

5/00



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

المركز الوطني للتعدد التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie chimique

EXTRACTION DU LYCOPENE

Etudié par :

M. ZMIT BADREDDINE

Proposé et dirigé par :

Mme. CHARCHARI S.

1999/2000

Dédicaces Dédicaces

Cette Thèse

Imprégnée

De parfum



Est dédiée à :

. La mémoire de ma mère

. La mémoire de Ezzeddine Saidj

. A mon père

. A mes sœurs et beaux-frères

. A mes frères et belles-sœurs.

*. A mes nièces et neveux en particulier aux adorables Imen, Intissar,
Isma, Houssem et Omed*

. A tous ceux qui me sont chers.

Badreddine



Remerciements Remerciements



Tous d'abord louange et remerciement à *ALLAH*, pour sa noble assistance dans mes études. Puisse ce travail être utile dans le sentir d'*ALLAH*.

L'étude que nous présentons dans ce Projet de Fin d'Etude a été effectuée au Laboratoire de Valorisation des Espèces Végétales du Département de Génie Chimique de l'École Nationale Polytechnique d'Alger sous la direction de *M^{me} S. Charchari*. Qu'elle Veuillez bien trouver, ici, l'expression de ma profonde reconnaissance pour son encadrement, ses conseils, sa gentillesse et sa compréhension tout au long de ce projet.

J'exprime ma sincère reconnaissance à madame *S. Maddoum* Maître Assistante à l'ENP, pour l'honneur qu'elle ma fait de présider les travaux de mon jury et à *M. E. H. Benyoucef*, Docteur d'état à l'ENP, *M^{me} K. M. Moussaoui*, maître de conférence à l'ENP, *M^{lle} C. Boutekedjiret*, maître de conférence à l'ENP pour avoir accepté de jugé ce travail.

J'exprime mes profond remerciement à monsieur *K. S. Berrahmaoune* pour toute l'aide qui ma apporté.

Je remercie tous mes enseignants pour la formation qu'il m'ont prodiguée, ainsi que tous ceux qui m'ont soutenu, tous au long de ce travail, trouvent ici, le témoignage de ma sincère amitié en particulier (*Amina, Kahina, Noureddine, Chérif, Messoud, Kheireddine, Houcine, Adel, Nabil, Aziz.*).

Je ne terminerais pas sans remercier la famille Boumarraf, en particulier Hassan et sa femme Sabiha, Zoubida et Nassim pour le soin qu'ils ont apporté le long de mes études.

Enfin j'exprime mes plus vifs remerciements à mes parents qui m'ont aidé et encouragé durant toutes mes études.



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكثنية - BILLOUQUE
Ecole Nationale Polytechnique

إستخلاص الليكوبين

خلاصة :

تبرز هذه الدراسة عمل أجري على إسترجاع مادة الليكوبين من مصبر الطماطم عن طريق الإستخلاص سائل سائل .

إعداد مثال رياضي سمح لنا بدراسة تأثير العوامل الأساسية على المردود و تحديد الشروط الفضلى للحصول على مردود أقصى

المفاتيح: الإستخلاص سائل - سائل، التخطيط العملي للتجارب، الليكوبين

Abstract :

This study shows the results of a work done on the recuperation of the lycopene from a tomatoe concentration, by liquid-liquid extraction. The setting of a mathematical pattern, by the use of a factorial experience ; has allowed to study the influence on the output by extract of the main parameters of the process and to determine the optimal condition of extraction.

Keys words: liquid - liquid extraction, lycopène

EXTRACTION DU LYCOPENE

Résumé :

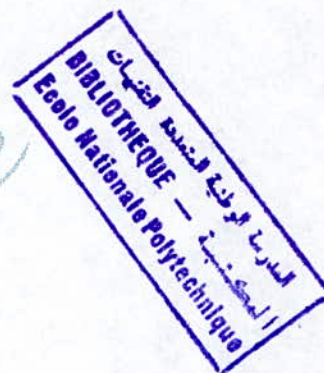
Cette étude présente les résultats d'un travail mené sur la récupération du lycopène à partir du concentré de tomate, par extraction liquide-liquide.

L'établissement d'un modèle mathématique par l'utilisation du plan factoriel d'expériences à permis d'étudier l'influence sur le rendement en extrait des principaux paramètres du procédé et de déterminer les conditions optimales d'extraction.

Mots clés: extraction liquide -liquide, planification des expériences, lycopène

Sommaire

Sommaire



INTRODUCTION

CHAPITRE I ETUDE CARACTERISTIQUE DU LYCOPENE

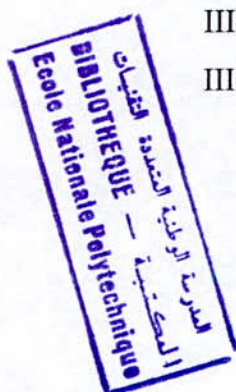
I-1 Définition.....	2
I-2 Propriétés physico-chimiques.....	2
I-3 Structure chimique de la famille des carotènes.....	3
I-3-1 Structure chimique du lycopène.....	3
I-3-2 Structure chimique du carotène.....	4
I-3-2-1 Le α carotène.....	4
I-3-2-2 Le β -carotène.....	5
I-3-2-3 Le γ -carotène.....	6
I-4 Intérêt et utilisation du lycopène	7

CHAPITRE II ISOLATION, IDENTIFICATION ET DOSAGE DU LYCOPENE

II-1 Isolation du lycopène	10
II-2 Identification du lycopène.....	11
II-2-1 Température de fusion.....	11
II-2-2 Spectre U.V.-visible.....	11
II-3 Dosage du lycopène par spectroscopie U.V-visible.....	12
II-3-1 La loi de Beer-Lambert	12
II-3-2 - Mise au point du dosage par spectroscopie U.V-visible du lycopène dans les extraits à l'éther de pétrole des solutions aqueuses du concentré de tomate.....	14

CHAPITRE III MISE EN ŒUVRE, MODELISATION ET OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DU LYCOPENE

III – 1 Mise en œuvre de l'extraction du lycopene.....	19
III-1-1 Protocole expérimental.....	20
III-2 Paramètres intervenant dans le procédé d'extraction liquide-liquide	22
III-3 Planification des expériences.....	22
III-3-1 Plans factoriels 2^K variables réduites et domaine expérimental.....	23
III-3-2- Modèle mathématique.....	24
III-3-3 Estimation de la validité du modèle.....	26
III-3-4 Application à l'extraction du lycopene.....	27
III-3-5 Résultats de l'analyse par le logiciel Statgraphics plus.....	37
III-3-5-1 Analyse de la variance.....	37
III-3-5-2 Les effets simples.....	40
III-3-5-3 Effets d'interaction des paramètres.....	43
III-3-5-4 Le coefficient de détermination du modèle.	45
III-3-5-5 Les surfaces de réponse.....	46
III-4 Optimisation du rendement en extrait.....	49

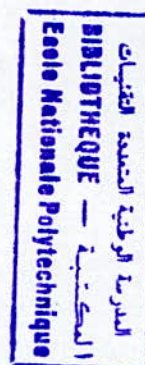


CHAPITRE IV L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

IV-1 Principe.....	53
IV-2 Mise en oeuvre de l'extraction liquide-liquide.....	54
IV-2-1 Définition.....	54
IV-2-2 Modes d'extraction.....	55
IV-2-2-1 Extraction à simple contact.....	55
IV-2-2-2 Extraction à contacts multiples à courants croisés.....	56
IV-2-2-3 Extraction à contacts multiples à contre courant simple.....	59
IV 3 Application à l'extraction du lycopene	62
IV-3-1 Le système liquide-liquide étudié.....	62
IV-3-2 Extraction du lycopene par contact multiple à courants croisés.....	63
IV-3-3 Essais d'établissement de l'isotherme d'équilibre.....	66

CONCLUSION

Nomenclature Nomenclature



Chapitre II

LETTRE LATINES

A	absorbance.
C	concentration molaire.
C_{Lyc}	concentration du lycopène.
d	longueur de la cuve.
I	intensité du faisceau ayant traversé la solution.
T_{Lyc}	teneur en lycopène.
R_{Lyc}	rendement en lycopène.
R_{ex}	rendement en extrait.

ABREVIATIONS

UV	ultra violet.
cm	centimètre.

LETTRES GRECQUES

λ_i	longueur d'onde.
ϵ	coefficient d'absorption ou d'extinction molaire.

Chapitre III

a_i	coefficient de l'équation exprimant $y(x_1, x_2, x_3)$.
K	nombre de facteur
K_{i0}	Niveaux de base de la variable i .
$K_{i\ inf}$	niveaux inférieurs du paramètre i .
$K_{i\ sup}$	niveaux supérieurs du paramètre i .
N	nombre d'essais répétitifs.
n	nombre total d'essais.
S_r^2	variance résiduelle.
S_y^2	variance relative à la moyenne.
X	matrice composée des variables réduites x_i .

X^t	matrice transposée de X.
x_1	variable réduite de la concentration de la charge.
x_2	variable réduite de la température.
x_3	variable réduite du rapport solvant charge.
U	matrice unité.
y, y'	rendement en extrait exprimé par les variables x_1, x_2, x_3 .
y_i	valeurs expérimentales de y .
\hat{y}	valeur de y calculée à partir de l'expression du modèle mathématique.
\bar{y}	moyenne arithmétique des essais répétitifs.

LETTRES GRECQUES

α	seuil de confiance.
δ_i	intervalle de variation du paramètre i.
$\nu_y, \nu_x, \nu_1, \nu_2$	degrés de liberté.

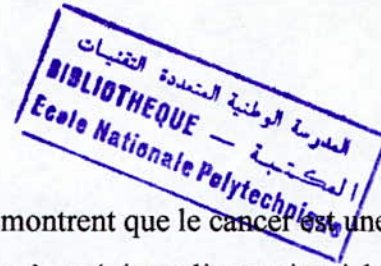
Chapitre IV

LETTRE LATINES

A	volume de la solution à extraire en litres.
E	extrait ^{de} la phase la plus riche en solvant.
R	raffinat ^{de} la phase la moins riche en raffinat.
S	volume de solvant en litres.
x	concentration de soluté dans le raffinat.
y	concentration de soluté dans l'extrait.

INDICES

A, B relatif au composés A, B.
 1, 2, j, ..., m, ..., n relatif au étages 1, 2, j, ..., m, ..., n.



INTRODUCTION

Les statistiques effectuées à l'échelle mondiale démontrent que le cancer est une des plus grandes causes de décès. La plupart des gens savent qu'un régime alimentaire riche en fruits et légumes réduits apparemment le risque de développer cette maladie. Plusieurs études actuellement en cours dans différents coins du monde indiquent qu'une forte consommation de tomates et produits de la tomate diminue également le risque de développer le cancer. La raison ?

le lycopène

Ce pigment naturel qui donne aux tomates leur belle couleur rouge, est un puissant antioxydant qui empêche la formation de tumeur. Il se trouve plus facilement absorbé par l'organisme, lorsque les tomates ont été transformées en jus, en sauce ou en pâte de tomate.

Bien qu'il soit encore trop tôt pour conclure qu'un élément quelconque puisse prévenir le cancer, la recherche effectuée jusqu'à maintenant est à la fois prometteuse et stimulante.

Forts de ces connaissances, nous nous sommes intéressés à l'extraction de ce composé à partir du concentré de tomate.

Nous avons procédé, tout d'abord à son isolation et à son identification par différentes méthodes.

Ensuite, nous avons mis en œuvre la récupération du lycopène par le procédé d'extraction liquide-liquide en batch. Cette partie du travail porte sur l'étude de l'influence des principaux paramètres du procédé sur le rendement en extrait et sur l'optimisation des conditions opératoires de l'extraction.

En fin l'extraction à contacts multiples à courants croisés a été appliquée à la récupération du lycopène.

Chapitre I



Etude Caractéristique du Lycopène



I-1 DEFINITION

Le lycopène fait partie de la famille des pigments appelés caroténoïdes que l'on retrouve naturellement dans les fruits et dans les légumes. Il est accompagné d'autres caroténoïdes, tels l'alpha- et le bêta-carotène, la lutéine, etc....

Selon de nombreuses études très récentes, le lycopène empêcherait le développement du cancer de la prostate, de l'appareil digestif, du sein, des poumons et du col de l'utérus, et préviendrait les maladies cardio-vasculaires ainsi que la dégénérescence maculaire liée au vieillissement, la forme la plus courante de cécité chez les aînés dans le monde occidental [1].

Le lycopène fût découvert dans la tomate et le fruit de rosier par Millardet [2], en 1875. 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 retrouve plus tard, dans les feuilles d'épinard, les tiges de céréales, la tomate et dans le règne animal : le corps jaune de la vache, les calculs biliaires, le jaune d'œuf et le lait.

I-2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Le lycopène, de même que les autres caroténoïdes, comporte un groupement chimique particulier, appelé chromophore, responsable de la coloration intrinsèque du pigment. Les groupes chromophores sont en général un ensemble de cycles carbonés aromatiques et/ou des chaînes comportant des doubles liaisons carbone-carbone «délocalisées». La position et la composition des atomes ou des groupes d'atomes voisins peuvent influencer la coloration du chromophore et donner lieu à toute une famille de composés à la gamme de couleur plus ou moins étendue [3].

Les caroténoïdes sont insolubles dans l'eau, mais peuvent être emulsifiés ou dispersés dans l'eau par techniques appropriées. Ils sont solubles dans les huiles ou liposolubles. Par ailleurs, il faut mentionner que tous ces pigments s'oxydent à l'air libre en se décolorant très rapidement.



Le tableau I-1 regroupe certaines propriétés physico-chimiques des caroténoïdes [4].

Tableau I-1 : *propriétés physico-chimiques des caroténoïdes*

Substances	Propriétés				
	Masse moléculaire	Densité	Point de fusion °C	Absorbance UV/visible n-hexane	Solubilité
Lycopène	536.89	1.00	175	446 472, 473 504, 505	Bonne dans le benzène, éther de pétrole, CCl ₄
β carotène	536.89	1.00	184	425 451 482	Bonne dans CS ₂ , benzène, CH ₂ Cl ₂ , faible dans éthanol et éther de pétrole.
α carotène	536.89	1.00	188	422 444 473	Benzène.
δ carotène	536.89	-	178	437 462 494	Benzène.

1-3 STRUCTURE CHIMIQUE DE LA FAMILLE DES CAROTENES

1-3-1 STRUCTURE CHIMIQUE DU LYCOPENE[2,5,6]

Le lycopène est un tétrapène acyclique, renfermant treize doubles liaisons dont onze sont conjuguées. Son squelette carboné est aisément divisible en huit unités isoprène comme le montre la figure I-1.

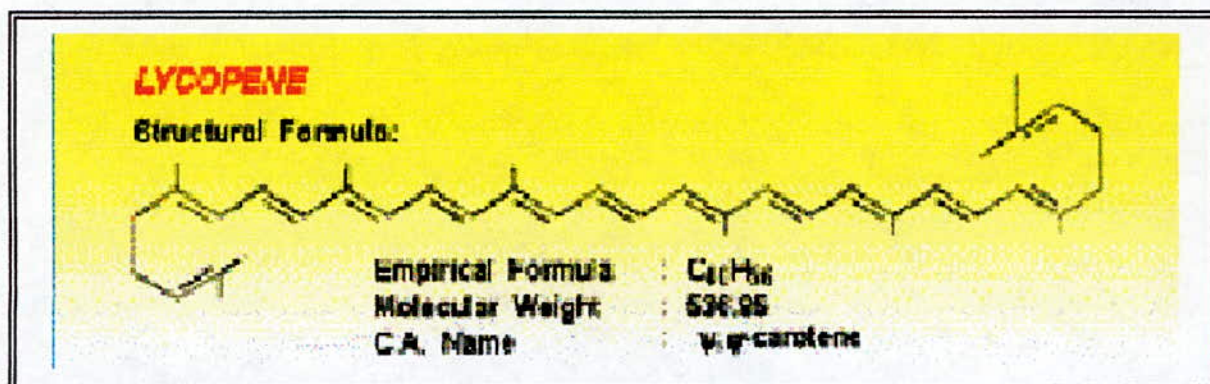


Figure I-1 : Structure chimique du lycopène

Par réduction catalytique, le lycopène fixe treize molécules d'hydrogène et donne l'hydrocarbure saturé $C_{40}H_{82}$. Traité par l'ozone, par contre, il libère deux molécules d'acétone et de l'acide acétique.

I-3-2 STRUCTURE CHIMIQUE DU CAROTENE [2,4,7,8]

Le carotène est un mélange de trois isomères dans des proportions différentes comme indiqué dans le tableau I-2 :

Tableau I-2 : Composition du carotène

ISOMERE	PROPORTION
LE α -CAROTENE	14%
LE β -CAROTENE	85%
LE γ -CAROTENE	1%

I-3-2-1 LE α CAROTENE :

C'est un tétrapène bicyclique (figure I-2), renfermant onze double liaisons toutes conjuguées. Par hydrogénation catalytique, il donne aussi l'hydrocarbure $C_{40}H_{78}$ et par



hydratation biologique, le α - carotène fournit seulement une molécule de rétinol. Il est à souligner que l'ozonolyse ne donne pas l'acide géronique.

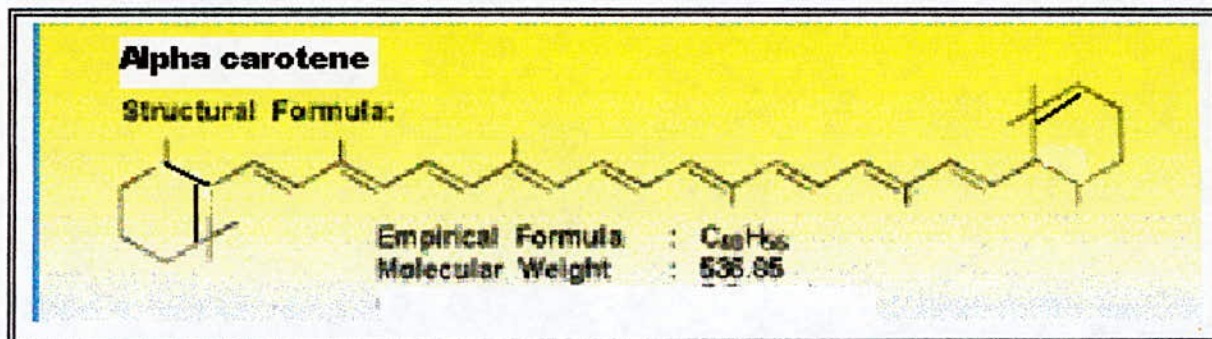


Figure I-2 : *Structure chimique du α -carotène*

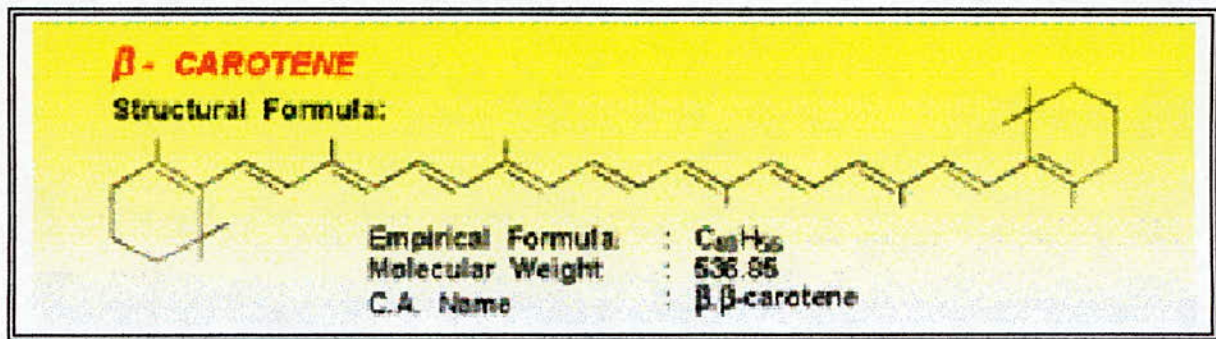
I-3-2-2 LE β -CAROTENE :

Il présente une structure bicyclique qui renferme douze doubles liaisons, dont onze sont conjuguées (figure I-3).

Le β - carotène ou provitamine A, composé de formule $C_{40}H_{56}$ est un colorant jaune-orange pâle, principalement obtenu par extraction, par synthèse, ou par voie biotechnologique. Le β -carotène naturel provient principalement de l'huile de palme rouge, de la luzerne et également de l'huile de carotte. Le procédé d'extraction est délicat puisque le β -carotène est sensible à la chaleur et à l'oxydation. De plus, l'extraction donne un produit qui contient des impuretés, à savoir des isomères alpha, gamma et delta du carotène.

La synthèse se fait à partir de l'acétone via la β -ionone : synthèse en six étapes à partir de la β - ionone qui est elle-même le résultat d'une synthèse en dix étapes de l'acétone. Ce procédé est complexe et délicat.

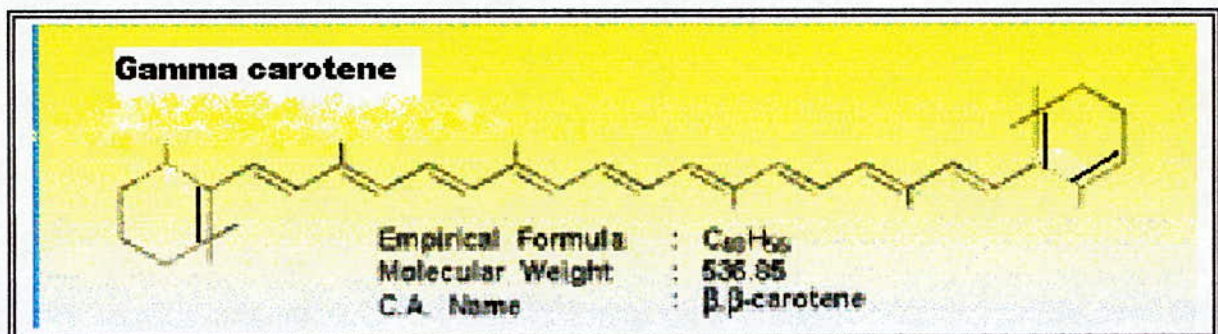
La production par voie biotechnologique peut se faire soit par microalgues (*Dunaliella* ou *Spirulina*) soit par micro-organismes et notamment par des levures du genre *Rhodotorula*. Dans le cadre de cette dernière production, elle peut se faire soit sur milieu synthétique, soit sur milieu complexe à base de produits sucrés et notamment sur du jus de sucre de canne.

Figure I-3 : *Structure chimique du β -carotène***I-3-2-3 LE γ -CAROTENE :**

Le γ -carotène présente une structure bicyclique qui renferme douze doubles liaisons, dont onze sont conjuguées figure I-4.

Le γ -carotène donne par hydrogénation catalytique l'hydrocarbure monocyclique $C_{40}H_{80}$, contenant deux hydrogène de moins que le dérivé acyclique saturé correspondant.

Par ailleurs, l'ozonolyse fournit une molécule d'acétone, conduit à la formation d'une seule molécule de rétinol.

Figure I-4 : *Structure chimique du γ -carotène*



1-4 INTERET ET UTILISATION DU LYCOPENE : [9,10,11]

Le lycopène est un antioxydant qui, une fois absorbé par l'organisme, aide à protéger et à réparer les cellules endommagées. Les antioxydants sont des composés qui luttent contre les radicaux libres dans l'organisme et ils ont démontré leur capacité d'empêcher l'oxydation de l'ADN laquelle serait susceptible de provoquer certains cancers.

Au cours des dernières années, des études ont indiqué qu'un régime alimentaire riche en lycopène diminuait le risque de certaines maladies chroniques telles que le cancer et les troubles cardiaques. Parmi ces études nous citerons :

- Une étude de sujets humains menée par l'Université de Toronto sur le lycopène alimentaire a confirmé que ce dernier agit comme un antioxydant. À mesure que les niveaux sanguins de lycopène s'élèvent, les niveaux de composés oxydés de lipoprotéines, de protéines et d'ADN baissent, ce qui en retour contribue à diminuer le risque de cancer et de maladies cardiaques.
- Une étude effectuée chez 48 000 Hommes, par la Harvard Medical School, a estimé que la consommation bihebdomadaire de produits à base de tomates, par opposition à aucune consommation de tels produits, présentait un lien avec un risque réduit - de jusqu'à 34 % - de souffrir d'un cancer de la prostate. Des 46 fruits et légumes évalués dans le cadre de cette étude, seuls les produits à base de tomates ont démontré une relation mesurable avec un risque plus faible de cancer de la prostate.
- La recherche effectuée en matière de cancer du sein, des poumons et de l'endomètre à l'Université Ben Gurion et au Centre médical Soroka en Israël démontre que le lycopène est encore plus efficace que ses cousins, l'alpha- et le bêta-carotène, à retarder la progression du cycle des cellules, d'une phase de croissance à la suivante.
- Une autre étude, celle-là par l'Université de la Caroline du Nord, a comparé des échantillons de lipides chez 1379 hommes américains et européens ayant subi une attaque cardiaque, avec ceux d'hommes en bonne santé. On a pu démontrer que les hommes affichant des niveaux élevés de lycopène couraient la moitié moins de risques de subir une attaque cardiaque que ceux qui affichaient de faibles niveaux de lycopène dans leur organisme.



La dégénérescence maculaire liée au vieillissement est la forme la plus courante de cécité chez les aînés dans le monde occidental. Le lycopène est le seul micro-nutriment dont le niveau sérique s'avère inversement relié au risque de dégénérescence maculaire due au vieillissement.

Le lycopène, ainsi que la plus part des pigments, est une substance colorante, 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 ...

Chapitre II

*Isolation, Identification
et Dosage du Lycopène*





La plupart des études bibliographiques [1] mentionnent que l'une des matières premières les plus riches en lycopène est le concentré de tomate. La teneur en lycopène y est 10 fois plus importante que dans d'autres sources, telles que le fruit de rosier, le pamplemousse à chair rose.

Ce fait nous a poussé à utiliser le concentré de tomate de la Nouvelle Conserverie Algérienne de Rouiba comme source de lycopène. Il faut cependant noter que le lycopène s'y trouve en mélange avec d'autres carotènes notamment l'alpha et le bêta carotène.

La présente étude consiste en l'isolation, l'identification et la mise au point d'une méthode de dosage du lycopène extrait du concentré de tomate. L'isolation a été effectuée par chromatographie sur colonne de l'extrait contenant le mélange de caroténoïdes, obtenu par extraction liquide-liquide selon le protocole présenté dans le paragraphe 1-1 du chapitre III.

Le lycopène a été identifié, après son isolation, par son aspect physique, par détermination de son point de fusion et par l'établissement de son spectre UV-visible.

II-1 ISOLATION DU LYCOPENE

Pour isoler le lycopène des autres carotènes, nous avons utilisé la chromatographie sur colonne. La mise en œuvre de ce procédé de séparation consiste à immobiliser dans une *colonne* un solide finement divisé, appelé *phase stationnaire*, et d'introduire au sommet de cette colonne un petit volume d'échantillon liquide à séparer. L'échantillon est entraîné par *la phase mobile* à travers la colonne de haut en bas et ses divers constituants, ayant des vitesses de migration différentes, sont retenus à différentes distances, formant ainsi des zones ou taches. Chaque tache est éluee et récupérée en bas de la colonne dans un récipient [12].

Nous avons utilisé une colonne en verre de 40 cm de longueur et de 1 cm de diamètre, munie d'un robinet. La phase stationnaire est le gel de silice pour chromatographie sur colonne, de granulométrie de 70-230 mesh. Le dichlorométhane de qualité U.V. a été employé comme phase mobile. Lors de l'élution de l'extrait à l'éther de pétrole d'une solution aqueuse de concentré de tomate, nous avons observé trois zones de couleurs différentes : jaune, orange et rouge foncé. La zone rouge foncée, couleur caractéristique du lycopène a été récupérée dans un récipient et après distillation sous vide du solvant, nous avons mesuré sa température de fusion et tracé son spectre U.V.-visible.



II-2 IDENTIFICATION DU LYCOPENE

II-2-1 TEMPERATURE DE FUSION

La mesure de la température de fusion du composé isolé a été effectuée à l'aide d'un appareil Electrothermal. Le solide est introduit dans un capillaire en verre et placé dans le bloc chauffant de l'appareil. La température du bloc est augmentée progressivement et indiquée par un thermomètre, placé à proximité du capillaire. Une loupe permet d'observer le changement d'état physique de l'échantillon.

Nous avons constaté que le passage à l'état liquide du composé isolé s'est effectué dans l'intervalle de températures 175-178°C. Ce résultat indique que le composé isolé pourrait être le lycopène.

II-2-2 SPECTRE U.V.-VISIBLE

Le spectre U.V.-visible est une courbe donnant les variations d'absorption d'énergie d'une substance soumise au rayonnement dont la longueur d'onde appartient au domaine de l'U.V-visible. Le tracé de cette courbe représente en fait, l'intensité de l'absorption, ou la densité optique, en fonction de la longueur d'onde.

Le composé isolé étant parfaitement soluble dans le n-hexane, nous avons tracé son spectre U.V-visible dans l'intervalle 420-520 nm. A cet effet, nous avons utilisé un spectrophotomètre S.250T+. Le spectre obtenu est représenté à la figure II-1 suivante :

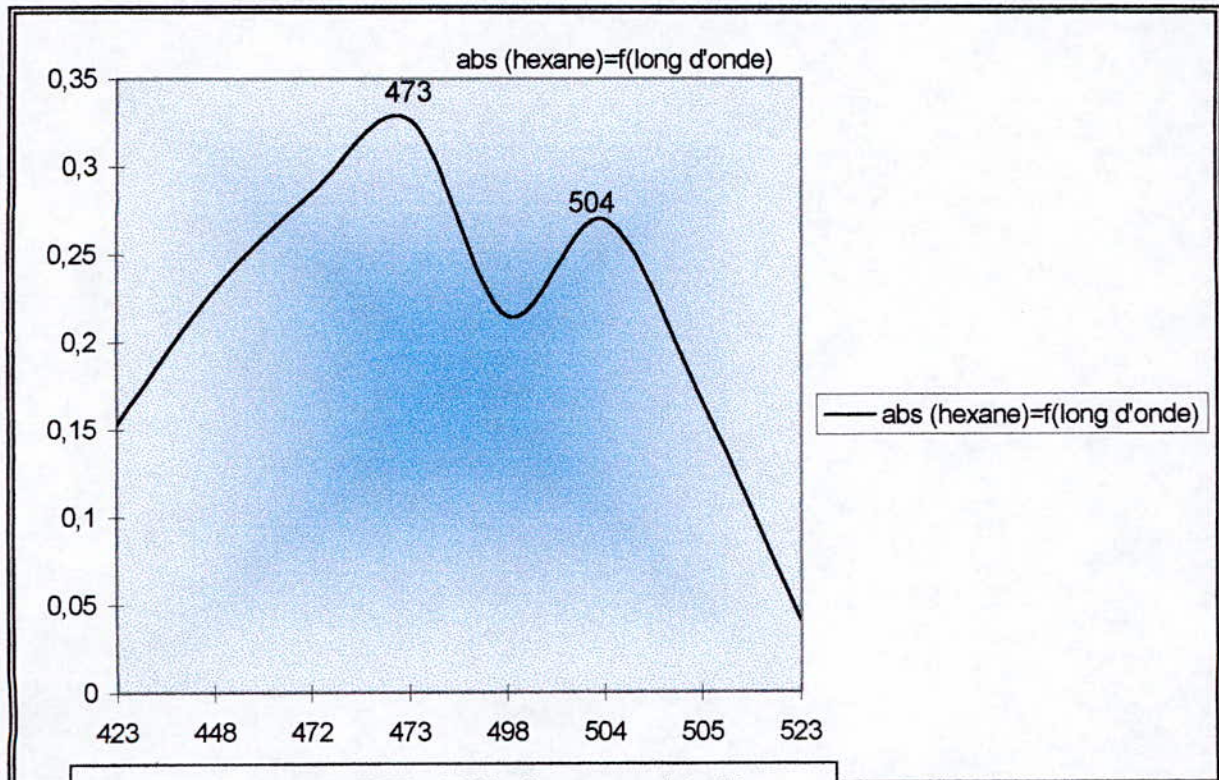


Figure II-1: *Spectre U.V.-visible du composé isolé*

Ce spectre présente deux maxima, l'un situé à 473 nm, l'autre à 504 nm et correspond à celui du lycopène donné par la littérature [13].

II-3 DOSAGE DU LYCOPENE PAR SPECTROSCOPIE U.V-VISIBLE

II-3-1 LA LOI DE BEER-LAMBERT

L'utilisation de la spectroscopie U.V-visible pour l'analyse quantitative est basée sur la loi de Beer-Lambert.

Considérons un faisceau de lumière monochromatique d'intensité I_0 traversant une cuve à faces planes et parallèles d'épaisseur d contenant une solution absorbante. En traversant la solution, le faisceau d'intensité I_0 subit une atténuation qui suit la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\varepsilon \cdot d \cdot C)$$



soit:

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot d \cdot C \quad (\text{II-1})$$

où: I est l'intensité du faisceau ayant traversé la solution

ε est le coefficient (facteur) d'absorption ou d'extinction molaire de la substance, en $l/mol \cdot cm$

d est l'épaisseur de la cuve, ou le trajet optique en cm.

C est la concentration de la solution analysée, en mol/l .

La grandeur $\log \frac{I_0}{I}$, appelée absorbance A , varie de 0 pour les corps transparents, à l'infini pour les corps opaques.

L'absorbance est parfois appelée densité optique, mais ce terme n'est pas approprié. Elle correspond, au sens strict du terme, à la fraction de la densité optique interne d'une solution due à certains de ces constituants.

Quand le trajet optique d est constant et égal à 1 cm, la concentration molaire C de la solution dépendra uniquement de l'absorbance A , mesurée par l'appareil et du coefficient d'extinction molaire ε , constante physique caractéristique de la substance étudiée pour une longueur d'onde donnée :

$$C = \frac{A}{\varepsilon} \quad (\text{II-2})$$

L'expression II-2 est à la base de l'analyse quantitative pour spectroscopie U.V-visible.

Deux cas peuvent se présenter :

♦ ε est connu. Il est donné dans la fiche du réactif employé.

La formule de calcul utilisée est alors :

$$c = A \times F \quad (\text{II-3})$$

où

F est un facteur, donné par :

$$F = \frac{1}{\varepsilon d}$$

quand d est égal à 1 cm :



$$F = \frac{1}{\varepsilon} \quad (\text{II-4})$$

- ◆ ε n'est pas connu. Il peut être calculé à partir d'un étalon de concentration connue dont on va mesurer l'absorbance.

Le facteur à utiliser sera calculé de la manière suivante :

$$F = \frac{C \text{ étalon}}{A \text{ étalon}} \quad (\text{II-5})$$

La concentration des différents échantillons à analyser sera calculée directement.

L'application de la loi de Beer-Lambert à l'analyse quantitative est limitée par certaines conditions :

- ☞ La lumière doit posséder un spectre étroit de préférence monochromatique.
- ☞ La longueur d'onde utilisée doit correspondre à l'absorbance maximale du composé. Cette condition permet de travailler à la sensibilité la plus élevée.
- ☞ Il ne doit pas se produire d'ionisation ou de solvatation du composé en fonction de la concentration ou au cours de temps.
- ☞ La solution ne doit pas être trop concentrée car la loi n'est pas applicable qu'en dessous d'une certaine concentration pour une substance donnée[14].

II-3-2 - MISE AU POINT DU DOSAGE PAR SPECTROSCOPIE U.V-VISIBLE DU LYCOPENE DANS LES EXTRAITS A L'ETHER DE PETROLE DES SOLUTIONS AQUEUSES DU CONCENTRE DE TOMATE

Le protocole expérimental du dosage du lycopène utilisé dans les travaux antérieurs [15] s'est avéré inadapté à notre étude, car les teneurs en lycopène estimées aux longueurs d'onde 473 et 504 nm présentaient des écarts importants.

Ceci nous a amené à faire appel à une autre propriété de la loi de Beer-Lambert, en l'occurrence, sa validité en tout point du spectre U.V-visible. On peut alors mesurer l'absorbance A de la solution de concentration molaire C à différentes longueurs d'onde λ_i



et établir les relations :

$$A_{\lambda 1} = \varepsilon_{\lambda 1} \cdot d \cdot C$$

$$A_{\lambda 2} = A_{\lambda 2} \cdot d \cdot C$$

⋮

$$A_{\lambda i} = \varepsilon_{\lambda i} \cdot d \cdot C$$

(II-6)

La concentration molaire C de la solution peut être déterminée alors, par l'expression suivante :

$$C = \frac{A_{\lambda 1} - A_{\lambda 2}}{\varepsilon_{\lambda 1} - \varepsilon_{\lambda 2}} \quad , \text{ mol/l} \quad [16] \quad (\text{II-7})$$

Les coefficients d'extinction molaire du lycopène correspondant aux deux maximums d'absorption de son spectre U.V-visible cités dans la littérature [2] sont regroupés dans le tableau II-1

Tableau II-1 : *COEFFICIENTS D'EXTINCTION MOLAIRE DU LYCOPENE*

Longueur d'onde (nm)	Coefficient d'extinction
473	199526.23
504	158489.32

Ainsi, nous avons établi le protocole expérimental suivant pour le dosage du lycopène contenu dans les extraits à l'éther de pétrole des solutions aqueuses de concentré de tomate.



- Après la mise en contact de la solution aqueuse du concentré de tomate et d'éther de pétrole, la phase organique est récupérée, l'éther de pétrole est distillé au bain-marie sous vide et la masse m_{ex} de l'extrait sec est déterminé par pesée.
- L'extrait est dissous dans 5 ml d'hexane. Un volume v de la solution est transvasée dans une fiole de 5 ml et complété au jauge avec de l'hexane. La concentration C_{ex} de l'extrait, en g/L de la solution est déterminée par :

$$C_{ex} = \frac{m_{ex} \times v}{25} \quad (II-8)$$

- Les absorbances A_{473} et A_{504} de la solution sont mesurées à 473 et 504 nm à l'aide d'un spectrophotomètre S.250T+. La concentration du lycopène $C_{M,lyc}$ en mol/L est calculée par la relation (II-9) :

$$C_{M,lyc} = \frac{A_{473} - A_{504}}{199526.23 - 158489.32} \quad (II-9)$$

Elle peut être exprimée en g/L par :

$$C_{lyc} = C_{M,lyc} \times M_{lyc} \quad (II-10)$$

où $M_{lyc} = 536.89$ est la masse molaire du lycopène.

- La teneur T_{lyc} en lycopène dans l'extrait est calculée par le rapport (II-11) :

$$T_{lyc} = \frac{C_{lyc}}{C_{ex}} \times 100 \% \quad (II-11)$$

Le rendement en lycopène est estimé par l'expression (II-12) :

$$R_{lyc} = \frac{R_{ex} \times T_{lyc}}{100} \% \quad (II-12)$$



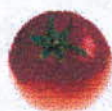
où R_{ex} est le rendement en extrait déterminé par le rapport de la masse m_{ex} de l'extrait et la masse de concentré de tomate séchée :

$$R_{ex} = \frac{m_{ex}}{m_s} \times 100 \% \quad (\text{II-13})$$

Chapitre III



Mise en oeuvre, modélisation



et optimisation

de l'extraction du Lycopène





L'optimisation de l'extraction et la définition des conditions opératoires qui en découlent constituent une partie très importante de mise en œuvre d'un procédé. C'est d'elle que dépend d'une grande part la qualité et la quantité du produit désiré. L'optimisation, elle-même étant une fin, nécessite l'élaboration de toute une étude théorique et expérimentale préalable dont l'objectif est d'apporter une série d'informations nécessaires à cette même optimisation. [17]

Dans cette partie de notre travail nous sommes intéressés à :

- La mise en œuvre de l'extraction du lycopène
- L'établissement d'un modèle mathématique donnant l'évolution du rendement en extrait et en lycopène en fonction des paramètres intéressants dans le procédé
- L'estimation des effets de différents paramètres opératoires, sur le rendement de l'extraction.
- La détermination des conditions optimales de l'extraction.

III – 1 MISE EN ŒUVRE DE L'EXTRACTION DU LYCOPENE

La récupération du lycopène par extraction au solvant de la pâte de concentré de tomate relève du domaine d'un état physique de la matière particulier, l'état pâteux. Cet état est mal connu, peu étudié et pour lequel les lois de transfert de matière qui régissent l'extraction solide-liquide et liquide-liquide ne sont pas applicables.

En effet, nous avons tenté d'extraire le lycopène en mettant au contact la pâte de concentré de tomate et le solvant dans un réacteur agité ou en utilisant l'appareil de Soxhlet et observé que le contact intime entre les deux phases n'est pas assuré. Seule une couche superficielle de la pâte est concernée par l'extraction, quelles que soient les vitesses d'agitation dans le réacteur agité ou d'écoulement du solvant dans le Soxhlet.

Les résultats de ces essais préliminaires nous ont incités à orienter notre étude vers le procédé d'extraction liquide-liquide, en utilisant des solutions aqueuses du concentré de tomate en tant que " charge " et l'éther de pétrole d'intervalle d'ébullition [40-65°C], en tant



que solvant. Le choix de ce solvant est basé sur sa sélectivité vis-à-vis du lycopène et par sa disponibilité à l'échelle nationale.

Par ailleurs, notre choix s'est porté sur la technique d'extraction en batch dans un réacteur agité, vu sa simplicité et la facilité de sa mise en œuvre.

L'ensemble des essais de cette étude ont été effectués en utilisant du concentré de tomate d'une même boîte. Son taux d'humidité a été déterminé par séchage dans l'étuve à 105°C jusqu'au poids constant et évalué à 75%.

III-1-1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

L'échantillon du concentré de tomate, pesé avec précision de 10^{-4} est introduit dans un ballon et un volume précis d'eau est ajouté. Le mélange est homogénéisé par agitation magnétique et maintenu à une température constante. Après l'ajout de l'éther de pétrole, un réfrigérant à reflux est fixé sur le ballon et les deux phases sont mélangées pendant dix minutes, temps jugé suffisant pour l'établissement de l'équilibre. Les deux phases sont ensuite séparées dans une ampoule à décanter. La phase organique est récupérée et subit une distillation sous vide au bain-marie. Cette opération permet d'obtenir l'extrait sec et de régénérer le solvant. L'extrait est ensuite pesé, puis analysé, afin de déterminer sa teneur en lycopène.

Les essais ont été effectués en utilisant le dispositif expérimental schématisé à la figure III-1. Le rendement R_{ex} en extrait est déterminé par le rapport de la masse m_{ex} de l'extrait et la masse m_s de la matière séchée du concentré de tomate et exprimé en pour-cent :

$$R_{ex} = \frac{m_{ex}}{m_s} \times 100 \% \quad (\text{III-1})$$

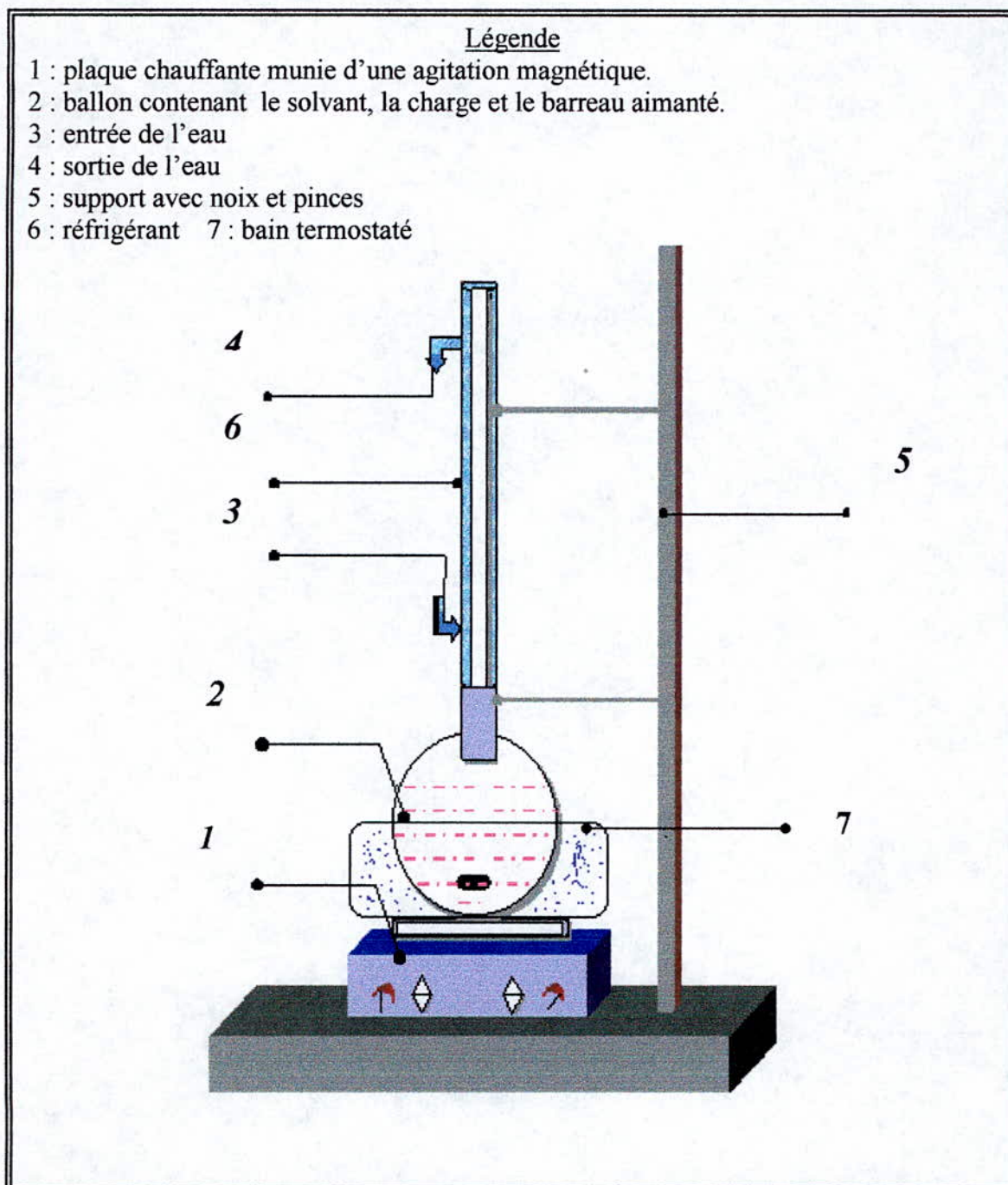


Figure III-1 : *Dispositif d'extraction liquide-liquide en batch*



III-2 PARAMETRES INTERVENANT DANS LE PROCÉDE D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Les principaux paramètres intervenant dans le procédé d'extraction liquide-liquide dans un réacteur agité sont:

- La concentration de la charge
- La température d'extraction
- Le rapport des volumes du solvant et de la charge
- La vitesse d'agitation
- Le temps de contact entre les deux phases.

Des essais préliminaires ont montré qu'une agitation magnétique modérée et un temps de contact de dix minutes sont suffisants pour atteindre l'équilibre entre les deux phases. Quant aux trois autres paramètres, leur influence sur le rendement en extrait a été étudiée en faisant appel à la planification des expériences.

III-3 PLANIFICATION DES EXPERIENCES

L'expérimentateur, quelque soit son domaine d'étude, est toujours confronté au problème difficile de l'organisation optimale de ses essais. Elle doit permettre d'obtenir les bonnes informations dans les meilleurs délais et pour le moindre coût. Cette science de l'organisation des essais est récente puisqu'elle a vu le jour dans les années trente avec les travaux de Fisher[18,19].

Le but de cette nouvelle science est l'optimisation du choix des essais et de celui de leur enchaînement au cours de l'expérimentation. De plus, cette méthode apporte à l'expérimentateur un puissant outil de réflexion et d'analyse qui lui permettra de conduire son expérience avec sûreté et précision. Depuis, plusieurs méthodes de planification des expériences ont été mises au point.

Le plan d'expérience est un programme, fixant le nombre et les conditions opératoires des essais à réaliser pour étudier le comportement d'un système. Ce programme prévoit la variation simultanée de l'ensemble des paramètres étudiés dans le domaine expérimental



choisi, de manière à recueillir le maximum d'informations sur le système, moyennant un nombre réduit d'essais[20].

III-3-1 PLANS FACTORIELS 2^K , VARIABLES REDUITES ET DOMAINE EXPERIMENTAL

Il s'agit de plans pour lesquels on étudie K facteurs, prenant chacun deux niveaux. Lorsque l'on étudie un facteur on ne le fait pas varier dans de larges proportions. On définit toujours, en fonction des besoins de l'étude, une valeur inférieure et une valeur supérieure. La borne inférieure est appelée niveau bas désignée par (-) et la borne supérieure, niveau haut désignée par (+) [21].

Généralement, la planification des expériences concerne des paramètres indépendants de nature et par conséquent, d'unités de mesure différentes. Il est indispensable alors, de remplacer les variables réelles par les variables réduites adimensionnelles, dont les valeurs évolueront dans un même intervalle.

Si le point central de l'intervalle de variation δ_i , d'un paramètre réel K_i , appelé niveau de base, est désigné par K_{i0} , la valeur δ_i peut être déterminée à partir de la relation :

$$\delta_i = \left| K_{i \text{ inf}} - K_{i0} \right| = \left| K_{i \text{ sup}} - K_{i0} \right| \quad (\text{III-2})$$

Par $K_{i \text{ inf}}$ et $K_{i \text{ sup}}$ sont désignées respectivement les valeurs inférieures et supérieures du paramètre K_i .

La relation (III-2) est utilisée pour réaliser le changement des variables et obtenir ainsi les variables réduites x_i .

$$x_i = \frac{K_i - K_{i0}}{\delta_i} \quad (\text{III-3})$$

Le passage des variables réduites x_i aux variables réelles K_i s'effectue en utilisant la relation suivante :

$$K_i = \delta_i x_i + K_{i0} \quad (\text{III-4})$$



Les valeurs limites de variables réduites, allant de -1 à +1 encadrent ainsi le domaine expérimental, qui dans un repère orthonomé, est représenté par un hypercube à i dimensions [20].

III-3-2- MODELE MATHEMATIQUE

Les coordonnées des sommets du cube correspondent aux conditions opératoires des essais à réaliser. Les résultats de ces essais sont utilisés pour l'établissement d'un modèle mathématique qui, à priori est un polynôme de la forme :

$$y = a_0 + \sum a_i x_j + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ijl} x_i x_j x_l + \dots + \sum a_{ijkl\dots k\dots} x_i x_j x_l \dots x_k \quad \text{(III-5)}$$

Les inconnus de cette équation sont les 2^K coefficients. L'ensemble des résultats d'un plan conduit à un système de 2^K inconnus. Ce système peut s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$Y = X.a \quad \text{(III-6)}$$

où le vecteur Y à pour composantes les réponses de chaque essai :

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{(III-7)}$$

et le vecteur « a » a pour composants les coefficients du modèle :

$$a = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{(III-8)}$$



La matrice X est une matrice carrée ($2^k, 2^k$) composée de -1 à $+1$, suivant les valeurs des niveaux de x_i . Elle comporte une colonne composée de $+1$, appelée matrice unité U , et des colonnes ayant chacune autant de signes positifs que de signe négatifs.

Si l'on multiplie signe à signe deux colonnes quelconques et que l'on additionne les produits, on trouve zéro. Une telle matrice est dite orthogonale. Cette propriété est importante, car, dans ce cas, l'inverse de X est égale à la transposée de X divisée par le nombre de lignes n . En effet, d'après Hadamard [22,23] on a pour ce type de matrice, la relation :

$$X^t \cdot X = nU \quad (\text{III-9})$$

où n est égal à 2 ou multiple de 4 et U représente la matrice unité.

L'inversion de la matrice X se réduit alors à sa transposition et le calcul des inconnus a s'effectue à partir de l'équation III-5 en tenant compte de la relation III-9:

$$X^t \cdot Y = X^t \cdot X \cdot a$$

$$X^t \cdot Y = n \cdot U \cdot a$$

$$a = X^t \cdot Y \cdot \frac{1}{n} \quad (\text{III-10})$$

Chaque élément a_i est donc estimé par l'expression :

$$a_i = \frac{1}{n} [\pm y_1 \pm y_2 \pm y_3 \pm \dots \pm y_n] \quad (\text{III-11})$$

Les valeurs des coefficients du modèle mathématique permettent d'évaluer l'influence, sur la grandeur d'intérêt, des effets individuels de chacun des paramètres étudiés et de leur interactions[20].

Par ailleurs, dès que l'expression du modèle est établie, le problème d'optimisation est ramenée à la recherche de l'extremum, maximum ou minimum de cette fonction [24].



III-3-3 ESTIMATION DE LA VALIDITE DU MODELE

Un modèle mathématique ne peut être utilisé que s'il est adéquat. On doit vérifier que les valeurs de la grandeur d'intérêt, calculées à partir de l'expression mathématique choisie, correspondent bien aux valeurs déterminées expérimentalement .

Des différences peuvent apparaître, en effet, pour deux raisons [20]:

- Le modèle mathématique est inadéquat: soit il ne tient pas compte d'un paramètre influençant fortement la grandeur d'intérêt, soit le degré du polynôme choisi est insuffisant ou excessif.
- L'erreur expérimentale est importante.

Dans ce cas, il est nécessaire d'estimer la qualité de l'approximation donnée par le modèle. Celle-ci, exprimée par la variance résiduelle S_r^2 , doit être comparée à la variance S_y^2 relative à la dispersion des résultats autour de leur valeur moyenne [25].

La détermination de S_y^2 nécessite un certain nombre N d'essais répétitifs.

S_r^2 et S_y^2 sont évaluées par les relations III-12 et III-13:

$$S_r^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y})^2}{v_r} \quad (\text{III-12})$$

$$S_y^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - \bar{y})^2}{v_y} \quad (\text{III-13})$$

où: y_i sont les valeurs expérimentales de la grandeur d'intérêt ;

\bar{y} est la moyenne arithmétique des y_i , obtenue par la relation III-14 :

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i \quad (\text{III-14})$$



\hat{y}_i sont les valeurs de la grandeur d'intérêt calculées à partir de l'équation du modèle;

n désigne le nombre total d'essais ;

N est le nombre d'essais répétitifs ;

ν_r et ν_y désignant les degrés de liberté, sont estimés par les équations III-15 et III-16 :

$$\nu_r = n - k \quad (\text{III-15})$$

$$\nu_y = N - 1 \quad (\text{III-16})$$

k est le nombre de coefficients du modèle mathématique.

La validité du modèle est vérifiée par le test statique de Fisher [18] qui permet d'apprécier l'écart entre S_r^2 et S_y^2 . Ce test consiste à comparer la valeur du rapport :

$$F = \frac{S_r^2}{S_y^2} \text{ à la valeur critique } F_\alpha^t(\nu_1, \nu_2) \text{ tabulée correspondant à un seuil de confiance } \alpha$$

et aux degrés de liberté :

$$\nu_1 = \nu_r = n - k \quad (\text{III-15}) \quad \text{et} \quad \nu_2 = \nu_y = N - 1 \quad (\text{III-17})$$

Le modèle n'est valable que si la condition III-18 est satisfaite :

$$F(\nu_r, \nu_y) \leq F_\alpha^t(\nu_1, \nu_2) \quad (\text{III-18})$$

Dans le cas où le modèle ne satisfait pas le test de Fisher, il y a lieu de corriger sa structure, soit en éliminant les termes les moins significatifs, soit en introduisant d'autres. La validité du modèle corrigé doit être à son tour vérifiée par le test de Fisher [26].

III-3-4 APPLICATION A L'EXTRACTION DU LYCOPENE

Les principaux paramètres influençant le rendement en lycopène sont trois :

- la concentration C de la solution aqueuse du concentré de tomate (charge).



- La température T de l'extraction.
- Le taux de solvant ou le rapport S/F entre les volumes du solvant et de la charge

Le plan factoriel des expériences à deux niveaux des trois paramètres, désigné par 2^3 , a été choisi pour sa simplicité.

La méthode consiste à fixer les valeurs minimales et maximales des trois paramètres et à programmer huit essais correspondant au nombre total de combinaisons des deux niveaux des trois paramètres.

Les niveaux inférieurs et supérieurs des paramètres étudiés sont imposés par des contraintes aussi bien technologiques qu'économiques.

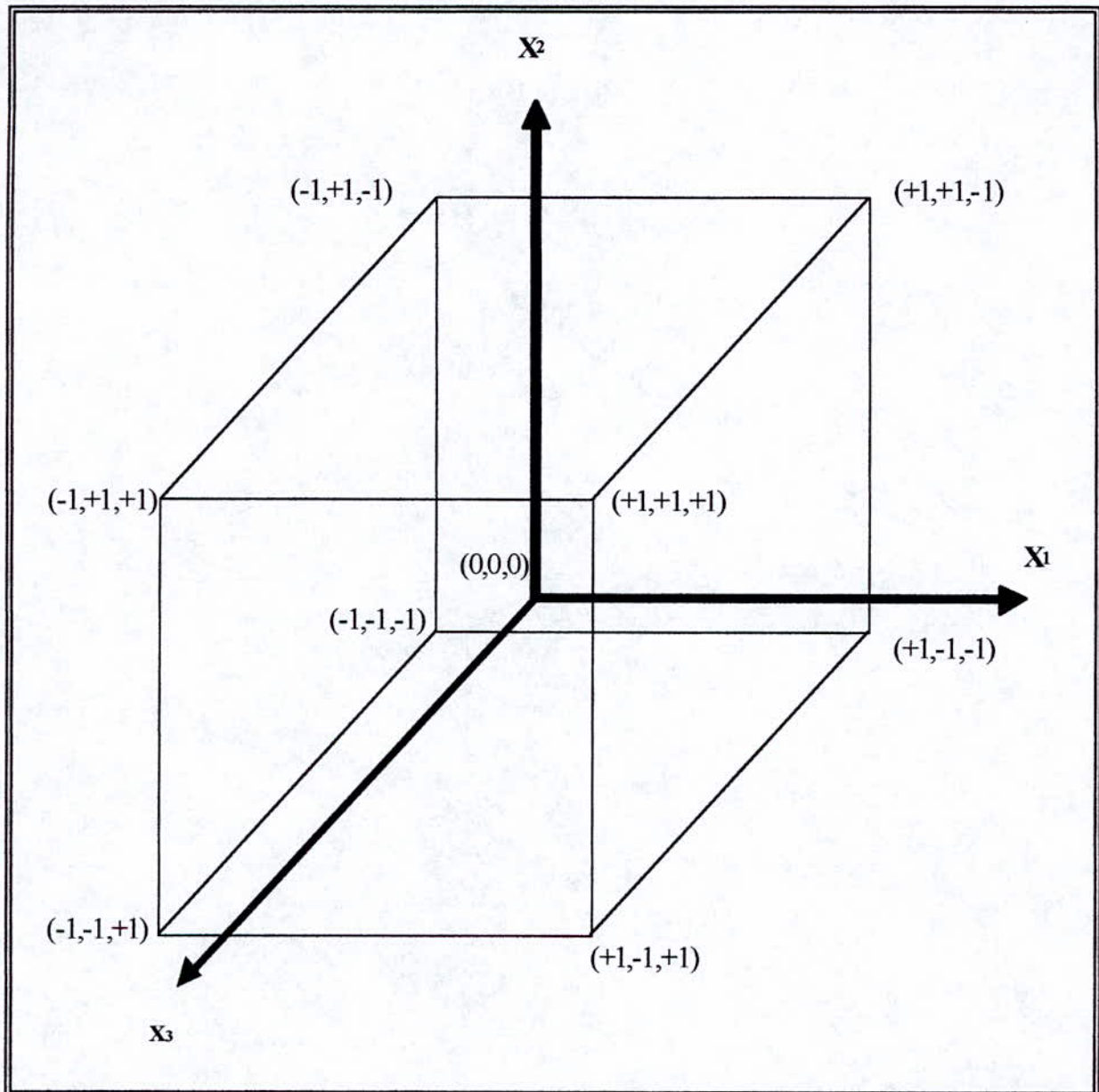
En effet, la concentration de la charge ne doit pas excéder 0.08 g/ml, car au-delà de cette valeur, la phase aqueuse devient épaisse et sa séparation de la phase organique, difficile. La température d'extraction est limitée à 40°C par la température d'ébullition du solvant.

Les niveaux inférieurs et supérieurs et de base que nous avons attribué aux paramètres étudiés, sont regroupés dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : *Niveaux inférieurs, supérieurs et de base des paramètres étudiés*

PARAMETRES	NIVEAUX		
	INFÉRIEUR	SUPÉRIEUR	DE BASE
C (g/ml)	0.02	0.08	0.05
T °C	20	40	30
S/F	1	3	2

Ces niveaux représentent les limites du domaine expérimental dans l'espace des variables réelles. Dans l'espace des variables réduites le domaine expérimental est délimité par les arrêts d'un cube, schématisé sur la figure III-2, dont chacun des sommets correspond aux conditions expérimentales des essais à réaliser.

Figure III-2 : **REPRESENTATION GRAPHIQUE DU DOMAINE EXPERIMENTAL**



Le plan des expériences est donné dans le tableau III-3 suivant :

Tableau III-3 : *Matrice d'expériences*

N° ESSAI	COORDONNEES CENTREES REDUITES		
	x ₁	x ₂	x ₃
1	+1	+1	+1
2	-1	+1	+1
3	+1	-1	+1
4	-1	-1	+1
5	+1	+1	-1
6	-1	+1	-1
7	+1	-1	-1
8	-1	-1	-1

L'élaboration d'une stratégie expérimentale de ce type permet en outre d'exprimer le rendement d'extraction comme fonction polynomiale du premier ordre par rapport au variables codées x₁, x₂ et x₃. L'expression dans ce cas est :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{23}x_2x_3 + a_{13}x_1x_3 + a_{123}x_1x_2x_3 \quad (\text{III-19})$$

où : y est le rendement en extrait exprimé par les variables réduites;

a₁, a₂, et a₃, sont les effets individuels des paramètres étudiés ;

a₁₂, a₁₃ et a₂₃ sont les effets d'interaction de deux paramètres ;

a₁₂₃ est l'effet d'interaction des trois paramètres.



Pour simplifier l'exploitation des résultats, les variables réelles sont remplacées par des variables centrées réduites calculées à l'aide des relations suivantes :

x_1 : variable centrée réduite correspondant à la concentration C de la charge à traiter, en $\frac{g}{ml}$

$$x_1 = \frac{C - C_m}{\Delta C} \quad (\text{III-20})$$

x_2 : variable centrée réduite correspondant à la température T de l'extraction, en $^{\circ}\text{C}$.

$$x_2 = \frac{T - T_m}{\Delta T} \quad (\text{III-21})$$

x_3 : variable centrée réduite correspondant au rapport S/F des volumes du solvant et de la charge .

$$x_3 = \frac{(S/F) - (S/F)_m}{\Delta(S/F)} \quad (\text{III-22})$$

avec :

$$C_m = \frac{C_{\text{inf}} + C_{\text{sup}}}{2} = \frac{0.02 + 0.08}{2} = 0.05 \quad (\text{III-23})$$

$$T_m = \frac{T_{\text{inf}} + T_{\text{sup}}}{2} = \frac{20 + 40}{2} = 30 \quad (\text{III-24})$$

$$(S/F)_m = \frac{(S/F)_{\text{inf}} + (S/F)_{\text{sup}}}{2} = \frac{3 + 1}{2} = 2 \quad (\text{III-25})$$

et :

$$\Delta C = \frac{C_{\text{sup}} - C_{\text{inf}}}{2} = \frac{0.08 - 0.02}{2} = 0.03 \quad (\text{III-26})$$

$$\Delta T = \frac{T_{\text{sup}} - T_{\text{inf}}}{2} = \frac{40 - 20}{2} = 10 \quad (\text{III-27})$$

$$\Delta(S/F) = \frac{(S/F)_{\text{sup}} - (S/F)_{\text{inf}}}{2} = \frac{3 - 1}{2} = 1 \quad (\text{III-28})$$



Les conditions opératoires, les rendements en extrait R_{ex} et en lycopène, R_{lyc} , obtenus pour chacune des huit expériences du plan factoriel 2^3 sont regroupés dans le tableau III-4. Deux expériences répétitifs, essais 9 et 10, ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires, afin de tester la reproductibilité de nos résultats.

Tableau III-4 : *Conditions opératoires, rendements R_{ex} en extrait et rendements R_{lyc} en lycopène des essais du plan factoriel*

Essai	Coordonnées réelles				
	C (g/ml)	$T^{\circ}C$	S/F	R_{ex} %	R_{lyc} %
1	0.08	40	3	3.615	0.048
2	0.02	40	3	4.189	0.083
3	0.08	20	3	3.966	0.044
4	0.02	20	3	3.272	0.052
5	0.08	40	1	0.592	0.013
6	0.02	40	1	1.366	0.025
7	0.08	20	1	0.792	0.013
8	0.02	20	1	2.863	0.054
9	0.05	30	1.5	2.980	0.071
10	0.05	30	1.5	2.650	0.072

L'examen du tableau III-4 montre que dans le domaine expérimental choisi, les rendements R_{ex} en extrait varient de 0.592 à 4.189%, ceux R_{lyc} du lycopène, de 0.013 à 0.083%. On observe que d'une manière générale, les rendements des essais effectués avec un rapport S/F égal à 3 sont plus élevés. Par ailleurs, il apparaît que l'augmentation de la concentration de la charge et de la température d'extraction provoquent une diminution du rendement en extrait.

Par ailleurs, à la figure III-3 sont représentés le domaine expérimental et les rendements en extrait obtenus des huit essais programmés.

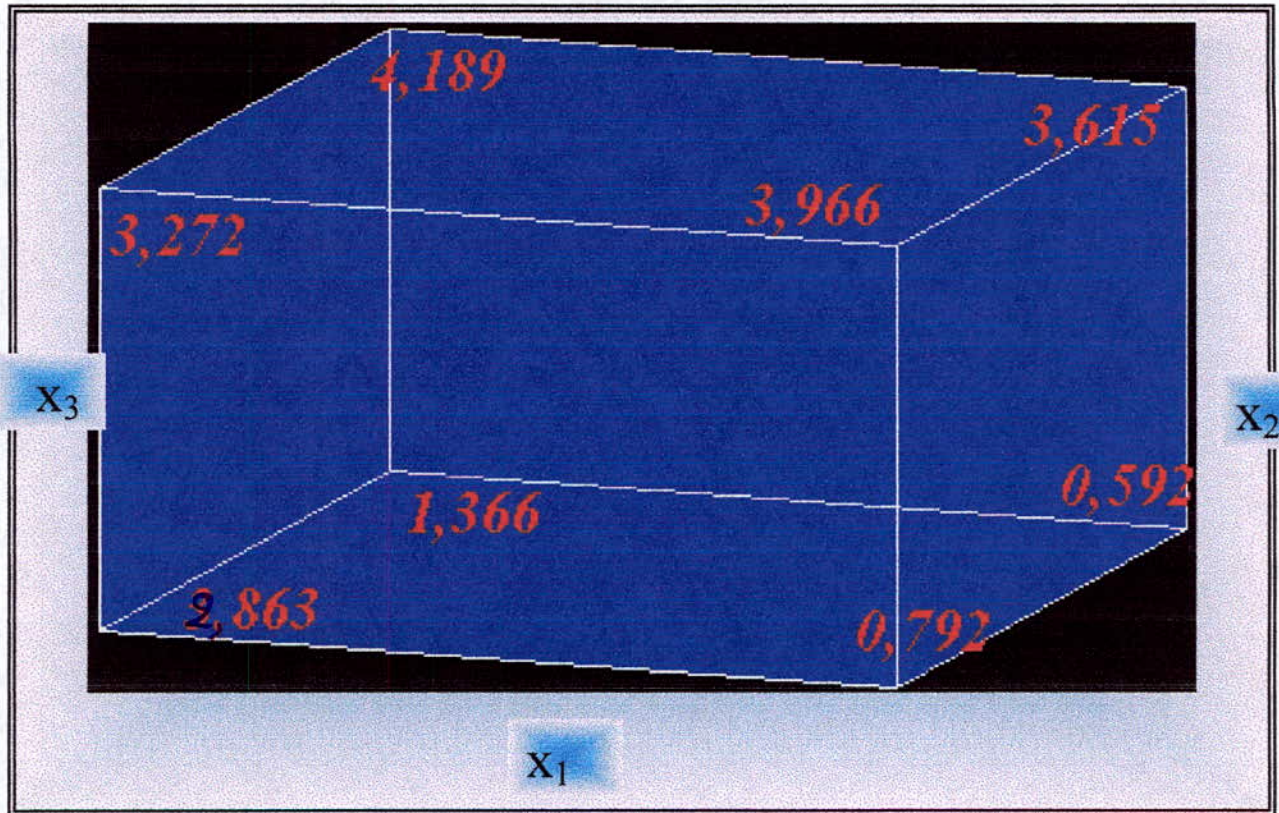


Figure III-3 : Rendements en extrait obtenus des huit essais du plan factoriel 2^3



Nous avons ensuite procédé au calcul des effets individuels et des effets d'interaction

1. Calcul de l'effet a_1 de la concentration de la charge

$$a_1 = \frac{\sum_{i=1}^8 x_{1i} \times y_i}{8} = -0.341 \quad (\text{III-29})$$

2. Calcul de l'effet a_2 de la température d'extraction

$$a_2 = \frac{\sum_{i=1}^8 x_{2i} \times y_i}{8} = -0.141 \quad (\text{III-30})$$

3. Calcul de l'effet a_3 du rapport S/F

$$a_3 = \frac{\sum_{i=1}^8 x_{3i} \times y_i}{8} = +1.179 \quad (\text{III-31})$$

4. Calcul de l'effet d'interaction entre la concentration et la température

$$a_{12} = \frac{\sum_{i=1}^8 x_{1i} x_{2i} \times y_i}{8} = -0.004 \quad (\text{III-32})$$

5. Calcul de l'effet d'interaction entre la concentration et le rapport S/F

$$a_{13} = \frac{\sum_{i=1}^8 x_{1i} x_{3i} \times y_i}{8} = +0.371 \quad (\text{III-33})$$

6. Calcul de l'effet d'interaction entre la température et le rapport S/F

$$a_{23} = \frac{\sum_{i=1}^8 x_{2i} x_{3i} \times y_i}{8} = +0.283 \quad (\text{III-34})$$



7. Calcul de l'effet d'interaction entre la concentration de la charge, la température d'extraction et le rapport S/F

$$a_{123} = \frac{\sum_{i=1}^8 x_{1i} x_{2i} x_{3i} \times y_i}{8} = -0.321 \quad (\text{III-35})$$

8. Calcul de la moyenne a_0

$$a_0 = \frac{\sum_{i=1}^8 y_i}{8} = +2.582 \quad (\text{III-36})$$

L'équation mathématique obtenue s'écrit alors :

$$y = 2.582 - 0.341x_1 - 0.141x_2 + 1.179x_3 - 0.004x_1x_2 + 0.371x_2x_3 + 0.283x_1x_3 - 0.321x_1x_2x_3 \quad (\text{III-37})$$

L'expression du modèle confirme les effets négatifs de la concentration de la charge et de la température sur le rendement en extrait. A notre avis, ceci peut être attribué au faits suivants :

- L'augmentation de la concentration de la charge se traduit par un épaississement de la phase aqueuse, la séparation des deux phases devient difficile et par conséquent, une partie de la phase organique n'est pas récupérée, car elle reste retenue dans la phase aqueuse.
- L'augmentation de la température favorise probablement la réaction d'oxydation des caroténoïdes par l'oxygène de l'air et leur dégradation.
- L'effet positif du rapport S/F est à attribuer à l'augmentation du gradient des concentrations du soluté dans les deux phases qui favorise l'extraction. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que l'utilisation d'un rapport S/F élevé nécessite des quantités de solvant importantes.



Nous avons effectué le test statistique de Fisher afin de vérifier la validité du modèle mathématique établi. Le tableau III-5 regroupe les valeurs expérimentales et calculées du rendement en extrait.

 Tableau III-5 : *Valeurs expérimentales du rendement en extrait*

<i>Essais</i>	y_i	\hat{y}	$(y_i - \hat{y})^2$
1	3.615	3.616	10^{-6}
2	4.189	4.190	10^{-6}
3	3.966	4.002	1.2962×10^{-6}
4	3.272	3.272	0
5	0.592	0.592	0
6	1.366	1.366	0
7	0.792	0.790	4×10^{-6}
8	0.863	0.864	10^{-6}
9	2.980	2.650	0.1089
10	2.650	2.650	0

Le nombre N d'essais répétitifs, le nombre n total des essais et le degrés de liberté ν_r et ν_y , sont respectivement:

$$N = 2 \qquad \nu_r = 2$$

$$n = 10 \qquad \nu_y = 1$$

Les variances S_r^2 et S_y^2 ont été estimées à: $S_r^2 = 0.1089083$ et $S_y^2 = 19.005689$. Leur rapport $F(2,1)$ a été évalué à 0.00573. La valeur F_α^t tabulée pour un seuil de confiance $\alpha = 0.05$, est égale à 199.5. Nous constatons que $F(2,1) \ll F_\alpha^t(2,1)$. Par conséquent, la condition de Fisher est vérifiée et le modèle est valable.



III-3-5 RESULTATS DE L'ANALYSE PAR LE LOGICIEL STATGRAPHICS PLUS [27]

Les résultats du plan factoriel ont été analysés par le logiciel *Statgraphics plus*, dans le but de confirmer et de compléter les résultats déjà obtenus. Les effets simples et d'interaction sont évalués, leur représentation graphique ainsi qu'une étude statistique sont présentés.

III-3-5-1 Analyse de la variance

L'analyse de la variance permet de tester les différents effets des facteurs étudiés et d'analyser leur influences sur la réponse du système. L'estimation des différents facteurs se fait par une analyse des variances où le rapport F, appelé f-ratio, est donné par la relation suivante :

$$F(\text{effet}) = \frac{\sum(\text{effets})^2 / v_1}{\sum(\text{erreurs})^2 / v_2} \quad (\text{III-38})$$

avec :

v_1, v_2 : degré de liberté respectivement de l'effet et de l'erreur pure.

F suit alors une loi de Fisher à (v_1, v_2) degrés de liberté.

Le premier objectif vise à éliminer les paramètres dont l'effet semble non significatif. Pour cela, une hypothèse dite hypothèse nulle, notée H_0 , est posée. Elle suppose que l'effet du paramètre fixé est égal à zéro. La probabilité d'accepter cette hypothèse est notée Val-p.

Si Val-p est inférieur à 95 %, l'hypothèse H_0 est rejetée et l'effet du paramètre testée est alors significatif.

Si Val-p est supérieur à 95 %, l'hypothèse H_0 est retenue et l'effet du paramètre testé est non significatif.

Les résultats de l'analyse de la variance sont donnés dans le tableau III-6.

Tableau III-6 : *Table de ANOVA*

Effet	Sommes des carrées	Degrés de liberté	Carrés moyens	F-ratio	P-value
x_1 : concentration	0.928	1	0.928	1.71	0.3210
x_2 : température	0.159	1	0.1599	0.29	0.6416
x_3 : rapport (S/F)	10.169	1	10.169	18.74	0.0494
x_1x_2	0.00011	1	0.000105	0.00	0.9902
x_1x_3	1.099	1	1.099	2.03	0.2907
x_2x_3	0.640	1	0.640	1.18	0.3909
$x_1x_2x_3$	0.822	1	0.822	1.52	0.3434
Erreur totale	1.085	2	0.542		
total	14.90	9			

La somme des carrées totale est égale à la somme des carrées de la régression et la somme des carrés de l'erreur; le F-ratio de chaque ligne est la réponse d'une variable suivant la loi de Fisher-Snedecor de 1 à 9 degrés de liberté.

Une seconde manière pour vérifier ceci est d'observer les diagrammes de Pareto-Chart. C'est un diagramme à barres qui représente la valeur des effets et de leurs interactions. Ce diagramme est extrêmement pratique lorsqu'il y a beaucoup de facteurs, car il donne la représentation des effets standardisés (figure III-4). Ces derniers sont significatifs s'ils dépassent la valeur représentée par le trait vertical avec un risque d'erreur de 5%.

Nous rappelons que l'effet standardisé est exprimé par l'effet observé, rapporté à l'écart type estimé de l'effet.



Les effets d'interactions non significatifs peuvent être supprimés ou pas, afin que l'équation de régression soit la plus simple possible.

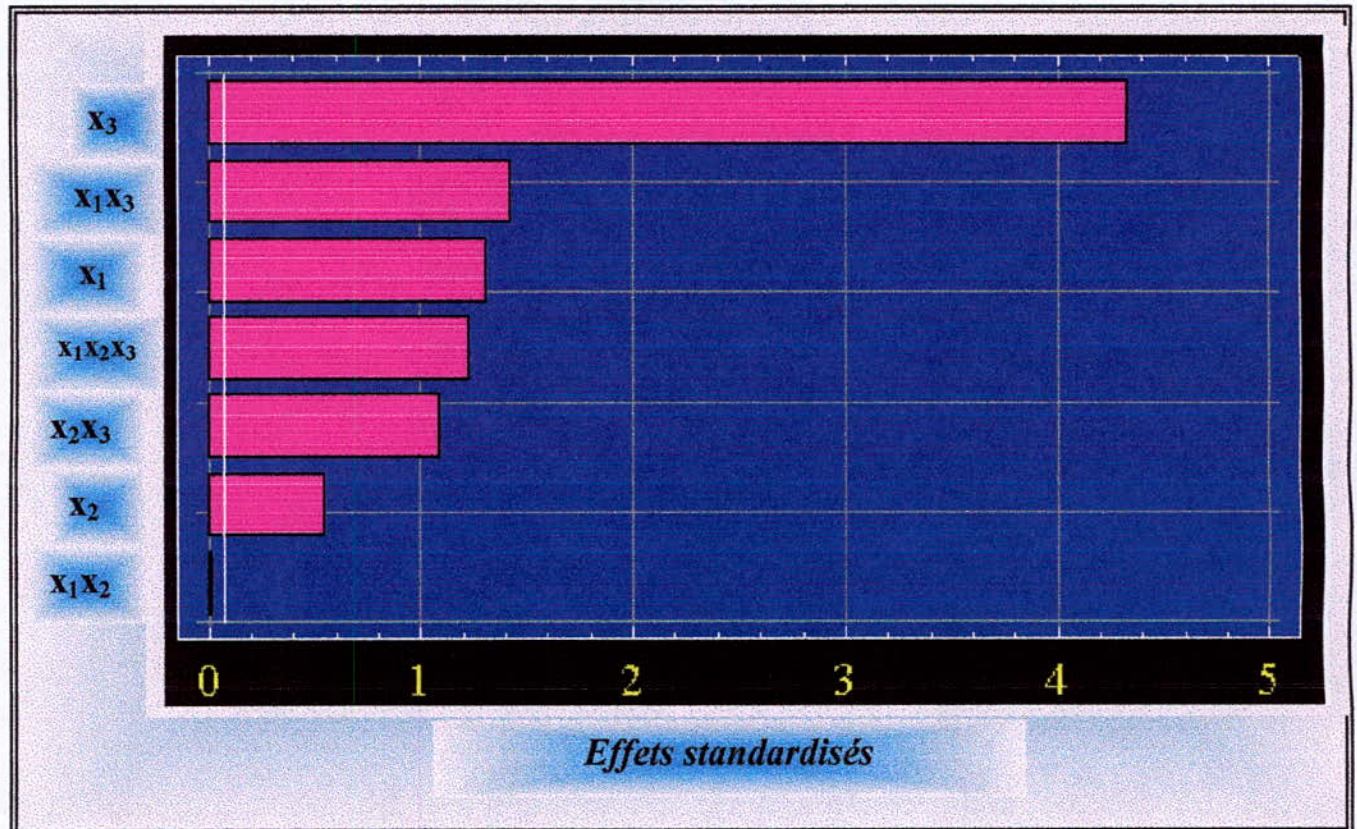


Figure III-4: **DIAGRAMME DE PARETO-CHART POUR LE RENDEMENT EN EXTRAIT**

Nous constatons que seul l'effet d'interaction x_1x_2 entre la concentration de la charge et la température d'extraction est insignifiant et peut être négligé dans l'expression du modèle mathématique.

Le modèle mathématique corrigé s'écrit alors :

$$y = 2.582 - 0.341x_1 - 0.141x_2 + 1.179x_3 + 0.371x_2x_3 + 0.283x_1x_3 - 0.321x_1x_2x_3 \quad (\text{III-39})$$



III-3-5-2 LES EFFETS SIMPLES

Les effets simples des paramètres représentent le passage d'un paramètre de son niveau bas à son niveau haut, les deux autres paramètres étant au niveau zéro.

L'examen des figures III-5, III-6 et III-7 montrent des effets simples négatifs de la concentration de la charge et de la température d'extraction sur le rendement en extrait. Par contre, l'effet simple du rapport solvant charge est positif.

- La valeur $\alpha_1 = -0.341$ indique que le rendement diminue en moyenne de $2 \times 0.341 = 0.682\%$ lorsqu'on passe d'une concentration initiale de 0.02 g/ml à une concentration finale de 0.08 g/ml.

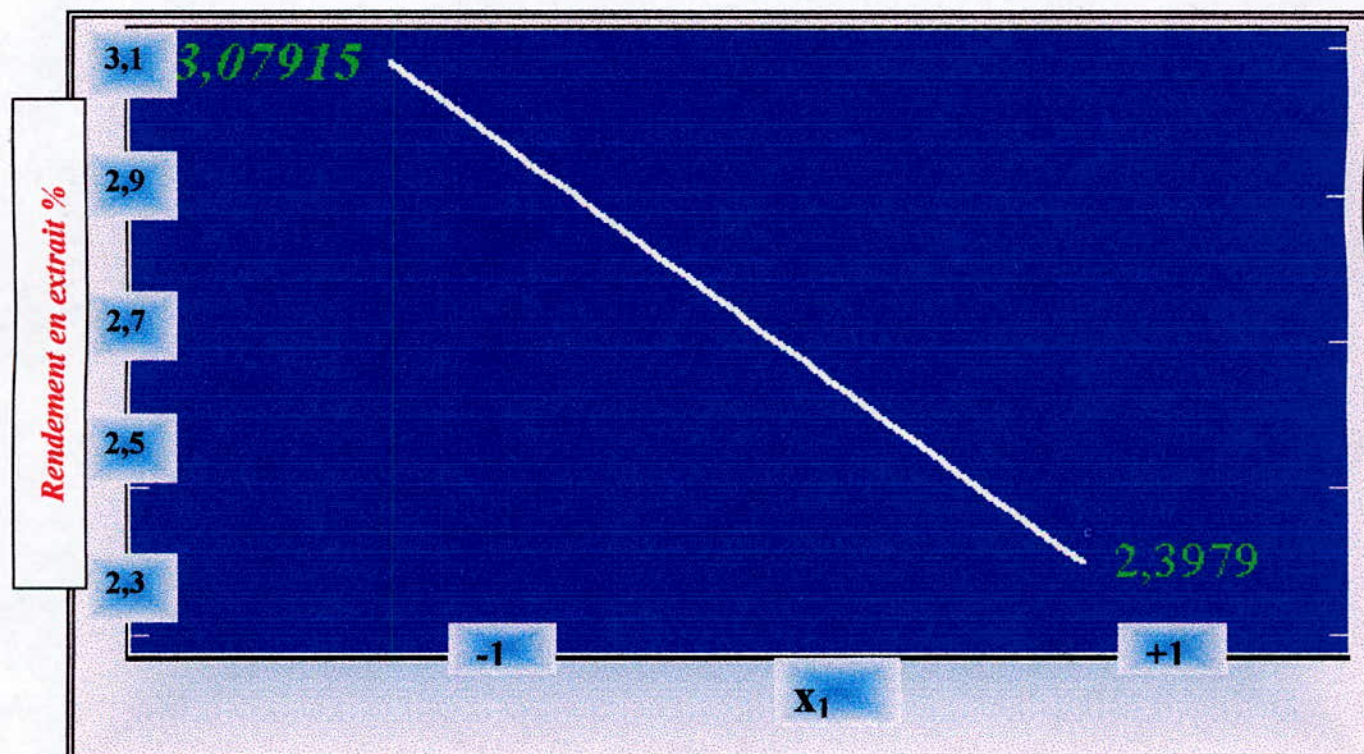


Figure III-5 : *Effet simple de la concentration de la charge sur le rendement en extrait*



- La valeur $a_2 = -0.141$ signifie que le rendement diminue en moyenne de $2 \times 0.141 = 0.283\%$ lorsqu'on passe d'une température de 20°C à une température de 40°C (figure III-6).

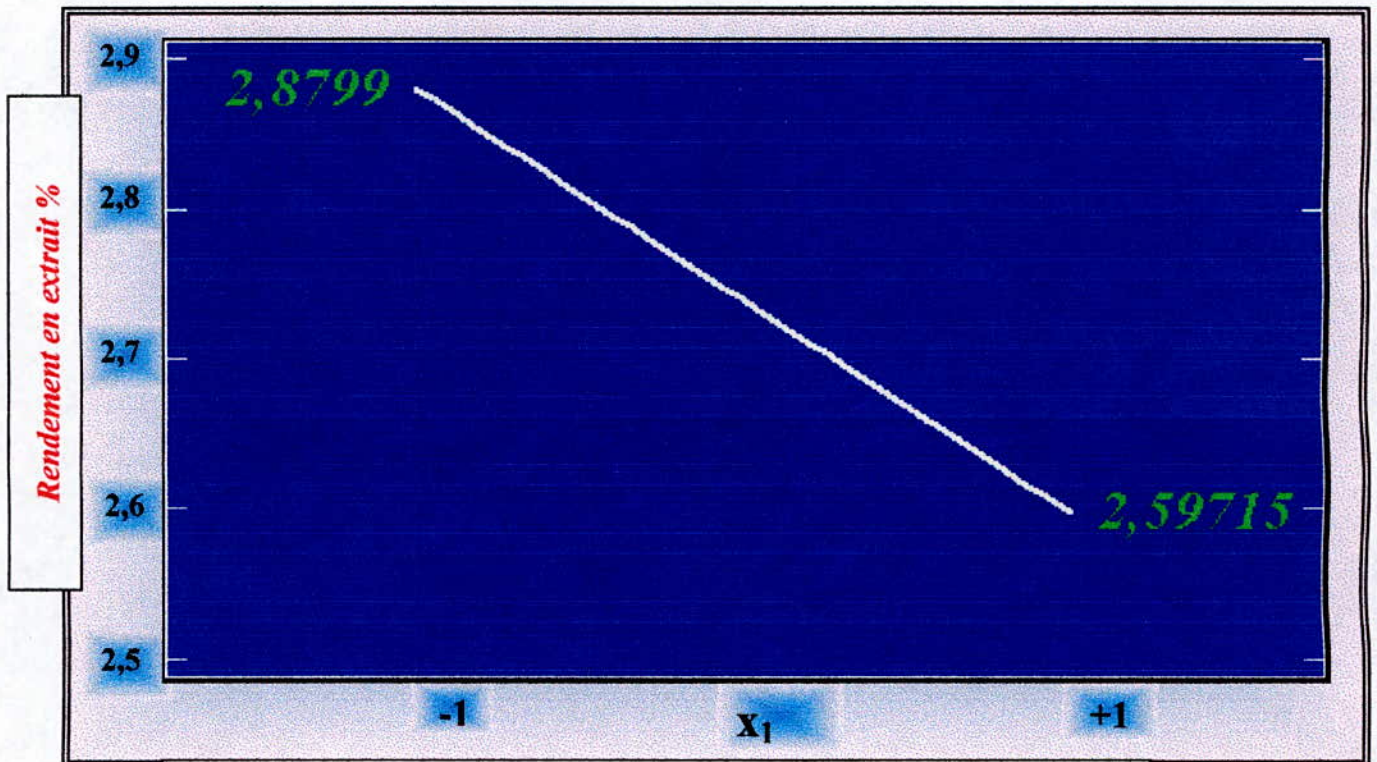


Figure III-6 : Effet simple de la température d'extraction sur le rendement en extrait



- Par contre le rendement croît en moyenne de 2.357% (2×1.178) quand le rapport solvant/charge passe de 1 à 3 (figure III-7).

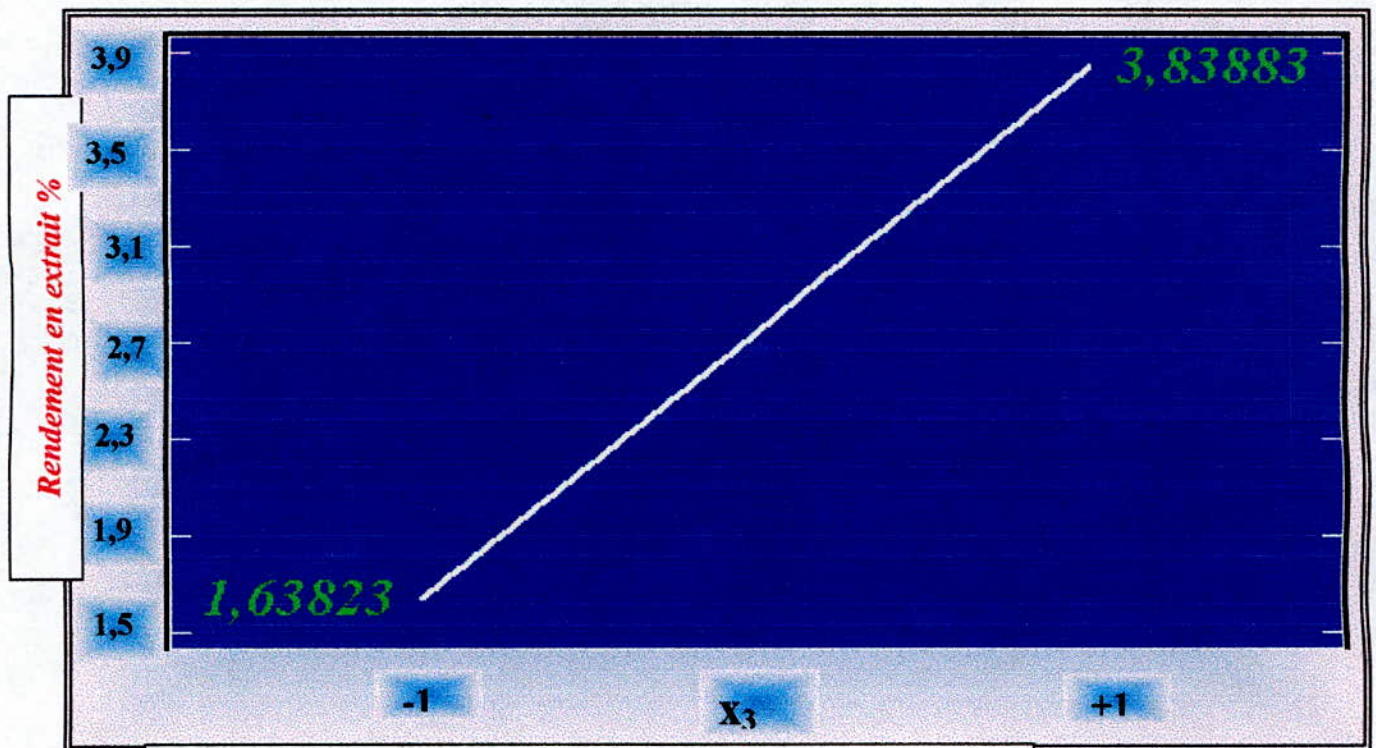


Figure III-7: Effet simple du rapport solvant/charge sur le rendement en extrait



III-3-5-3 EFFETS D'INTERACTION DES PARAMETRES

La représentation des effets d'interaction permet d'illustrer l'influence d'un facteur au niveau bas et au niveau haut d'un autre facteur. Si ces deux effets sont différents, c'est à dire, si les signes de leur pentes sont différentes, il y a une interaction entre les deux facteurs.

La figure III-8 donnant la représentation graphique de l'effet d'interaction température – concentration montre des pentes de droites décroissantes identiques. Ceci signifie que cet effet est négligeable. La valeur de cet effet, égale à 0.04, est très faible donc cet effet n'est pas significatif.

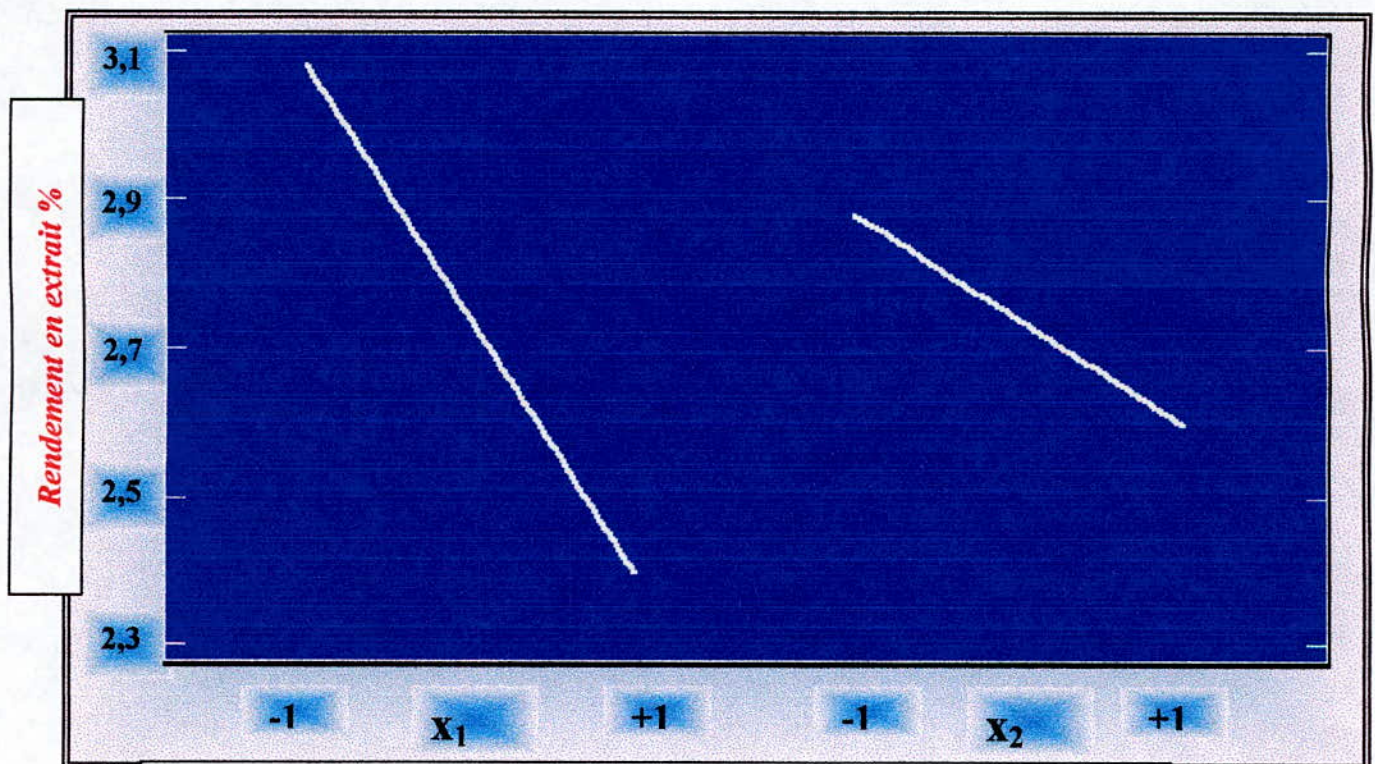


Figure III-8 : Effets d'interaction x_1x_2 entre la concentration de la charge et la température d'extraction



- La figure III-9 illustre l'effet d'interaction entre la température et le rapport solvant/charge. Il apparaît que les deux pentes sont de signes différents, donc il y a interaction entre ces deux paramètres et le coefficient devant le terme x_2x_3 est significatif.

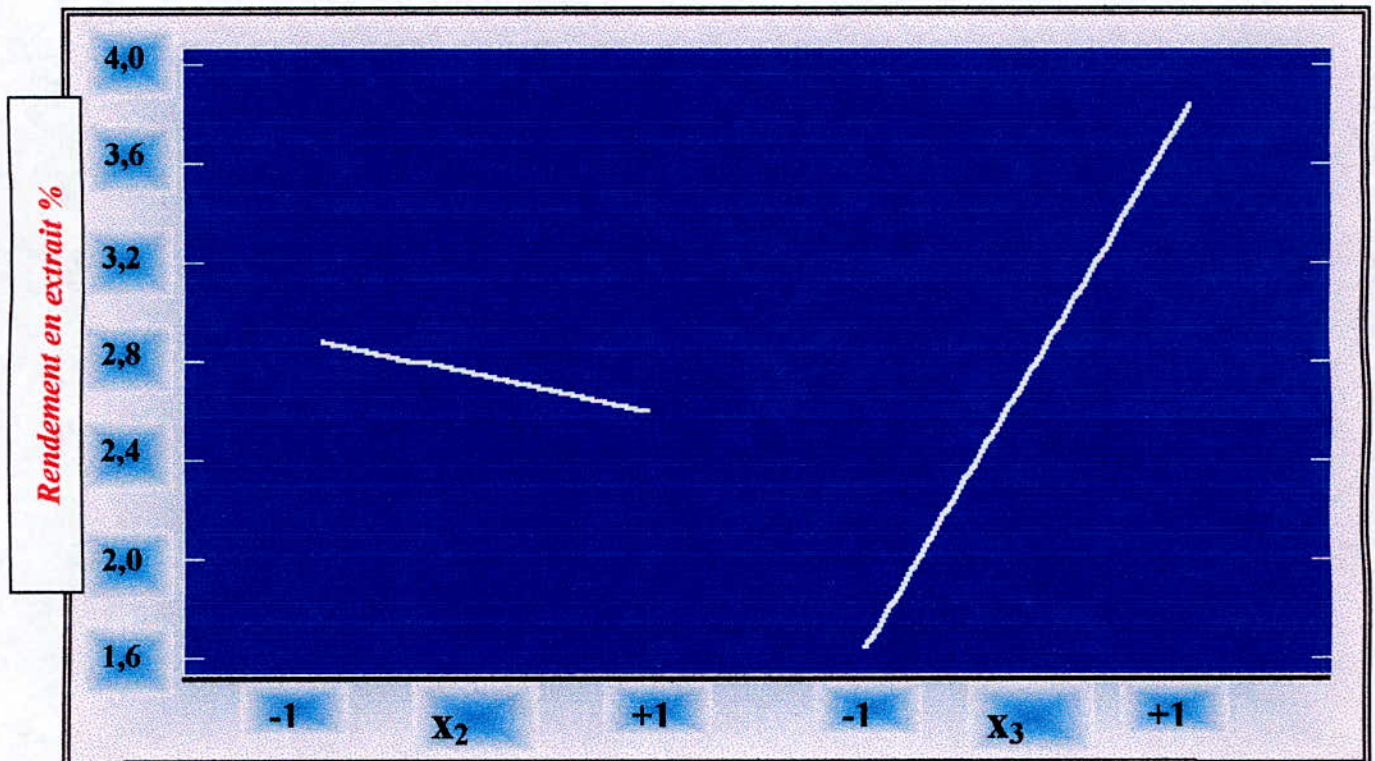


Figure III-9 : Effets d'interaction x_2x_3 entre la température d'extraction et le rapport solvant/charge S/F



- La figure III-10 donne l'allure des droites représentant l'effet d'interaction concentration de la charge – rapport solvant/charge. Comme dans le cas précédent nous constatons que l'effet de cette interaction est significatif.

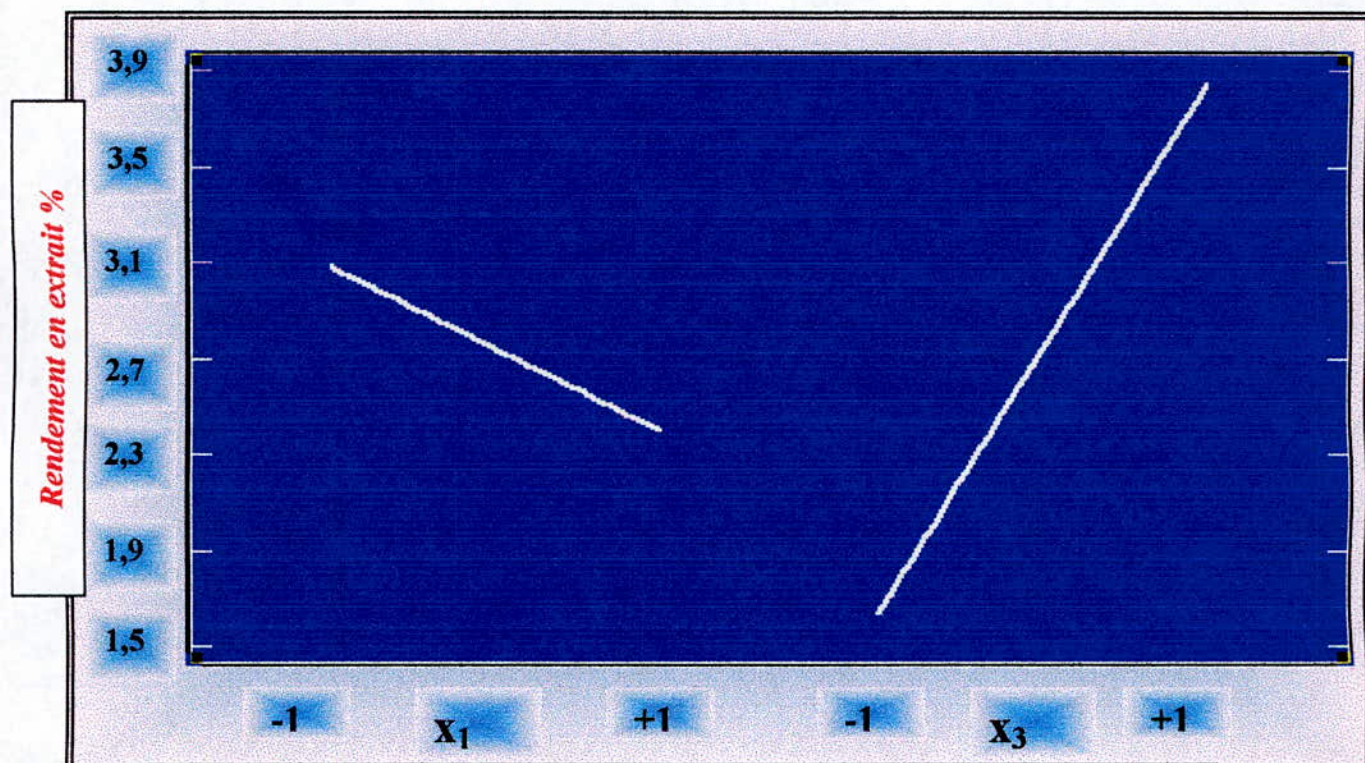


Figure III-10 : Effets d'interaction x_1x_3 entre la concentration et le rapport solvant/charge S/F

III-3-5-4 LE COEFFICIENT DE DETERMINATION DU MODELE :

La valeur du coefficient de détermination R^2 est un indicateur du degré d'ajustement du modèle. Plus ce coefficient est proche de 100 %, plus le modèle décrit bien l'expérience.

Cependant, celui ci présente un inconvénient dans la mesure où il augmente avec le nombre de paramètres même peu corrélés avec la réponse. La valeur de R^2 pour notre modèle mathématique est égale à 92.72%.



III-3-5-5 LES SURFACES DE REPONSE

Les surfaces de réponse sont des représentations graphiques en trois dimensions de la réponse du système étudié en fonction de deux paramètres opératoires, le troisième étant pris à son niveau central (zéro). Ce type de représentation permet de rechercher des régions expérimentales pour lesquelles la réponse est optimale.

La figure III-11, représentant les variations du rendement en extrait en fonction du couple concentration-température, montre que le rendement augmente systématiquement avec la diminution de la concentration pour des valeurs de la température autour de -1 (en coordonnées réduites).

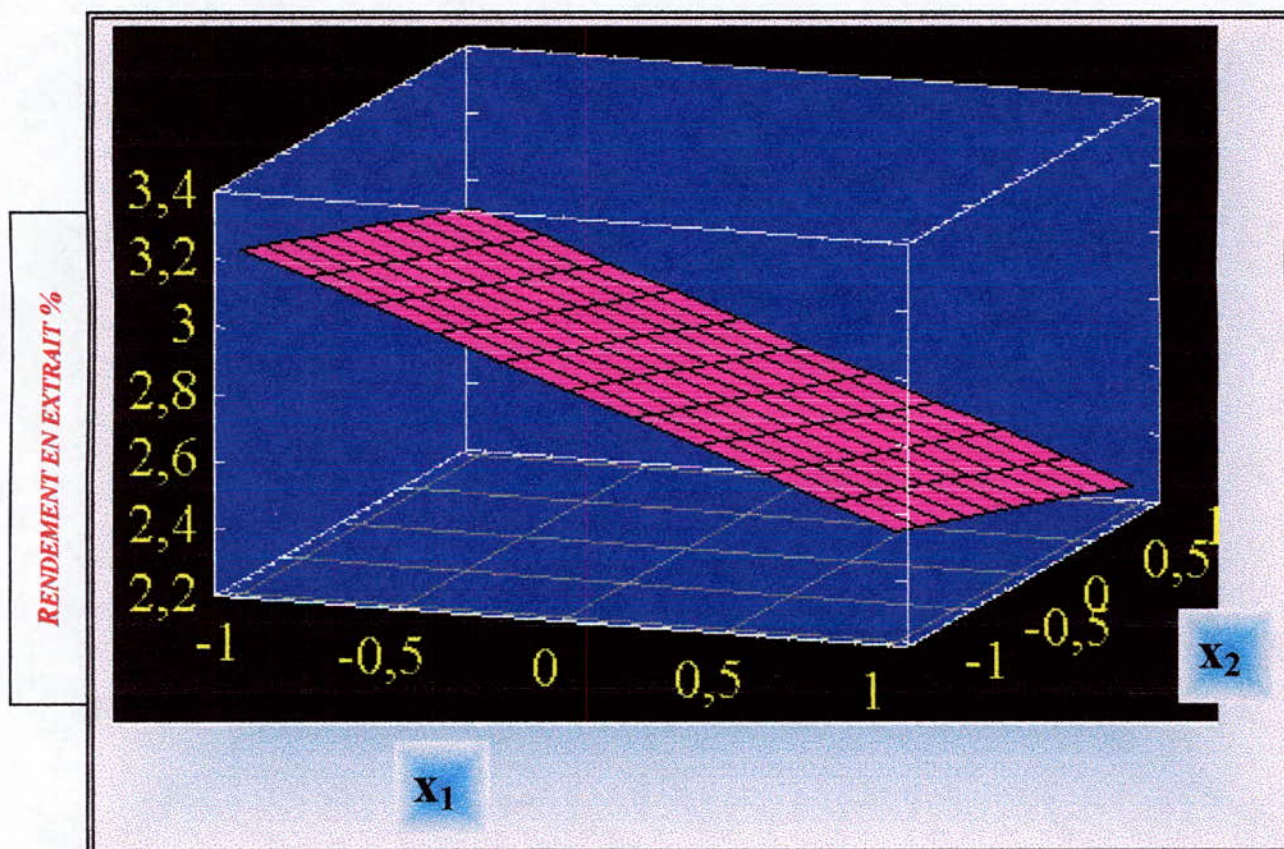


Figure III-11: Surface de réponse correspondant au couple Concentration-Température pour un rapport solvant/charge $S/F=2$



La même conclusion est valable pour le couple température-rapport solvant/charge (figure III-12). En effet, le rendement augmente avec le rapport solvant/charge. Cette augmentation est plus importante pour les valeurs négatives de la variable réduite x_2 de température d'extraction.

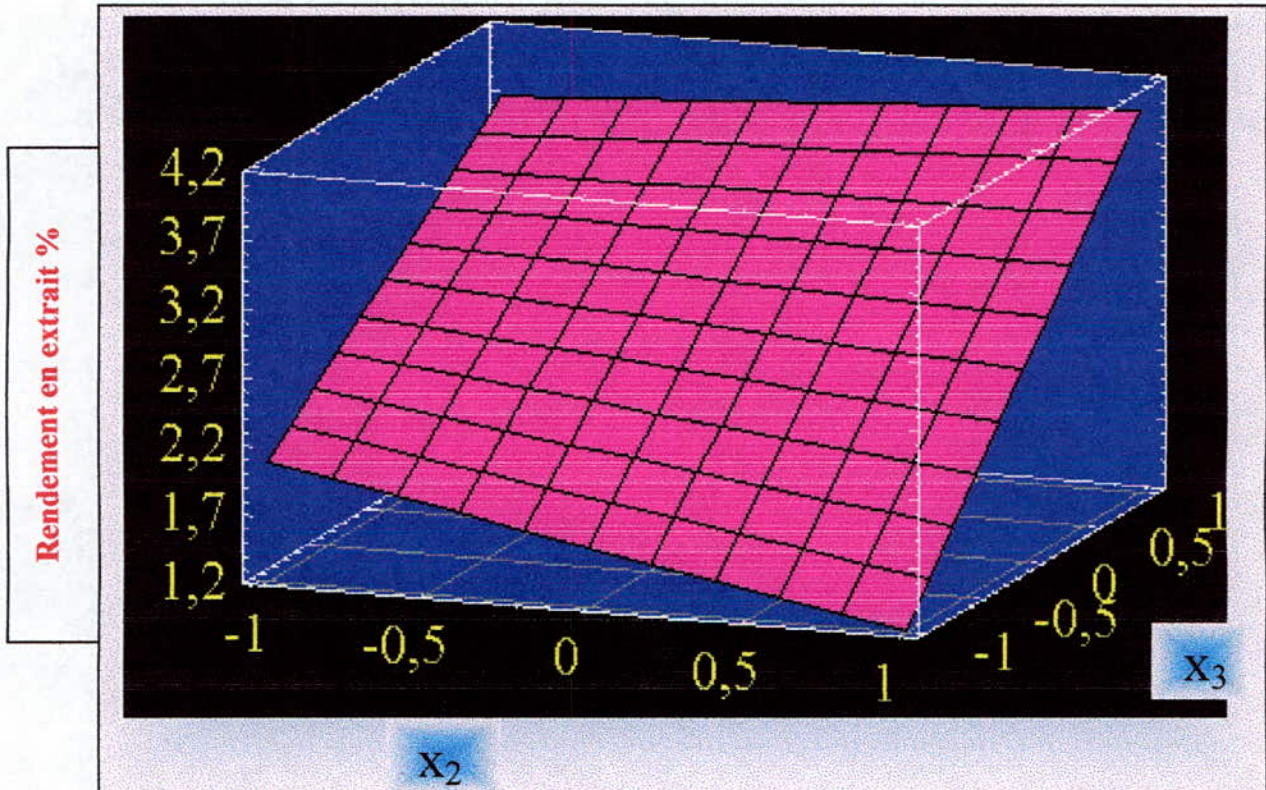


Figure III-12: *Surface de réponse correspondant au couple température-rapport solvant/charge*



La représentation, sur la figure III-13, du rendement dans le plan concentration – rapport solvant/charge, confirme l'amélioration du rendement avec l'augmentation du rapport solvant/charge, en particulier pour des valeurs négatives de variable réduite de la concentration de la charge.

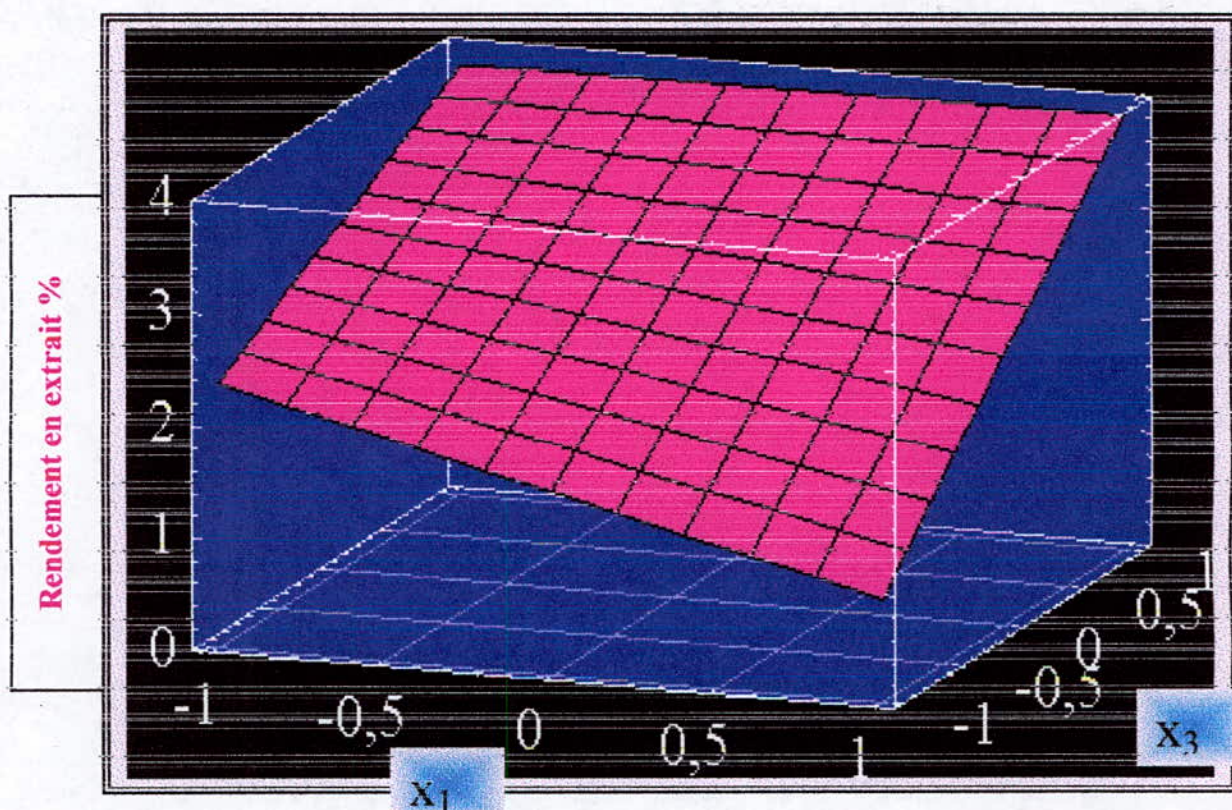


Figure III-13 : *Surface de réponse correspondant au couple concentration. de la charge-rapport S/F*

III-4 OPTIMISATION DU RENDEMENT EN EXTRAIT

Dans l'industrie chimique on fait appel aux méthodes d'optimisation lorsqu'il s'agit de rechercher les conditions opératoires d'un procédé permettant d'obtenir le rendement maximal.

L'optimisation est un ensemble de techniques permettant de trouver les valeurs des variables qui rendent optimale une fonction de réponse, appelée fonction objectif.

Dans notre cas, la fonction objectif à optimiser est donnée par l'équation III-39 du modèle mathématique corrigé.

Le calcul de l'extremum de la fonction mathématique représentant le modèle passe par la résolution du système d'équations suivant :

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{III-40})$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = -0.341 + 0.371 x_2 x_3 = 0 \quad (\text{III-41})$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = -0.141 + 0.283 x_3 - 0.321 x_1 x_3 = 0 \quad (\text{III-42})$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 1.179 + 0.283 x_2 + 0.371 x_1 - 0.31 x_1 x_2 = 0 \quad (\text{III-43})$$

La résolution du système montre que la fonction objectif possède un extremum situé au point :

- en coordonnées réduites:

$$x_1^* = -0.50$$

$$x_2^* = -2.22$$

$$x_3^* = 0.32$$

- en coordonnées réelles:

$$C = 0.035 \text{ g/ml}$$

$$T = 7.79 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$S/F = 2.32$$

Nous observons que la coordonnée correspondant à la température du point stationnaire est située en dehors de la contrainte $T=20^{\circ}\text{C}$.

Dans ce cas, la théorie d'optimisation sous contraintes [28] préconise de remplacer cette coordonnée par sa valeur à la limite de la contrainte.

Par conséquent, l'extremum de la fonction objectif sous contraintes est situé au point :

$$\begin{cases} C = 0.035 \text{ g/ml} \\ T = 20^{\circ}\text{C} \\ S/F = 2.32 \end{cases}$$

La nature de ce point stationnaire, minimum ou maximum, ne pourrait pas être déterminé par les méthodes analytiques en raison de la structure du polynôme du modèle, dans les conditions opératoires. Les rendements R_{ex} en extrait et R_{lyc} sont réunis dans le tableau III-7.

Tableau III-7: Rendements R_{ex} en extrait et R_{lyc} en lycopène obtenus dans les conditions opératoires, correspondant au point stationnaire


Essai	$R_{\text{ex}} \%$	$R_{\text{lyc}} \%$
1	13.61	0.080
2	13.01	0.078
Moyenne	13.31	0.079

Les résultats du tableau montrent que le rendement en extrait est nettement supérieur à ceux obtenus lors des essais du plan des expériences. Ceci suggère que les conditions opératoires du point stationnaire correspondant au maximum de la fonction objectif sous contraintes. Quant au rendement R_{lyc} du lycopène, il compte parmi les meilleurs obtenus des essais précédents.

Notons que la validité du modèle mathématique a été confirmée dans ce point par le test de Fisher.

* nous avons effectué deux essais

Chapitre IV



Extraction Liquide-Liquide



Les transferts de matières ont lieu d'une phase à une autre. La phase est une masse homogène quant à son état physique et à sa composition chimique. Chaque type de transfert est désigné de façon particulière, comme cela est présenté dans le tableau IV-1 :

Tableau IV-1 : *Types de transfert de matière*

<i>DE LA PHASE</i>	<i>A LA PHASE</i>	<i>TYPE DE TRANSFERT</i>
Liquide	Liquide	Extraction
Liquide	Solide	Adsorption
Liquide	Gazeuse	vaporisation (distillation)
Solide	Liquide	Extraction
Solide	Gazeuse	Désorption (séchage)
Gazeuse	Liquide	absorption
Gazeuse	Solide	absorption

Il ne peut y avoir de transfert d'une phase gazeuse à une autre, car tous les gaz sont entièrement solubles entre eux ; il ne peut non plus y en avoir entre deux phases solides car il n'y pas de mouvement.

Le principe des transferts est basé sur le fait que le composant qui est l'objet du transfert a une solubilité différente dans chacune des phases ; cela provoque le passage de ce composant de phase où il est le moins soluble à celle où il l'est de façon plus appréciable [29].



IV-1 PRINCIPE

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants sur la base de leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non-miscibles.

Généralement, on met en contact intime la **solution d'alimentation**, contenant les constituants à séparer ou les **solutés** avec une autre solution appelée **solvant** qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné par le terme **extrait**, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée **raffinat**.

En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives :

- Une mise en contact intime des deux liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre, pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant. A l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat, appelé **coefficient de distribution**, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour chacune des deux phases.
- Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides, extrait et raffinat.

Même si le principe de l'extraction liquide-liquide paraît simple, sa mise en œuvre nécessite un choix judicieux du soluté, du système liquide-liquide, du procédé et enfin de l'appareil qui donneront les meilleures performances.

Le procédé d'extraction est parmi les plus utilisés en analyse immédiate qui est un ensemble de techniques mécaniques et physiques, permettant de séparer les divers corps purs d'un mélange. Il permet de réaliser le transfert d'un soluté initialement contenu dans une phase liquide ou solide, vers une phase non miscible au premier milieu. Le principe est fondé sur la distribution du soluté entre les deux phases, en fonction de son affinité pour chacune d'elles.

Souvent, la technique d'extraction permet d'effectuer aussi une préconcentration ou enrichissement, étape indispensable lorsque la méthode de détection du ou des composés séparés n'est pas suffisamment sensible.



IV-2 MISE EN OEUVRE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE [30, 31]

IV-2-1 DEFINITION

Un procédé d'extraction liquide-liquide nécessite le plus souvent deux étapes principales et complémentaires, l'étape d'extraction, proprement dite, et l'étape de régénération du solvant qui consiste à séparer le solvant des constituants qui s'y trouvent solubilisés, en général, par distillation.

L'étape d'extraction proprement dite peut être réalisée en discontinue (batch) ou en continu. Lors de l'extraction en discontinu, dans chaque unité d'extraction, la solution à extraire et le solvant sont mélangés, jusqu'à l'approche de l'équilibre, puis séparés. Cette technique est surtout pratiquée au laboratoire à des fins analytiques ou dans des ateliers de production de faible capacité.

Pour des productions de capacités importantes, l'extraction en continu s'impose. Dans ce cas, la solution à extraire et le solvant s'écoulent en restant toujours en contact et les deux phases ne peuvent à aucun niveau de l'appareil être en équilibre [32].

On appelle :

- *étage* : l'unité d'extraction, dans laquelle la solution à extraire et le solvant sont mis en contact ;
- *étage théorique (idéal)* : l'unité d'extraction à la sortie de laquelle les phases mises en contact sont à l'équilibre ;
- *soluté* : le constituant de la charge qui est le plus soluble dans le solvant ;
- *extrait E* : la phase la plus riche en solvant
- *raffinat R* : la phase la moins riche en solvant
- *coefficient de distribution* $d = \frac{\text{concentration du soluté dans la phase organique}}{\text{concentration du soluté dans la phase aqueuse}}$
- *facteur d'extraction* $\varepsilon = \frac{\text{la quantité du soluté dans l'extrait}}{\text{la quantité du soluté dans le raffinat}}$



IV-2-2 Modes d'extraction

L'extraction liquide-liquide peut être mise en œuvre suivant différents modes :

IV-2-2-1 Extraction à simple contact

L'extraction à simple contact ou en un étage est schématiquement représentée à la figure IV-1.

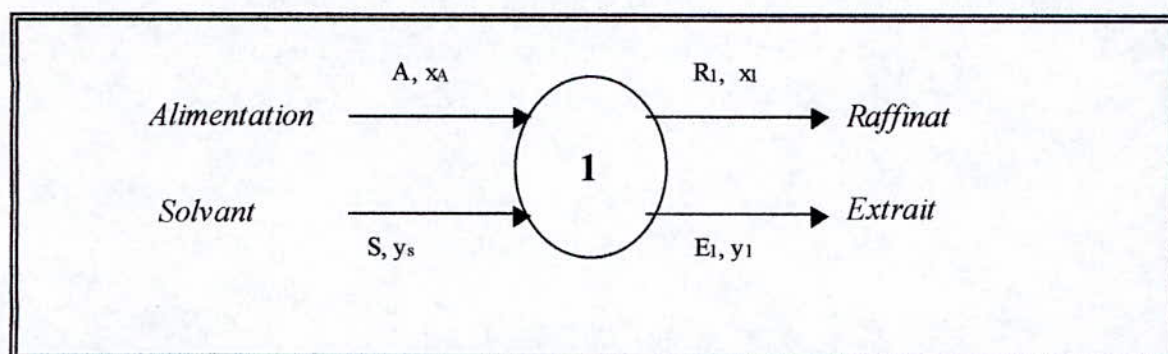


Figure IV-1 : *Extraction à simple contact*

Si on note par: x_A : la concentration de soluté dans le raffinat, y_s : la concentration de soluté dans l'extrait, S : le volume de solvant, A : le volume de la solution à extraire, le bilan de matière s'écrit :

$$A x_A + S y_S = R_1 x_1 + E_1 y_1 \quad (\text{IV-1})$$

Si le solvant ne contient pas de soluté, $y_s = 0$, si les deux phases sont immiscibles et s'il n'y a pas de variation de volume: $A = R_1$ et $S = E_1$

$$A x_A = A x_1 + S y_1$$

Si le soluté se distribue entre les deux phases selon la loi :

$$y = d x, \quad (\text{IV-2})$$

La concentration du soluté dans le raffinat est déterminée par l'équation (IV-3) suivante :

$$x_1 = \frac{A}{A+Sd} x_A \quad (\text{IV-3})$$

Le rapport $\frac{x_1}{x_A}$, définissant la fraction de soluté non extraite, est estimé à partir de

l'expression IV-4 suivante :

$$\frac{x_1}{x_A} = \frac{1}{1+\varepsilon} \quad (\text{IV-4})$$

La fraction extraite est donc donnée par la relation IV-5 :

$$1 - \frac{x_1}{x_A} = \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon} \quad (\text{IV-5})$$

IV-2-2-2 EXTRACTION A CONTACTS MULTIPLES A COURANTS CROISES

L'extraction à courants croisés consiste en une suite d'extractions en un étage, telle que le raffinat du premier étage est repris par du solvant frais dans le deuxième étage, et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'un raffinat ayant la pureté désirée. La figure IV-2 illustre le principe de ce mode d'extraction que l'on désigne aussi par extraction à co-courant [32].

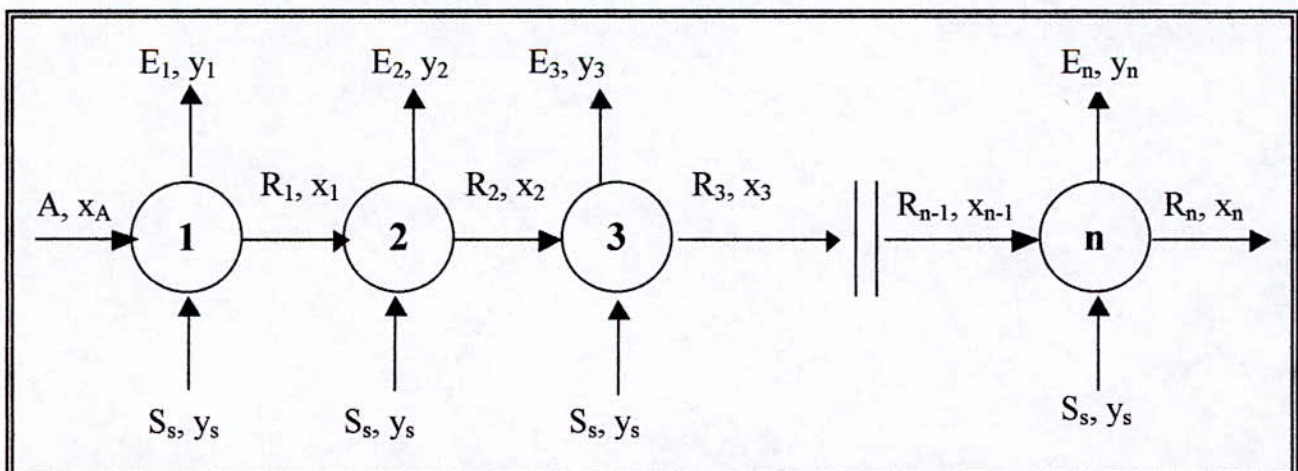


Figure IV-2 : *Extraction à contact multiple à courants croisés*



Le bilan de matière pour le premier étage, si y_s est supposé égal à zéro, $R_1 = A$ et $E_1 = S_1$ s'écrit:

$$A x_A = A x_1 + S y_1 = A x_A + S_1 dx_1 \quad (\text{IV-6})$$

La quantité du solvant, utilisée à l'étage 1, est estimée par l'équation IV-7 :

$$S_1 = \frac{A}{d} \left(\frac{x_A}{x_1} - 1 \right) \quad (\text{IV-7})$$

La quantité totale de solvant utilisée dans les n étages est évaluée par :

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots + S_{n-1} + S_n = \frac{A}{d} \left(\frac{x_A}{x_1} + \frac{x_1}{x_2} + \frac{x_{n-1}}{x_n} - n \right) \quad (\text{IV-8})$$

La condition pour obtenir x_n minimum, pour la quantité de solvant S , est donnée par:

$$\frac{ds}{dx_1} = \frac{ds}{dx_2} = \frac{ds}{dx_3} = \dots = \frac{ds}{dx_n} = 0$$

d'où :

$$S_1 = S_2 = S_3 = \dots = S_n = \frac{S}{n}$$

Cela indique que x_n sera minimum, si à chaque étage on utilise la même quantité de solvant.

On peut montrer, que la concentration du raffinat après le $n^{\text{ième}}$ étage est égale à :

$$x_n = \left(\frac{A}{A + Sd} \right)^n \cdot x_A \quad (\text{IV-9})$$

d'où :

$$n = \frac{\log \frac{x_A}{x_n}}{\log(A + \varepsilon)} \quad (\text{IV-10})$$

La formule IV-10 permet de calculer le nombre n d'étages nécessaire, si l'on fixe au départ la concentration x_n du raffinat final, la concentration x_A initiale, la quantité A de la



solution à extraire et la quantité de solvant, dans le cas où le coefficient de distribution est constant et les deux phases sont complètement immiscibles [31].

Dans la plupart des cas la loi de distribution n'est pas linéaire, c'est-à-dire le coefficient de distribution n'est pas constant. Pour déterminer le nombre d'étages dans ce cas, on utilise la méthode graphique résumée sur la figure IV-3 :

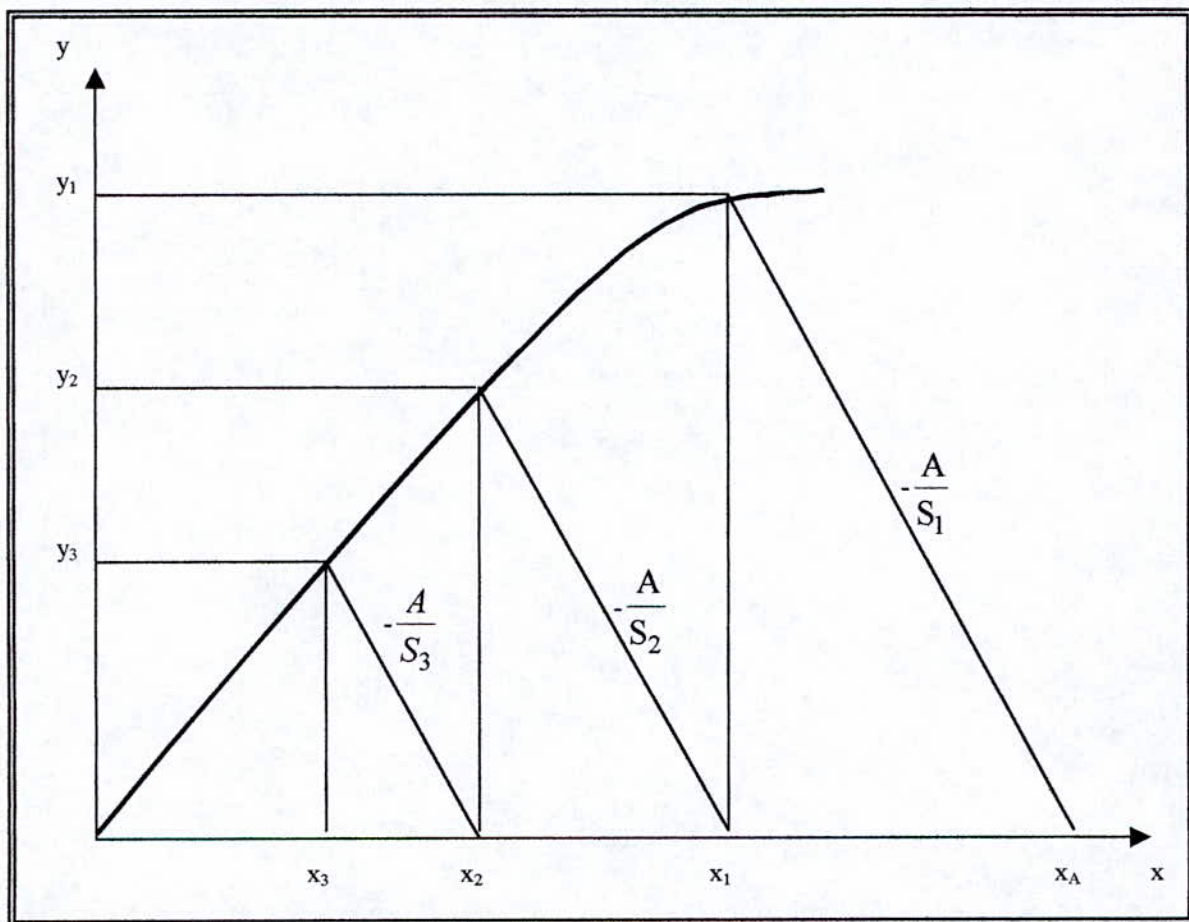


Figure IV-3 : *Extraction à contact multiple à courants croisés. Détermination du nombre d'étages à l'aide de la courbe de distribution*

Connaissant la courbe d'équilibre, le rapport $\frac{A}{S}$ pour chaque étage et la concentration initiale x_A de la solution à extraire on procède de la façon suivante :



- A partir du point $(x_A, 0)$, sur la figure IV-3, on trace une droite de pente $-\frac{A}{S_1}$. Elle coupe la courbe de distribution en point (x_1, y_1) . Cette droite est appelée droite opératoire. Elle traduit le bilan de matière à cet étage. Le point (x_1, y_1) caractérise les concentrations de deux phases en équilibre à la sortie du premier étage.

A partir du point $(x_1, 0)$, on trace la droite opératoire pour le deuxième étage, dont la pente est $-\frac{A}{S_2}$, etc..., jusqu'au point (x_n, y_n) sur la courbe de distribution.

Le nombre d'étages théoriques est égal au nombre de droites opératoires tracées.

La même réduction de la concentration du raffinat peut être obtenue en un étage, si le rapport $-\frac{A}{S}$ est égal à la pente $-\frac{A}{S_n}$ de la droite, qui lie les points $(x_A, 0)$ et (x_n, y_n)

IV-2-2-3 EXTRACTION A CONTACTS MULTIPLES A CONTRE COURANT SIMPLE

L'extraction à contre courant simple est le mode d'extraction qui consiste à introduire la charge et le solvant aux deux extrémités d'un extracteur, de manière que les phases raffinat et extrait circulent en sens opposé en échangeant progressivement de la matière[32]. Le schéma de principe de cet extracteur est représenté sur la figure IV-4.

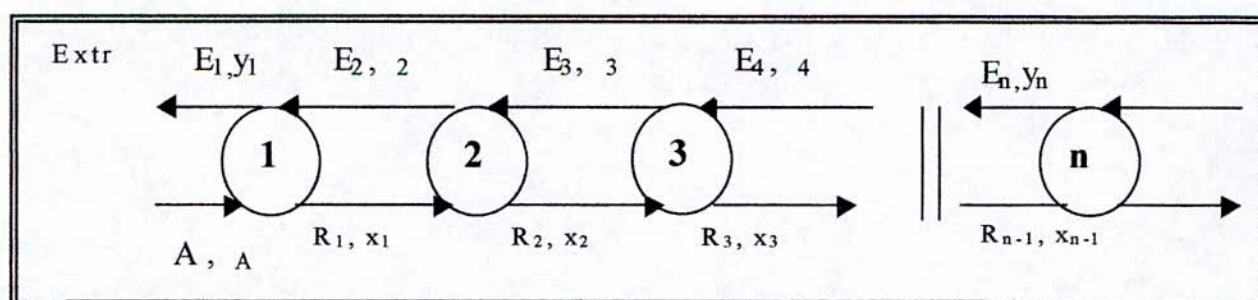


Figure IV- 4 : *Extraction à contre courant simple*



Remarquons que la différence entre le schéma du contact multiple à courants croisés et celui du contre-courant simple réside dans l'alimentation en solvant de chaque étage. Dans le contact multiple courants croisés, chaque étage reçoit du solvant frais et produit un extrait qui est évacué, tandis que dans le contre courant vrais, seul le $n^{\text{ème}}$ et dernier étage reçoit du solvant frais et produit un extrait qui alimente le $(n-1)$ étage et ainsi de suite, de telle sorte qu'un seul extrait final est produit. Cette différence a néanmoins pour conséquence pratique que le contre courant ne peut être opéré qu'en continu.

Le bilan de matière à l'étage 1, dans le cas où $(R_1 = A; E_1 = E_2 = S)$, s'écrit :

$$A (x_A - x_1) = S (y_S - y_2) \quad (\text{IV-11})$$

$$x_A - x_1 = \frac{S.d}{A} \left(\frac{y_1}{d} - \frac{y_2}{d} \right) = \frac{S.d}{A} \times x_1 - \frac{S.d}{A} \times \frac{y_2}{d} \quad (\text{IV-12})$$

$$x_A = x_1 (1 + \varepsilon) - \frac{y_2}{d} \times \varepsilon \quad (\text{IV-13})$$

Pour le $n^{\text{ème}}$ étage on peut écrire :

$$\frac{x_A - x_n}{x_A - \frac{y_S}{d}} = \frac{\varepsilon^{n+1} - \varepsilon}{\varepsilon^{n+1} - 1} \quad (\text{IV-14})$$

A partir de cette équation on peut déterminer le nombre n d'étages idéaux :

$$n = \frac{\left[\left(\frac{x_A - y_S}{d} \right) \cdot \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) + \frac{1}{\varepsilon} \right]}{\log \varepsilon} \quad (\text{IV-15})$$

Si $\varepsilon=1$, le nombre n d'étages idéaux est égal à :

$$n = \frac{x_A - x_n}{x_n - \frac{y_S}{d}} \quad (\text{IV-16})$$



Ces résultats sont valables dans le cas, où les deux phases sont complètement immiscibles et le coefficient de distribution est constant (la courbe d'équilibre est une droite). Il existe des abaques qui permettent de déterminer le nombre d'étages idéaux en fonction du rapport $\frac{x_A - x_n}{x_n - \frac{y_s}{d}}$ pour un facteur d'extraction donné.

Si l'isotherme d'équilibre n'est pas une droite, le problème de détermination du nombre d'étages d'extraction peut être résolu par la méthode graphique de *McCabe-Thiele* bien connue en distillation.

Les données à l'équilibre étant représentées par la courbe isotherme, on trace dans le même système de coordonnées une ligne, dite opératoire, représentant le bilan de matière (figure IV-5).

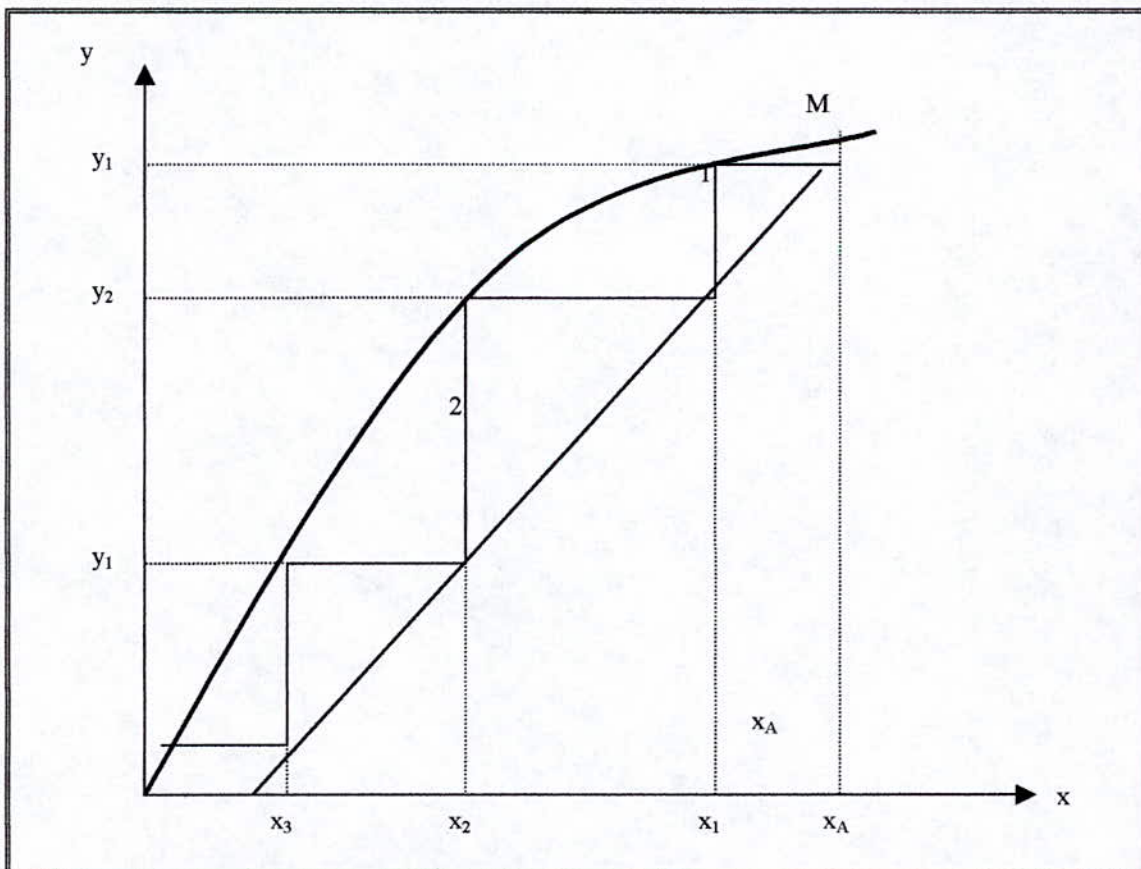


Figure IV-5 : *Extraction à contre courant simple. Détermination du nombre d'étages à l'aide de la courbe de distribution*



Dans le cas, où les phases en contact sont pratiquement immiscibles, cette ligne est une droite. A cette droite, issue du point représentatif de la concentration finale du raffinat on donne comme pente le rapport $\frac{A}{S}$ choisi. On délimite ainsi entre elle et l'isotherme, d'une part et entre la concentration initiale et finale de la phase aqueuse, d'autre part, un domaine opératoire dans lequel un tracé en escalier fournit directement le nombre d'étage recherché. On obtient en même temps et pour chacun d'eux la concentration des phases en soluté.

Si la droite opératoire coupe la courbe d'équilibre au point M, dont l'abscisse est x_A , sa pente indique le taux minimum de solvant. Dans ce cas le nombre d'étage devient infini.

En conclusion, l'extraction par un solvant présente de nombreux avantages qui rendent son utilisation très générale. C'est une méthode simple, rapide, de mise en œuvre facile et s'appliquant à de très nombreuses substances. En outre, ce procédé peut être utilisé tant pour l'isolement de quantités importantes de substances que pour celui de traces infimes.

IV 3 APPLICATION A L'EXTRACTION DU LYCOPENE

IV-3-1 LE SYSTEME LIQUIDE-LIQUIDE ETUDIE.

Le système liquide-liquide étudié comprend :

- Une phase aqueuse : la solution aqueuse de concentré de tomate.
- Une phase organique : l'éther de pétrole [40-65°C]
- Un soluté : le lycopène

La phase aqueuse contient 0.035 g/ml de concentré de tomate. Sa densité, mesurée à 20°C est égale à 1.0035, alors que celle de la phase organique, est de 0.6500. Cette différence de densités des deux phases permet leur séparation par décantation.

Cependant, la phase aqueuse est particulière, du fait que le soluté, en l'occurrence, le lycopène n'est pas soluble dans l'eau. Il est retenu dans les fibres très fines du concentré de tomate maintenues en suspension, pendant l'extraction, par agitation magnétique modérée. Une agitation rigoureuse et prolongée provoque le gonflement des fibres, la solution aqueuse s'épaissit et sa séparation de la phase organique devient difficile.



Par ailleurs, du fait que le lycopène est insoluble dans l'eau, sa concentration dans la phase aqueuse ne peut pas être déterminée par dosage direct.

IV-3-2 EXTRACTION DU LYCOPENE PAR CONTACT MULTIPLE A COURANTS CROISES

Nous avons procédé à l'extraction du lycopène par contact multiple à courants croisés, en adoptant le schéma présenté à la figure IV-6. Ce schéma comporte sept étages. L'extraction à chaque étage a été réalisée dans les conditions optimales, déterminées précédemment.

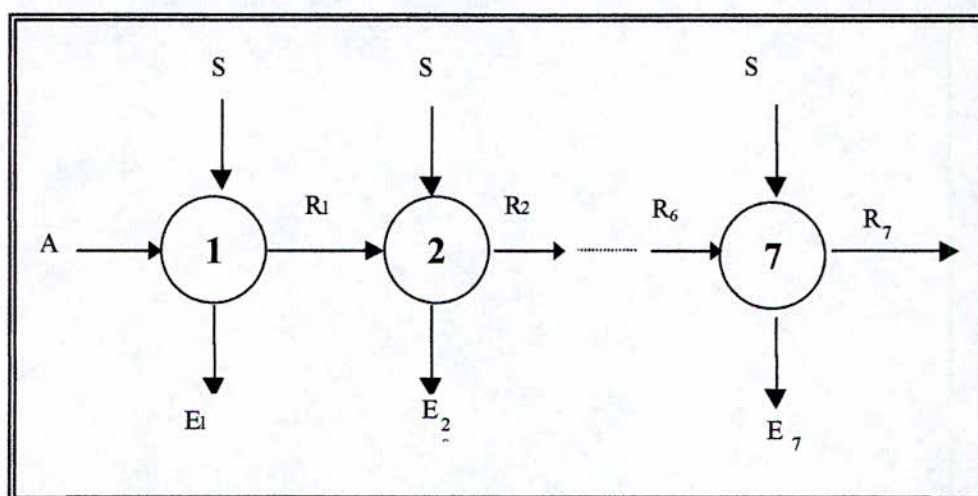


Figure IV-6 : Schéma de l'extraction du lycopène à contact multiple à courants croisés

La solution d'alimentation A de concentration 0.035 g/ml, soit 1.2607 g de concentré de tomate dans 36 ml d'eau, est mélangée dans un ballon de 250 ml, avec 84 ml d'éther de pétrole. Le contact intime entre les deux phases est assuré par agitation magnétique, pendant 10 minutes à la température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Le contenu du ballon est ensuite transféré dans une ampoule à décantier. Après la séparation des deux phases, le raffinat R_1 est recueilli dans un ballon et soumis à l'extraction, dans l'étage 2, avec 84 ml de solvant frais.

L'extrait E_1 est récupéré dans un autre ballon et le solvant est distillé au bain-marie, sous vide. La teneur en lycopène de l'extrait sec est déterminée par spectroscopie U.V-visible.



Ces opérations sont répétées à chaque étage d'extraction.

Les masses m_{ex} en extrait sec, les teneurs T_{lyc} en lycopène et les masses m_{lyc} en lycopène dans la phase organique obtenues à chaque étage sont réunies dans le tableau IV-2

Tableau IV-2 : *Masses m_{ex} , teneurs T_{lyc} et masses m_{lyc} en lycopène, obtenues lors de l'extraction à contact multiple à courants croisés*

n	m_{ex} (mg)	T_{lyc} , %	m_{lyc} (mg) org
1	41.0	0.41	0.168
2	37.9	0.22	0.083
3	34.1	0.04	0.014
4	33.3	0.02	0.007
5	16.5	0.03	0.005
6	15.8	0.02	0.003
7	11.3	0.01	0.001
Total	189.9	-	0.281

Les rendements en extrait et en lycopène obtenus par ce mode d'extraction, estimés par rapport à la masse de matière séchée, sont respectivement :

$$R_{ex} = 60.25\%$$

et

$$R_{lyc} = 0.089\%$$

L'examen de ces résultats montre que le rendement total en extrait est 4.5 fois supérieur à celui obtenu par l'extraction par simple contact, alors que le rendement en lycopène n'est multiplié que par un facteur de 1.6. La différence observée est à attribuer au fait que le solvant extrait aussi d'autres produits, contenus dans la charge.

D'autre part, il est évident que l'extraction à contacts multiples à courants croisés conduit à l'épuisement progressif du lycopène de la charge, illustré à la figure IV-7.

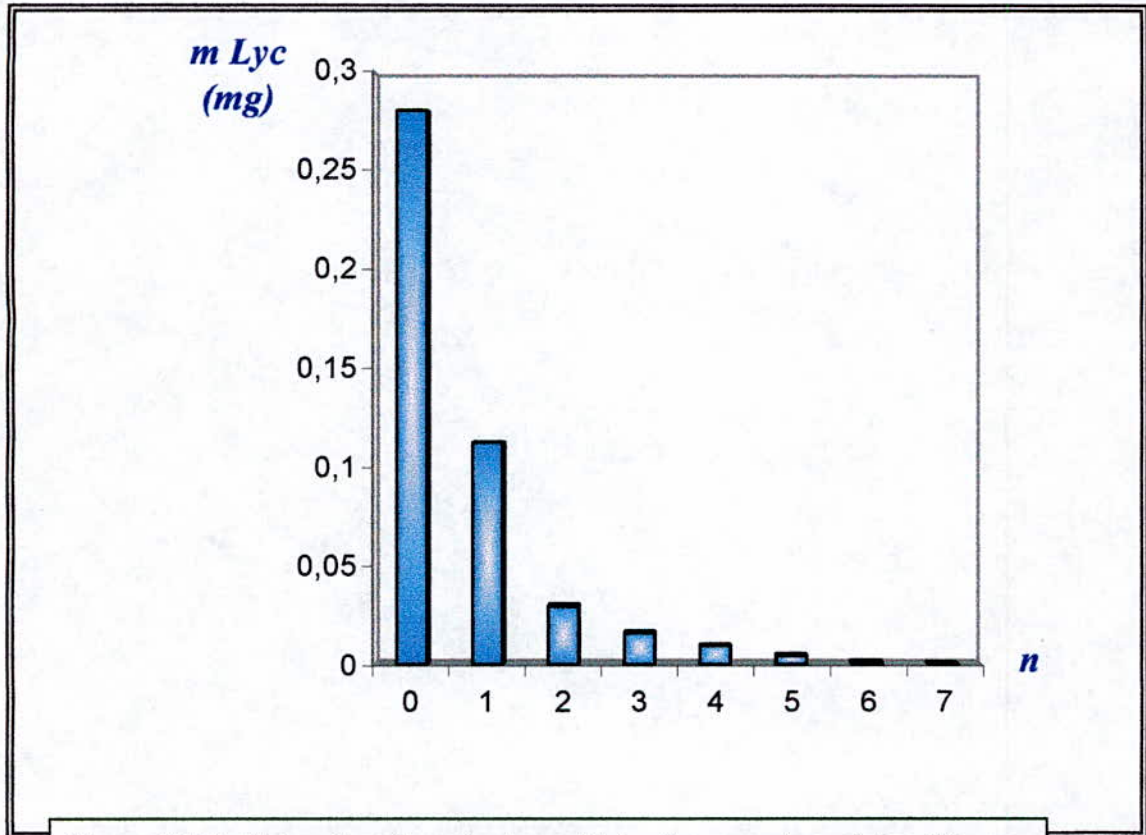


Figure IV-7 : *Extraction à contacts multiples à courants croisés. Masse du lycopène m_{lyc} récupérée à chaque étage n .*

On constate, en effet, que la masse du lycopène extraite au-delà de troisième étage est très faible et la récupération dans les quatre étages suivants pourrait ne pas être justifiée du point de vue économique.

Par ailleurs, ces résultats nous autorisent à considérer la masse totale (0.281 mg) du lycopène récupérée au terme des sept extractions, comme étant la masse du lycopène extractible, contenue initialement dans la charge et d'estimer la concentration x_A du lycopène dans la solution d'alimentation : $x_A = 0.281 \text{ mg} / 36 \text{ ml} = 7.80 \times 10^{-3} \text{ mg/ml}$



Connaissant la masse de lycopène dans l'extrait de chaque étage, nous avons calculé les masses et les concentrations x_n des raffinats. Toutes ces données nous ont permis d'évaluer la fraction extraite du lycopène, exprimée par $1 - \frac{x_n}{x_A}$. Le tableau IV-3 regroupe les résultats obtenus.

Tableau IV-3 : *Extraction à contacts multiples à courants croisés.*
Fractions du lycopène récupérées à chaque étage d'extraction

n	m_{Lyc} (mg) en phase aqueuse	x_n (mg/ml)	$\frac{x_n}{x_A}$	$1 - \frac{x_n}{x_A}$
A	0.281	7.8×10^{-3}	-	
1	0.013	3.1×10^{-3}	0.40	0.60
2	0.030	8.2×10^{-4}	0.10	0.90
3	0.016	4.4×10^{-4}	0.05	0.95
4	0.009	2.6×10^{-4}	0.03	0.97
5	0.004	1.2×10^{-5}	0.02	0.98
6	0.001	3.1×10^{-5}	0.003	0.99
7	0	0	0	1

Nous constatons qu'au terme de la troisième extraction, la fraction du lycopène récupérée avoisine 95% du lycopène extractible.

IV-3-3 Essais d'établissement de l'isotherme d'équilibre.

L'établissement d'isotherme d'équilibre nécessite la détermination des concentrations du lycopène dans les deux phases à l'équilibre.



Nous avons tenté de déterminer l'isotherme d'équilibre, en procédant à l'extraction de solutions de concentré de tomate de concentrations allant de 0.02 à 0.05 g/l. Les essais ont été effectués à la température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), avec un rapport du volume des deux phases égal à 2.32. La concentration du lycopène x_{Lyc} , dans la phase aqueuse a été calculée en tenant compte de la masse extractible déterminée précédemment. Quand à la concentration du lycopène y_{Lyc} dans la phase organique, elle a été déterminée par dosage.

Les résultats de ces essais sont regroupés dans le tableau IV-4 suivant.

Tableau IV-4 : *Extraction des solutions aqueuses du concentré de tomate de différentes concentrations. Concentration de lycopène dans la phase aqueuse x_{Lyc} , et dans la phase organique y_{Lyc}*

C_A , (g/l)	0.02	0.03	0.04	0.05
x_{Lyc} , (mg/ml)	4.44×10^{-3}	6.69×10^{-3}	8.92×10^{-3}	1.12×10^{-2}
y_{Lyc} , (mg/ml)	1.79×10^{-3}	2.37×10^{-3}	1.33×10^{-3}	9.50×10^{-2}

Les résultats du tableau IV-4 montrent que la concentration du lycopène dans la phase organique passe par un maximum pour une concentration C_A de la charge autour de 0.03 mg/ml. Cette valeur est proche de la valeur optimale, relative à la concentration de la phase aqueuse, déterminée lors de l'optimisation de l'extraction du lycopène.

En effet, au cours de cette série d'essais, nous avons fait varier la concentration de la solution d'alimentation, en gardant les autres paramètres constants, comme préconise la méthode classique d'optimisation. Les résultats traduisent donc l'effet simple de la concentration de la charge sur le rendement d'extraction.

De toute évidence, le protocole expérimental adopté ne convient pas pour la détermination de l'isotherme d'équilibre. Ceci peut être dû à la particularité de la phase aqueuse qui est en réalité une suspension et non une solution moléculaire du lycopène.

Cet état de la phase aqueuse pourrait avoir une influence, avec l'augmentation de sa concentration, sur la masse extractible du lycopène, que nous avons considérée constante.



Toutefois, une idée sur la distribution du lycopène entre la phase aqueuse et la phase organique peut être donnée par les concentrations des extraits et des raffinats déterminées lors de l'extraction par contact multiple à courants croisés. Cette distribution est illustrée à la figure IV-8

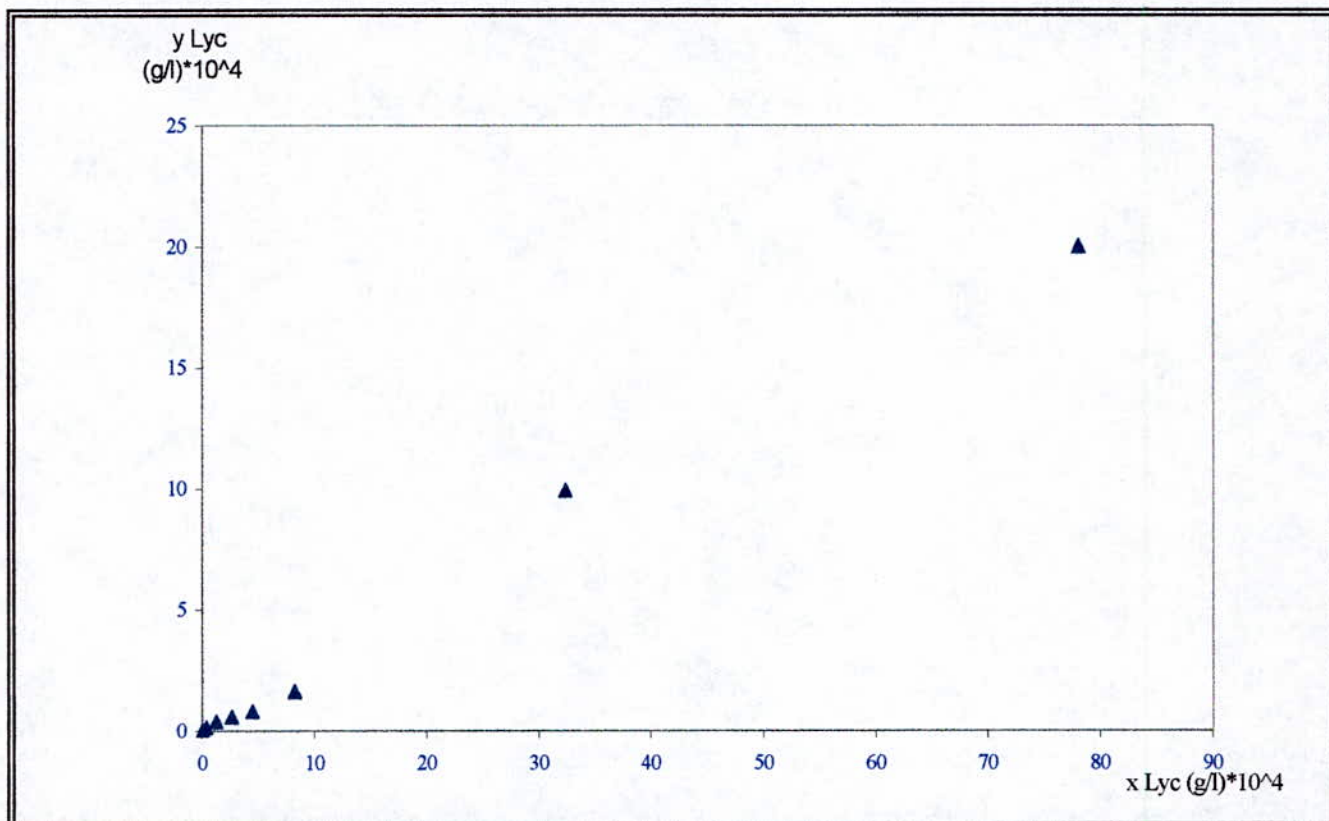


Figure IV-8 : *Distribution de lycopène entre la phase organique et la phase aqueuse à l'équilibre ($T=20^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$, $S/F=2,32$).*

Nous constatons que dans ces conditions opératoires d'extraction, la phase organique s'enrichit en lycopène lorsque la concentration de celui-ci augmente dans la phase aqueuse, sans pour autant arriver à une saturation, auquel cas on aurait observé l'apparition d'un palier.



Conclusion

Ce travail, consacré à l'extraction du lycopène a permis d'isoler ce produit naturel du concentré du tomate et de l'identifier. Le procédé d'extraction liquide-liquide en batch a été mis en œuvre.

L'étude paramétrique a permis d'évaluer les effets sur le rendement en extrait des principaux paramètres opératoires intervenant dans ce procédé en l'occurrence, la concentration de la charge, la température de l'extraction et le rapport de volumes du solvant et de la charge. A cet effet, un plan factoriel 2^3 des expériences a été élaboré. Les résultats des essais réalisés selon ce plan ont permis d'estimer les effets individuels et conjugués des paramètres opératoires sur le rendement en fonction de paramètres étudiés. Un modèle a été proposé et l'analyse de ce modèle par le logiciel Statgraphic plus a permis de le corriger. L'équation du modèle a été utilisée pour optimiser, par la méthode analytique, les conditions opératoires de l'extraction du lycopène.

L'application de l'extraction à contacts multiples à courants croisés a permis l'épuisement du lycopène de la charge et d'atteindre de cette manière la masse extractible dans la solution d'alimentation. D'autre part, les résultats obtenus ont montré qu'il n'est pas judicieux de multiplier le nombre d'étages pour accroître la pureté du raffinat final. En effet trois étages sont suffisants pour récupérer 95% de la masse extractible du lycopène.



- [1] **W. STAHL, H. SIES**
« Lycopène : a biologically important carotenoid for humans »
Arch. Biochem. Biophys. 336 : 1-9 (1996).
- [2] **M. POLONSKI, A. LESPAGNOL**
« Eléments de chimie biologique », Ed. Masson et Cie, Paris (1934).
- [3] **ENCYCLOPEDIA ENCARTA** (1999).
- [4] **J.E. COURTOIS, R. PERLES.**
« Précis de chimie biologique », Tome I, Ed. Masson et Cie, Paris (1971).
- [5] **J.B. HARBONNE**
« Phytochemical methods ». Chapman and Hall, (1973).
- [6] **M. C. CASERIO, J. D ROBERTS**
« Chimie organique moderne », Interditions, Paris (1979).
- [7] **LEGAULT, GRYSOLE**
« Survol de marchés de 34 produits sélectionnés en vue de la production éventuelle par microalgues ». Etude de marché réalisée par le Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse, 2.1-2.13 (1988).
- [8] **H. L. MATELLI, I. M. DE SILVA, N.O. SOUZA, A. POMEROY**
« Production of β carotene by Rhodotorula strain grown on sugar cane juice ». Biotechnology Letters, (3), 3, 207-208 (1990).
- [9] **K. WINNACKER, L. KÜCHLER**
« Chimie Organique », Tome VII, Ed. Eyrolles (1959).
- [10] **H. GERSTER**
«The potential role of lycopène for human health ». J. Amer. Coll. Nutr. 16 :109-126, (1997).

- [11] **J.F. DORGAN, L. SOWEL, C.A. ASWANSON, N. POTISCHMAN, R. MILLER, N. SCHUSSELER, H.E. STEPHENSON JR.**
« Relation of serum carotenoids, retinol, a-tocopherol and selenium with breast cancer risk » : result from a prospective study in colombia, Missouri (united states). *Cancer Causes control* ; 9 : (89-97) (1998)
- [12] **F. ROUESSAC, A. ROUESSAC.**
« Analyse chimique. méthodes et techniques instrumentales modernes », Ed. Dunod, Paris (1998).
- [13] **M. ZAKARIA, K. SIMPSON, P. R. BROWN. A. KRSTULOVIC**
« Use of reversed –phase high – performance liquid chromatographic analysis for the determination of provitamine A carotène in tomates ». *journal of chromatography* –176 109-117 (1979)
- [14] **GUIDE D'INSTALATION ET UTILISATION DU SPECTROPHOTOMETRE «S.250T + » ,SECOMAM (1993)**
- [15] **A. AKNOUN**
« Contribution à la récupération d'un colorant naturel: le lycopène », PFE, Département de Génie chimique, E.N.P., Alger (1989).
- [16] **N. DIMOV**
« Analyse organique », Ed. Technica, Sofia, 134-135(1984).
- [17] **R. PERRIN, J.P. SCHAPFF**
« Chimie industrielle », Ed Masson, Paris (1995).
- [18] **R.A. FISHER**
« Statistica methods for research workers ». Ed. Olivier and Boyd (1925).
- [19] **R.A. FISHER**
« The design of experiments ». Ed. Olivier and Boyd (1935).
- [20] **I. VOUTCHKOV, H.YONTCHEV.**
« Planification et analyse des expériences », Ed. Technica, Sofia (1979).

- [21] **J. GOUPY**
« Techniques de l'ingénieur, traité d'analyse chimique et caractérisation », 230 (1992)
- [22] **G. E. P. BOX, W. G. HUNTER, J. S. HUNTER**
« Statistics for experimenters ». Ed. John Wiley and Sons, New York (1971).
- [23] **G. E. P. BOX, N. R. DRAPER**
« Evolutionary operation, a statistical methods for process improvement ». Ed. John Wiley and Sons, New York (1969).
- [24] **V. KAFAROV**
« Méthodes cybernétiques et technologie chimique ». Ed. Mir, Moscou (1974.)
- [25] **H.S. MICKLEY, T.K. SHERWOOD, C.E. REED**
« Applied mathematics in chemical engineering ». Ed. Mc Graw-Hill Book Company, New York (1975).
- [26] **G. VESSELAYA**
« Thèse de doctorat », Institut de technologie chimique, Moscou (1967).
- [27] **L. VIGNE**
« Manuel de statistique: application avec le logiciel Statgraphics ». Rapport de DESS, Université de Technologie de Compiègne-Lyon II (1993).
- [28] **G. S. G. BEVERIDGE, R. S. SCHECHTER**
« Optimization: Theory and Practice », Ed. Mc Graw-Hill, New York (1970)
- [29] **P. BAUCMAN, P. TISSOT**
« Précis de chimie », Ed. Techniques et documentation, Paris (1981).
- [30] **R. E. TREYBAL**
« Liquide extraction », Mc Graw Hill, New York (1963).
- [31] **G. S. LADDHA, T.E. DEGLEESAN**
« Transport phenomena in liquide extraction ». Tata Mc Graw Hill, New Delhi (1976).
- [32] **J. P. WAUQUIER**
« Procédés de séparation », Ed. Technip, Paris (1998)