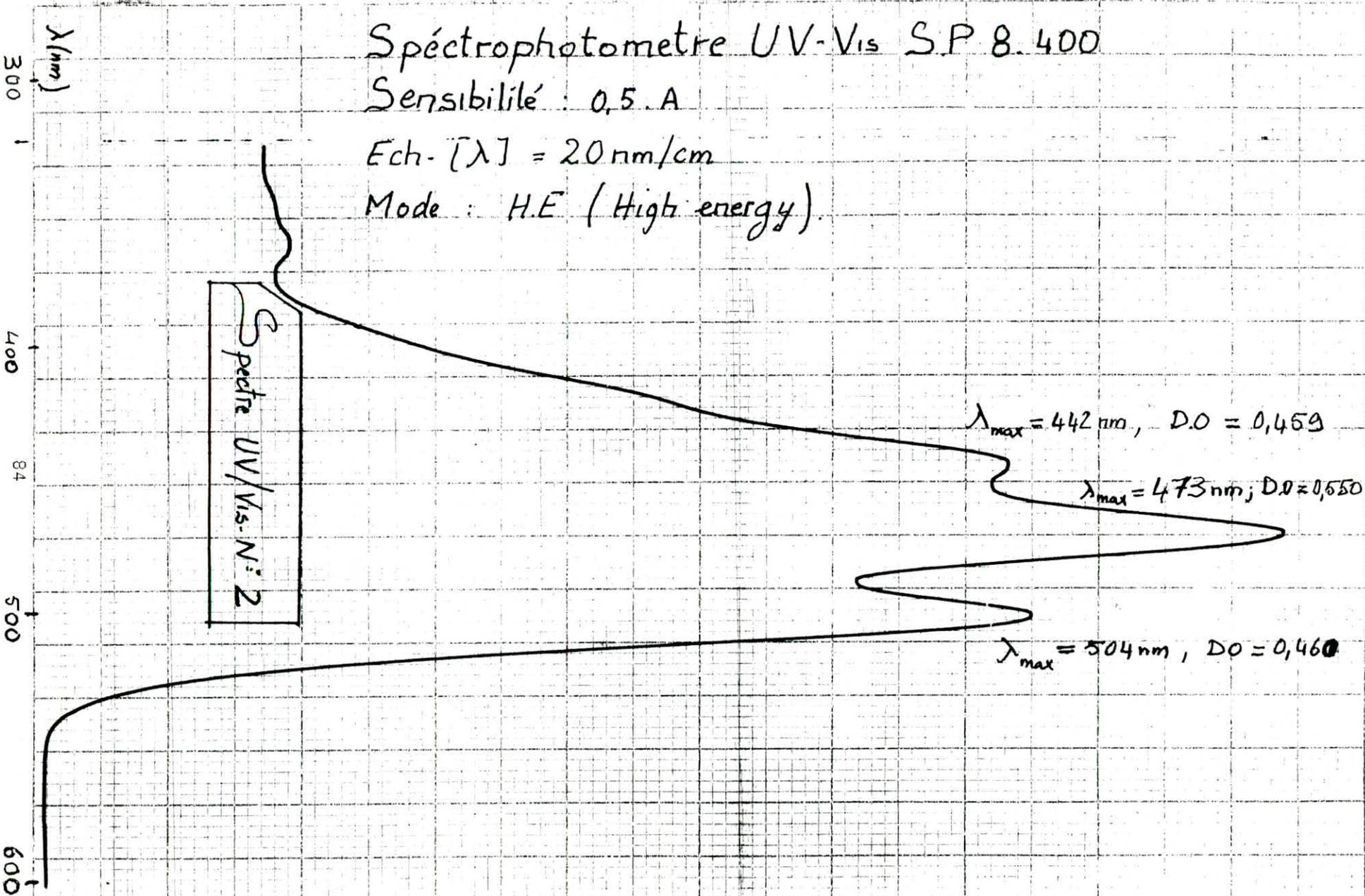
tableau XIV

Spéctrophotometre UV-Vis S.P 8.400

Sensibilité : 0,5 . A

Ech. [λ] = 20 nm/cm

Mode : H.E (High energy)



Le pourcentage de lycopène est reproductible pour  $\lambda = 473$  nm et  $\lambda = 504$  nm, par contre pour  $\lambda = 442$  nm il présente une valeur élevée, en fait et comme nous l'avons déjà mentionner : à cette longueur d'onde le  $\beta$ -carotène absorbe, donc la valeur de 78,4 % représente probablement le pourcentage de (lycopène +  $\beta$ -carotène) dans la substance.

$$(\% \text{ lycopène}) = \frac{59,3 \% + 62,4 \%}{2}$$

|                                    |
|------------------------------------|
| $(\% \text{ lycopène}) = 60,85 \%$ |
|------------------------------------|

Le rendement réel en lycopène de l'extraction est :

$$rd = 0,1852 \% \times 60,85 \%$$

|                  |
|------------------|
| $rd = 0,1127 \%$ |
|------------------|

La valeur 60,85 % du pourcentage de lycopène dans la substance analysée est forte rassurante, car elle confirme bien ce que nous avons obtenu en HPLC.

La différence des rendements en lycopène pur par utilisation du concentré de tomate 0,1260 %, et rejets de tomate 0,1127 % est assez faible, par conséquent la récupération du colorant à partir des rejets est à prendre en considération et présente un intérêt remarquable.

# **CONCLUSION**

L'étude théorique que nous avons faite a permis, d'une part de présenter le procédé d'extraction solide-liquide utilisé, d'autre part de caractériser le colorant naturel récupéré : le lycopène.

Dans la première partie de notre travail, nous avons procédé à une modélisation du processus d'extraction, l'équation mathématique du rendement que nous avons établi n'est valable que dans le domaine restreint :

$$18 \text{ } ^\circ\text{C} < T < 40 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$10 \text{ mn} < t < 20 \text{ mn}$$

$$0,448 < F/S < 0,672$$

Ce modèle mathématique, nous a permis d'optimiser l'extraction du lycopène.

Cette optimisation a servi dans la deuxième étape à récupérer le maximum de colorant à partir de rejets de tomate (peau de tomate).

L'analyse par HPLC et UV/visible a montré que :

1- La substance extraite du concentré et des rejets de tomate est constituée de :

- lycopène (forte proportion)
- $\beta$ -carotène (faible proportion)
- $\alpha$ -carotène (faible proportion)

et éventuellement de :

- $\delta$ -carotène et xanthophylles.

2- Le rendement réel de l'extraction du lycopène à partir du concentré de tomate (0,1260%) est légèrement plus élevé que celui de la récupération du colorant à partir de rejets de tomate (0,1127%)

Néanmoins, l'utilisation des peaux (rejets) est économiquement plus rentable.

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] Pr ANDRE-ETIENNE.  
Extraction - solide - liquide - Technique de l'ingénieur.  
J. 2780 - J. 2782
- [2] M.R. DOUSSE  
Extraction - solide - liquide dans l'industrie alimentaire  
Thèse présentée à l'école polytechnique fédérale de ZURICH,  
pour l'obtention du titre de docteur ès sciences technique  
1978.
- [3] Re. TREYBAL.  
Mass transfer operations.  
Ed. Mc. GRAWHILL 1978
- [4] C et R. DUVAL  
Dictionnaire de la chimie et de ses applications. 3<sup>ème</sup> ed.  
Ed. technique et documentation 1978
- [5] MICHEL POLONSKI et ALBERT LESPAGNOL  
Elément de chimie biologique.  
Ed. Masson et Cie 1934.
- [6] K. WINNACKER et L. KÜCHLER  
Chimie organique. tome VII 3<sup>ème</sup> partie  
Ed. EYROLLES. 1959
- [7] J.E. COURTOIS et R. PERLES.  
Précis de chimie biologique. Tome 1  
Ed. Masson et Cie 1971
- [8] PUBLICATION: MIREILLE CABIBEL et P. FERRY  
Evaluation de la précision de la mesure de quelques  
caractéristiques physico-chimiques de la tomate et choix  
de critères de maturité  
S.R.S. Académie agricole de France. 1979  
PP 465/471.

[9] JOHN. D            MARJORIE C.  
ROBERTS            CASERIO.

Chimie organique moderne

Inter. Ed. 1977.

[10] BREVET D'INVENTION: ANNE MARIE.  
MELIN MOULET.

Procédé de réalisation d'extraits colorants végétaux et leurs utilisations

Institut National de la Propriété Industrielle 1983.

Int C14: C09B 67/00. 61/00 A61K 7/13; D06P 3/14, 3/30.

[11] M. APFELBAUM - L. PERLEMLTER.

Dictionnaire pratique de la diététique et de nutrition

Ed. Masson 1981.

[12] P. TRAMBOUSE - J. P. WAUQUIER.

Le développement des procédés de raffinages et petrochimie

Ed. Technip 1975.

[13] P. DUGEA - M. GIRAULT.

Analyse de la variance et plans d'expériences.

Ed. DUNOD. 1969.

[14] GEORGE. E. P. BOX.

WILLIAM. G. HUNTER.

J. STUART HUNTER.

Statistics for experimenters.

Ed. John Wiley et Sons. Inc 1978.

[15] R. W. YOST - L. S. ETTRE et R. D. CONLON

Pratique de la chromatographie liquide

Ed. Technique et Documentation 1981.

[16] PUBLICATION : MONA ZAKARIA et KENNETH SIMPSON  
PHYLLIS.R . BROWN.

ANTE KRSTULOVIC

Use of reversed - phase high - performance liquid  
chromatographic analysis for the determination  
of provitamin A carotenes in tomatoes.

Journal of chromatography - pp 109/117.

Ed. Elsevier Scientific Publishing Company 1979

[17] R. OUAHES - B. DEVALLEZ.

Chimie générale . 3<sup>eme</sup> edition corrigée.

Ed. - OPU. 1986.

