



République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université Larbi Tébessi-Tébessa

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la matière

Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie organique

THÈME :

*Choix de procédé et optimisation de
l'extraction des caroténoïdes à partir du
tomate lycopersicon esculentum.*

Présenté par :

Mr: SAOUANE Ahmed

Mr: GHOZLANE Abdelbasset

Devant les membres du jury :

MESSAI	Laid	MCB	Université de Tébessa	Président
KALLA	ALI	MCA	Université de Tébessa	Examineur
BELGHIT	Chafik	MCB	Université de Tébessa	Encadreur

Soutenue le : 22/06/2021



République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université Larbi Tébessi-Tébessa

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la matière

Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie organique



THÈME :

*Choix de procédé et optimisation de
l'extraction des caroténoïdes à partir du
tomate lycopersicon esculentum.*

Présenté par :

Mr: SAOUANE Ahmed

Mr: GHOZLANE Abdelbasset

Devant les membres du jury :

MESSAI	Laid	MCB	Université de Tébessa	Président
KALLA	ALI	MCA	Université de Tébessa	Examineur
BELGHIT	Chafik	MCB	Université de Tébessa	Encadreur

Soutenue le : 22/06/2021



Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département *Sciences de la matière*

Filière : *chimie*

Spécialité : *chimie organique*

Année universitaire 2020/2021



Formulaire de levée de réserves après soutenance d'un Mémoire de Master

Données d'identification du candidat(s) :

Nom et prénom du candidat : *SAOUMAWE A Inmed*

Intitulé du Sujet : *GHOZLAW Abdelbasset :*

*choix des procédés et optimisation d'extraction
des Caroténoïdes à partir de tomate "l'écorce ou
esculantam"*

Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom : *Messaï laid*

Grade : *MCB*

Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi- Tébessa

Vu le procès-verbal de soutenance de la ^{*"mémoire"*} thèse sus citée comportant les réserves suivantes :

.....
.....
.....
.....

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

.....
.....
.....
.....

Je déclare en ma qualité de président de jury de soutenance que le mémoire cité remplit toutes les conditions exigées et permet au candidat de déposer son mémoire en vue de l'obtention de l'attestation de succès.

Le.....

Président de jury de soutenance : (Nom/Prénom et signature)



Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)

Je soussigné(e),

Nom, Prénom : **GHOZLANE ARDELBA SSET**

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : **sciences de la matière**

N° de carte d'étudiant : **M 201434018941**

Année universitaire : **2020-2021**

Domaine: **sciences de la matière**

Filière: **chimie**

Spécialité: **chimie organique**

Intitulé du mémoire :

choix de procédé et optimisation de l'extraction des caroténoïdes à partir du tomate Lycopersicon esculentum

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : **2021 11**

Signature de l'étudiant(e) :



Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)

Je soussigné(e),

Nom, Prénom : *Souane AHMED*

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : *Science de la matière*

N° de carte d'étudiant : *340.237.17/2011*

Année universitaire : *2ème année master*

Domaine : *Sci Science de la matière*

Filière : *Chimie*

Spécialité : *Chimie organique*

Intitulé du mémoire : *choix le procédé et optimisation de*

"l'extraction des caroténoïdes à partir de tomate"

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le :

Signature de l'étudiant(e) :

عن رئيس المجلس الشعبي البلدي
و بتمويض منه
محمد السمالك سليمان
معاون رئيسي للإدارة التنفيذية



1.1
11
2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

ملخص

يعتبر نقص فيتامين (أ) سبب رئيسي لسوء التغذية حيث يؤدي نقصه الي خلل في جميع الأعضاء تقريبا لدى الانسان. ويساهم استخدام الكاروتينات في تثبيط العديد من الأمراض و ذلك باكتساب مناعة عند المستهلك. ومن خلال هذه الدراسة قمنا باستخراج فيتامين كاروتين عن طريق مذيب عضوي حيث مرت هذه العملية ب ثلاث مراحل رئيسية : تحضير و توصيف الطماطم يليه بروتوكول لاستخراج الكاروتينات بالمذيبات : تجفيف في الفرن، طحن المساحيق المجففة، النقع مع التريك، الترشيح، تسوية، التصين، الترشيح بعد التصين، تبخر المذيبات، تجفيف المستخلص. وفي الأخير قمنا بالتحليل النوعي بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) . حيث تكمل هذا العمل باستخراج كمية جيدة من فيتامين كاروتين. وبعد دراسة المشروع اقتصاديا وجدنا أنه ناجح في الجزائر .

كلمات مفتاحية : طماطم، استخلاص، كاروتينات، كروماتوغرافيا، فيتامين (أ).

Résumé

La carence en vitamine A est une cause majeure de la malnutrition, car sa carence entraîne un déséquilibre dans presque tous les organes chez l'homme. L'utilisation de caroténoïdes contribue à l'inhibition de nombreuses maladies en gagnant une immunité lorsqu'ils sont consommés. Au cours de cette étude, nous avons extrait la vitamine carotène par un solvant organique, où ce processus est passé par trois étapes essentielles : la préparation et caractérisation des tomates suivies d'un protocole d'extraction des caroténoïdes avec des solvants : séchage à l'étuve, broyage des poudres séchées, trempage sous agitation, filtration, décantation, saponification, filtration après saponification, évaporation du solvant, séchage de l'extrait. Enfin, nous avons effectué une analyse qualitative par chromatographie sur couche mince (CCM). Où ce travail a abouti à l'extraction d'une bonne quantité de vitamine carotène. Après avoir étudié le projet économiquement, nous avons constaté qu'il était un succès en Algérie.

Mots clés : tomate, extrait, caroténoïdes, chromatographie, vitamine A.

Summary:

Vitamin A deficiency is a major cause of malnutrition, as its deficiency leads to imbalance in almost all organs in humans. The use of carotenoids helps inhibit many diseases by gaining immunity when consumed. Therefore in this study, we extracted the vitamin carotene by an organic solvent, where this process went through three essential steps: the preparation and characterization of the tomatoes followed by a protocol for extracting carotenoids with solvents: drying in an oven, grinding the dried powders, soaking with stirring, filtration, decantation, saponification, and filtration after saponification, evaporation of the solvent, drying of the extract. Finally, we performed a qualitative analysis by thin layer absorption chromatography (CCM). Where this work resulted in the extraction of a good amount of vitamin carotene. After studying the project economically, we found that it was a success in Algeria.

Keywords: tomato, extract, carotenoids, chromatography, vitamin A.

Dédicace

*A la mémoire de celle qui a sacrifiée pour mon éducation et qui a fait
tous pour ma réussite, ma chère mère.*

A mon père que dieu le protège.

*A tous les membres de ma famille et plus précisément mes frères et mes
sœurs que Dieu les donne la santé, le bonheur et la réussite.*

SAOUANE Ahmed...

À mes chers parents,

*Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et
leurs prières tout au long de mes études,*

À mes chères sœurs,

Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral

À mes chers frères,

Pour leur appui et leur encouragement,

*A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours
universitaire,*

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le
fruit de votre soutien infailible,*

Merci d'être toujours là pour moi.

Ghozlane Abdelbasset...

Remerciement

Nous remercions tout d'abord, de plus profond de nos cœurs, notre Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la volonté d'achever ce modeste travail.

Nous tenons à remercier chaleureusement notre directeur de mémoire

M. BELGHIT CHAFIK

Enseignant conférencier de classe "A" à l'Université Larbi Tébessi, Tébessa, pour sa présence, sa patience et sa compréhension. Nous le remercions aussi pour ses précieux conseils, son soutien à chaque instant et ses qualités scientifiques et humaines.

*Nos sincères remerciements à **M. Messai Al-Eid** maitre de conférence classe A à l'Université de Tébessa d'avoir accepté la présidence du jury pour ce travail.*

*Nous tenons à remercier **M. Kalla Ali**, maitre de conférence classe A à l'Université de Tébessa pour avoir accepté d'être partie du jury de ce mémoire.*

*Un grand merci à **M. NADJI Ayoub** pour son aide précieuse dans l'élaboration de ce travail.*

*Un grand merci à mon copain **Oussama Hafdallah***

*Et un merci spécial à **BOUDHIBA Roumaïssa** pour son aide*

*Et grand merci à **Hatem BOUDIAR** pour son assistance au niveau de laboratoire*

*Je remercie également **S.Narimen et S.Asma** pour leur aide*

Sommaire

Résumés I	
Dédicace II	
Remerciement III	
Liste des symboles et abréviations IX	
Liste des tableaux X	
Liste des figures XI	

CHAPITRE I : Etude bibliographique

INTRODUCTION GENERALE	1
I.1 ORIGINE ET HISTORIQUE.....	2
I.2 GENERALITES SUR LA TOMATE	2
I.3 LA VALEUR NUTRITIONNELLE	3
I.4 LES CAROTENOÏDES	3
<i>I.4.1 Structure chimique</i>	<i>3</i>
<i>I.4.2 Classification.....</i>	<i>4</i>
<i>I.4.3 Propriétés physico-chimiques</i>	<i>5</i>
I.4.3.1 Solubilité.....	5
I.4.3.2 Interactions moléculaires	5
I.4.3.3 Réactivité.....	5
<i>I.4.4 Fonctions biologiques</i>	<i>5</i>
I.4.4.1 Rôle dans la photosynthèse	5
I.4.4.2 Rôles de signalisation et de reproduction	5
I.4.4.3 Défenses antioxydants	6
I.4.4.4 Les propriétés nutritionnelles des caroténoïdes	6
I.5 INTERETS DES CAROTENOÏDES DANS L'ALIMENTATION	6
<i>I.5.1 Caroténoïdes et cancers</i>	<i>6</i>
<i>I.5.2 Caroténoïdes et maladies cardiovasculaires</i>	<i>7</i>
<i>I.5.3 Caroténoïdes et dermatologie</i>	<i>8</i>
<i>I.5.4 Caroténoïdes et autres maladies</i>	<i>8</i>

CHAPITRE II : Les Procédés d'extraction des caroténoïdes

INTRODUCTION :.....	9
I. DEFINITIONS	10
II. TYPES D'EXTRACTION DES CAROTENOÏDES	10
I.6 EXTRACTION PAR SOXHLET	10
<i>I.6.1 Appareil de soxhlet et Principe</i>	<i>10</i>

Sommaire

I.6.2	Technique	11
I.7	EXTRACTION PAR SOLVANT ORGANIQUE A HAUTE PRESSION	11
I.8	EXTRACTION PAR SOLVANTS ORGANIQUES ACCELEREE PAR LA PRESSION (ASE OU PLE).....	12
I.8.1	Principe et instrumentation	12
I.8.2	Paramètres influençant l'extraction accélérée par solvant organique.....	12
I.9	EXTRACTION DES CAROTENOÏDES PAR CO ₂ SUPERCRITIQUE	13
I.10	AUTRES EXTRACTIONS CONVENTIONNELLES	14

CHAPITRE III : Méthodologie d'expérimentations et résultat

INTRODUCTION:	15	
I.11	MATERIELS ET METHODES.....	15
I.11.1	Matériel	15
I.11.2	Produits chimiques	15
I.11.3	Matériel végétal	16
I.12	PROCEDES D'EXTRACTION DES CAROTENOÏDES	16
I.13	PREPARATION ET SECHAGE DU MATERIEL VEGETAL	17
I.13.1	Préparation et caractérisation de tomate	17
I.14	PROTOCOLE D'EXTRACTIONS DES CAROTENOÏDES PAR SOLVANTS	17
I.14.1	Séchage à l'étuve	17
I.14.2	Broyage des poudres séchées :	18
I.14.3	Détermination des % en matière sèche et eau :	18
I.14.4	Macération Avec Agitation	19
I.14.5	Filtration	20
I.14.6	Décantation.....	20
I.14.7	Saponification.	21
I.14.8	Filtration après saponification	22
I.14.9	L'évaporation de solvant	22
I.14.10	Séchage de l'extrait	23
I.15	ANALYSE QUALITATIVE PAR CHROMATOGRAPHIE D'ADSORPTION SUR COUCHE MINCE (C.C.M)	23
I.16	PROCESSUS.....	24
I.17	RESULTAT ET DISCUSSION	26
I.17.1	le rendement d'extraction	26
I.18	CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE.....	28

CHAPITRE IV : Etude techno-économique d'unité de production des caroténoïdes

INTRODUCTION	30	
III. LES COUTS D'INVESTISSEMENT :	31	
I.19	LES COUTS DES APPAREILLAGES :	31

Sommaire

I.20	DIVERS ACCESSOIRES ET VERRERIE	32
I.21	COUTS DE CONSTRUCTION D'ATELIER ET MAGASIN DE STOCKAGE DES MATIERES PREMIERES :	32
I.22	COUT TOTAL D'INVESTISSEMENT EN MATERIEL PRINCIPAL : I ₁	32
I.23	COUT DE TRANSPORT ET D'INSTALLATION : I ₂	32
I.24	FRAIS D'INGENIERIE :	32
I.25	LE FRAIS OPERATOIRE	33
	<i>I.25.1 Charge variable</i>	33
	I.25.1.1 Matières premières	33
	<i>I.25.2 Fourniture de bureau</i> :	34
	<i>I.25.3 Utilités</i> :	34
	<i>I.25.4 Organisation et charge en personnel</i> :	34
I.26	FRAIS DE DEMARRAGE :	35
I.27	MONTANT DES CHARGES FIXES :	35
I.28	COUT OPERATOIRE :	35
I.29	CHIFFRE D'AFFAIRE : (CA)	35
I.30	SEUIL DE RENTABILITE ET LE DELAI POUR ATTEINDRE CE SEUIL :	36
I.31	INVESTISSEMENT GLOBAL :	36
I.32	RESULTAT PREVISIONNEL DE LA PREMIERE ANNEE DE FONCTIONNEMENT :	37
I.33	RECAPITULATION GENERALE :	38
	CONCLUSION GENERALE	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	41

Abréviations et symboles

Symboles	Signification
ASE	Accelerated Solvant Extraction
PLE	Pressurized Liquid Extraction
CO₂	Dioxyde de carbone
SFE	Supercritical Fluid Extraction
g	Gramme
Kg	Kilogramme
Mol	Mole
KHz	Kilohertz
MPa	Méga pascal
m	Mètre
HPLC	Chromatographie Liquide de Haute Performance
UV	Ultra-violet
nm	Nanomètre
L	Litre
mL	Millilitre
atm	atmosphère

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
01	Tableau I.1 : structure de quelques caroténoïdes	04
02	Tableau III.1 : Le pourcentage d'eau dans les tomates industrielles et <i>Solanum lycopersicum</i> L	19
03	Tableau III.2 : Les résultats des différents procédés d'extraction des caroténoïdes à partir d'un 500g tomate fraîche.	27-28
04	Tableau III.3 : Rapport frontal (Rf) des tâches	29
05	Tableau IV.1: Coût des appareillages	31
06	Tableau IV.2 : Coût de construction d'atelier et magasin de stockage	32
07	Tableau IV.3: Consommation des matières premières.	33
08	Tableau IV.4: Consommation annuel des matières premières	33
09	Tableau IV.5: Organisation et charge en personnel.	34
10	Tableau IV.6: Montant de charge fixe.	35
11	Tableau IV.7 : Chiffre d'affaire annuel.	36
12	Tableau IV.8 : Résultat de l'exploitation	36
13	Tableau IV.9 : Montant d'investissement global.	37
14	Tableau IV.10 : Résultat de la 1ère année d'extraction.	37

Liste des figures

N°	Titre	Page
01	Figure I.1: photo de tomate (<i>Solanum lycopersicum</i> L.)	02
02	Figure I.2 : Structure chimique générale des caroténoïdes	03
03	Figures II.1 : Techniques de désintégration de la paroi des microorganismes, d'après la proposition modifiée de Edebo et Magnusson (2008).	10
04	Figures II.2 : Appareil de Soxhlet	11
05	Figure III.1 : Tomates après séchage	18
06	Figure III.2 : Agitation par solvant	19
07	Figure III.3: Filtration par Büchner	20
08	Figure III.4 : Séparation entre deux l'extrait	21
09	Figure III.5 : Filtration après saponification	22
10	Figure III.6 : Evaporateur rotatif	23
11	Figure III.7 : l'extrait après séchage	23
12	Figure III.8 : migration des échantillons dans la plaque CCM	25
13	Figure III. 9: Le principe du processus d'extraction par solvant	26

INTRODUCTION GÉNÉRAL

Des nombreuses études épidémiologiques ont démontré les effets bénéfiques d'un régime riche en fruits et légumes. Ces effets pourraient être en partie dus, aux microconstituants (caroténoïdes, composés phénoliques, vitamines, minéraux, composés soufrés...) contenus dans ces produits. Des effets protecteurs vis-à-vis des maladies cardiovasculaires et de certains cancers ont été mis en évidence pour certains d'entre eux. La tomate *Lycopersicon esculentum* L. est l'une des légumes la plus consommé à l'échelle mondiale, connu principalement par s'apport en provitamine A sous forme de terpène caroténoïde. C'est un produit agricole riche en éléments nutritifs, notamment en lycopène, β carotène. Le principal pigment responsable de la couleur rouge foncé caractéristique des fruits mûrs de la tomate, le lycopène a suscité beaucoup d'attention ces dernières années en raison de son effet bénéfique

Les objectifs de notre étude sont :

- ❖ Une meilleur compréhension et maîtrise de l'extraction et purification des caroténoïdes issus de tomate produit en Algérie, il s'agissait principalement de comparer les performances et les intérêts de procédés d'extraction par solvants organiques volatiles à pression atmosphérique.
- ❖ Étudié les principes actifs en particulier les caroténoïdes pour la valorisation de tomate produit en Oued Souf.
- ❖ Une étude techno-économique d'une unité de production des caroténoïdes par extraction.

Ce travail s'articule autour de deux grandes parties: La première partie, théorique, est composé de deux chapitres. Dans le premier chapitre nous présenterons les caroténoïdes, (définition, structure etc..) puis nous énoncerons les propriétés physico-chimiques et biologiques propres à la famille des caroténoïdes. Deuxième concerne les procédés d'extraction des caroténoïdes. La deuxième partie, pratique, traite l'étude expérimentale à savoir : matériels et méthodologies utilisées, ainsi que les traitements et l'analyse des résultats obtenus et leurs discussions, aussi une étude techno-économique bien détaillée d'une unité de production des caroténoïdes à été réalisée.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre I: Etude bibliographique

I.1 Origine et historique

La tomate *Lycopersicon esculentum* originaire d'Amérique du sud fut domestiquée au Mexique. En 1544, elle est introduite en Espagne, en Italie, puis dans les autres pays européens. Elle s'est ensuite propagée en Asie du sud et de l'est, en Afrique et en Moyen Orient [1]. En 1905, la tomate est introduite en Algérie par les espagnols dans la région ouest (Oran) puis elle s'étendit vers le centre [2]. Etymologiquement, le mot tomate est une déformation du mot inca Tomât et le mot *Lycopersicum* qui signifie en latin "Pêche de loup", appellation peu alléchante à laquelle on a ajouté au XVIIIe siècle l'adjectif *esculentum* à cause des propriétés gustatives de ce légume fruit [3].

I.2 Généralités sur la tomate

La tomate (*Solanum lycopersicum*L.) est un type de plante herbacée de la famille des solanacées. C'est un fruit annuel, bien qu'il soit possible de récolter un seul plant de tomate pendant plusieurs années. En l'absence de toute taille, la tomate est une plante buissonnante pouvant atteindre une hauteur de plus de 2 mètres. Elles nécessitent une différence de température entre le jour et la nuit de 6 à 10 degrés Celsius pour produire un maximum de fruits. La température optimale en journée est de 25°C et 17°C la nuit, mais lorsque les températures dépassent les 30°C, la fructification est difficile et s'arrête au-dessus de 35°C. De plus, les tissus végétaux peuvent être endommagés si la température dépasse 38 °C ou descend en dessous de 10 °C. Il existe différentes variétés adaptées au climat tropical chaud et humide [4]



Figure I.1: photo de tomate (*Solanum lycopersicum*L.)

I.3 La valeur nutritionnelle

La tomate largement consommée, joue un rôle bénéfique dans notre alimentation. Ce fruit contenant 93% à 95% d'eau, très pauvre en calories, ne fournit guère plus de 19 K calories aux 100g, soit 63 K Joules. Il est très riche en carotène et lycopène et fournit des quantités appréciables de vitamines C, ainsi que de la provitamine A et de nombreuses vitamines du groupe B. Ses minéraux sont abondants (notamment en potassium, magnésium et phosphore) [5]. Ces principales qualités font d'elles un régime alimentaire très apprécié. En outre, la tomate possède également quelques propriétés médicinales :

- Un antibiotique (Feuilles).
- Un antifatigue.
- Elle est excellente pour la santé du foie.
- Elle diminue l'hypertension.
- Elle soulage les coups de soleil.

I.4 Les caroténoïdes

Les caroténoïdes sont des pigments liposolubles synthétisés par les végétaux. Les plus importants sont le bêta-carotène, l'alpha-carotène, la lutéine, la zéaxanthine et le lycopène. Ce sont eux qui donnent aux fruits et légumes des couleurs orange, rouge et jaune. Leur fonction essentielle est de protéger les plantes. La plupart des caroténoïdes ont une propriété anti-oxydant. Comme ils le font pour les plantes, ils ont des effets bénéfiques sur notre santé. Ce sont d'excellents piègeurs d'espèces radicalaires particulièrement vis-à-vis de la lipoperoxydation des phospholipides membranaires grâce à leurs structures. [6]

I.4.1 Structure chimique

Les caroténoïdes constituent une classe de composés chimiques comprenant les carotènes et les xanthophylles. Ils font partie d'une grande classe de composés caractérisés par la présence d'un enchaînement de 8 unités isopréniques (C_5H_8) qui forment ainsi la structure de base $C_{40}H_{56}$, représentée dans la figure I.2. Les différents caroténoïdes dérivent de cette structure acyclique par hydrogénation, déshydrogénation, cyclisation, oxydation ou tout autre combinaison de ces réactions [7]

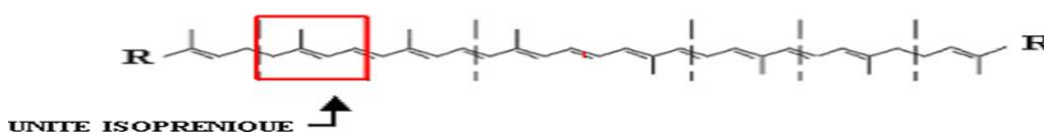


Figure I.2 : Structure chimique générale des caroténoïdes.

I.4.2 Classification

Les caroténoïdes sont divisés en deux grands groupes qu'on les répertorie selon deux grandes classes :

- Les carotènes ou les caroténoïdes hydrocarbonés composés uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène (α -carotène, β -carotène, phytoène, lycopène, etc.)
- Les xanthophylles ou les caroténoïdes oxygénés, qui contiennent en plus de la chaîne carbonée des fonctions époxy, carbonyle, hydroxyle, méthoxy ou acide carboxylique (violaxanthine, canthaxanthine, zéaxanthine, spirilloxanthine, torularhodine) Rivera et Canela-Garayoa (2012). On peut classer les carotènes en deux sous-classes : les carotènes acycliques et les carotènes cycliques. Tableau I.1 représente la structure de quelques xanthophylles et carotènes.

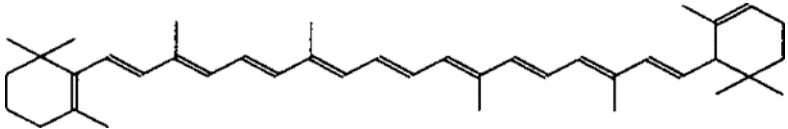
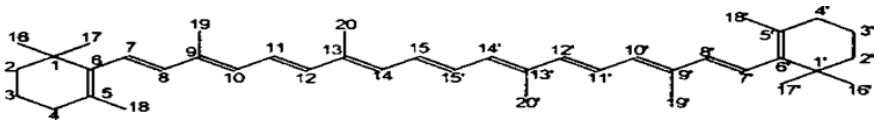
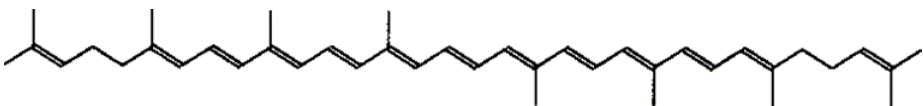
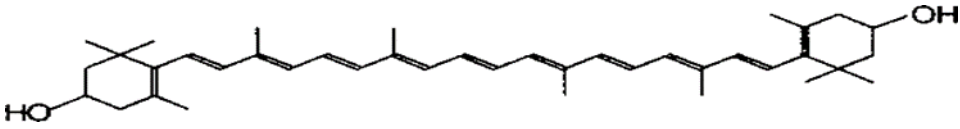
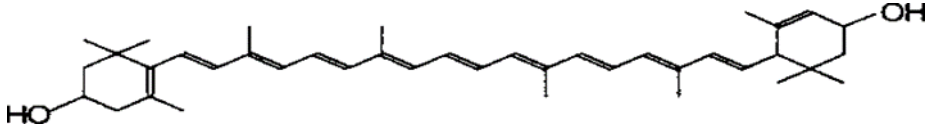
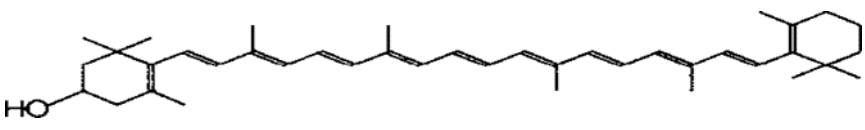
Classes	Structures chimiques
α Carotène	
β -carotène	
Lycopènex	
Lutéine	
β -Zéaxanthine	
Cryptoxanthine	

Tableau I.1 : structure de quelques caroténoïdes [8]

I.4.3 Propriétés physico-chimiques**I.4.3.1 Solubilité**

De nature lipidique, les caroténoïdes sont solubles dans des solvants organiques plus ou moins polaires (hexane, dichlorométhane, tétrahydrofurane, acétone, méthanol, éthanol, ...) en fonction du degré d'oxydation ou de substitution des caroténoïdes.

I.4.3.2 Interactions moléculaires

Les caroténoïdes ont par ailleurs tendance à s'associer à d'autres lipides (triglycérides, acides gras, phospholipides) et à des structures hydrophobes comme les membranes biologiques. En fonction de leur taille et de leur configuration, ils prennent une orientation spécifique au cœur des bicouches lipidiques et modifient ainsi leurs propriétés.

I.4.3.3 Réactivité

Les caroténoïdes sont sensibles à la lumière (surtout aux UV), au chauffage, à l'oxygène, à certains réactifs chimiques (acides et dans quelques cas des bases), et aux espèces oxydantes (métaux de transition, hydroxydes lipidiques). En effet, la chaîne polyène riche en électrons est la cible d'attaque par des réactifs électrophiles ou des radicaux oxydants [9]

I.4.4 Fonctions biologiques**I.4.4.1 Rôle dans la photosynthèse**

Chez les organismes photosynthétiques, les caroténoïdes interviennent essentiellement au niveau de l'antenne photosynthétique. Ils sont impliqués dans la photosynthèse selon plusieurs mécanismes [10]

Leur rôle principal consiste à capter l'énergie lumineuse et à la transmettre à la chlorophylle

I.4.4.2 Rôles de signalisation et de reproduction

Chez les végétaux, les caroténoïdes participent, avec les bêta laines et les polyphénols, à la couleur des fleurs, des fruits et des racines. Les couleurs attirent les insectes et les oiseaux, favorisant la pollinisation et la dispersion des graines. Les produits enzymatiques et non enzymatiques de la dégradation des caroténoïdes contribuent par ailleurs au parfum et à l'arôme, ainsi qu'à l'attraction ou à la répulsion des insectes [11]. Les caroténoïdes sont aussi précurseurs de métabolites ayant des fonctions de phytohormones, comme l'acide

abscissique (rôle dans l'abscission des feuilles et la dormance des bourgeons), qui est formé à partir de la xanthoxine (produit d'oxydation et de coupure de la 9-cis-néoxanthine issue du β -carotène).

I.4.4.3 Défenses antioxydants

L'intérêt des caroténoïdes tient également à leurs propriétés antioxydantes [12]. À un stade précoce de l'oxydation, les caroténoïdes peuvent bloquer les composés initiateurs d'oxydation (radiations UV, métaux de transition, réactifs chimiques...) et ainsi empêcher la formation des espèces réactives de l'oxygène.

I.4.4.4 Les propriétés nutritionnelles des caroténoïdes

Certains caroténoïdes sont des éléments nutritifs importants pour l'organisme [13] notamment en raison de leur rôle en tant que précurseurs de la vitamine A (rétinol), que l'on retrouve dans la circulation sanguine après l'ingestion de ces caroténoïdes

I.5 Intérêts des caroténoïdes dans l'alimentation.

L'intérêt le plus connu des caroténoïdes est son activité provitamine A. Pourtant il en existe plusieurs autres. En effet, une corrélation inverse est établie dans la plupart des études entre apports ou concentrations plasmatiques en caroténoïdes et risques de cancers et de maladies cardiovasculaires. Les caroténoïdes ont un effet protecteur dans d'autres pathologies comme les atteintes rétiniennes ou dermatologiques

I.5.1 Caroténoïdes et cancers

Dans cette pathologie, comme dans d'autres, plusieurs types d'études ont été réalisées; soit mise en parallèle des apports alimentaires en caroténoïdes totaux ou d'un caroténoïde particulier (évalués avec plus ou moins de précision) et l'apparition de différentes formes de cancers, soit corrélation du taux plasmatique de caroténoïdes soit du risque de cancer. L'effet d'une alimentation riche en caroténoïde serait bénéfique vis à vis du cancer de la bouche, du pharynx et du poumon [14]. Toutefois une étude datant de 1990, n'a pas mis en évidence l'association entre alimentation enrichie en fruits et Légumes et les risques d'apparition du cancer du poumon. D'autres études portant sur le β -carotène montrent qu'il existe une relation inverse entre apport et risque de cancer de l'endomètre, du sein, de l'estomac particulièrement chez les non-fumeurs. La consommation de lycopène ne diminue pas celui du cancer du tractus digestif et de la prostate.

Il n'y a pas été observé de relation entre les apports de cryptoxanthine et le risque d'apparition de cancers du poumon [15].

Toutefois, ces études doivent être interprétées en tenant compte du fait qu'une alimentation riche en caroténoïdes, en flavonoïdes dont le rôle protecteur vis à vis des cancers est connu

I.5.2 Caroténoïdes et maladies cardiovasculaires

L'athérosclérose est une des causes les plus importantes de décès dans les pays industrialisés. A la différence de la France, les régions du nord de la Finlande sont des régions où la mortalité par pathologies cardiovasculaires, et en particulier par maladie coronarienne est exceptionnellement basse. Cette différence semble liée à un statut anti-oxydant élevé, grâce à une alimentation riche en poisson, en Légumes verts et fruits contenant des caroténoïdes. Il en est de même pour des populations asiatiques (Malaisie, Chine) malgré le pourcentage élevé de fumeurs [16].

Par ailleurs, de nombreux travaux font une relation entre la diminution des risques cardiovasculaires et des concentrations plasmatiques élevées en g-carotène [17]. La plupart des études épidémiologiques sur les caroténoïdes et le risque de maladie cardiovasculaire ont montré un lien entre un faible taux de caroténoïdes et un risque accru de maladie ou entre une concentration plasmatique de caroténoïdes plus élevée et un risque cardiovasculaire plus faible [18-19] Caroténoïdes et pathologies rétinienne

Deux caroténoïdes sont présents dans l'œil : la zéaxanthine au niveau de la macula et la lutéine au niveau de la rétine [20]. La possibilité d'une transformation dans la rétine de la lutéine en zéaxanthine a été rapportée; cette dernière a une capacité à neutraliser l'oxygène singulet supérieure à celle de la lutéine. La lutéine et la zéaxanthine peuvent donc agir comme anti-oxydants pour protéger la macula des radiations à courte longueur d'onde et peuvent jouer un rôle important dans la prévention de la dégénérescence maculaire liée à l'âge.

Il a été démontré que des sujets ayant une consommation importante en caroténoïdes (particulièrement de zéaxanthine et lutéine) présentaient un risque moindre de dégénérescence sénile maculaire. De même, des concentrations sériques élevées de β - carotène, vitamine C et de lycopène sont associées à une diminution du risque de développement d'une dégénérescence maculaire sénile [21]

I.5.3 Caroténoïdes et dermatologie

Les caroténoïdes jouent un rôle important dans de tels cas de maladies de la peau ; Des effets bénéfiques du β -carotène ont été rapportés dans le traitement de la photosensibilité dans l'anémie [22]. Une relation inverse a été trouvée entre le psoriasis et la consommation d'aliments riches en caroténoïdes (carottes, tomates, fruits). Enfin, l'application à doses modérées de carotène avant et après l'exposition solaire associée à l'utilisation de crème solaire permet d'obtenir une belle protection plus efficace que celle associée à l'utilisation de crème solaire seule. [23]

I.5.4 Caroténoïdes et autres maladies

Un faible statut en vitamines anti-oxydants (A, E et β -carotène) semble être un facteur de risques accrus de polyarthrite rhumatoïde [24] Une étude portant sur les taux des vitamines A, E et caroténoïdes a mis en évidence chez des patients atteints de sclérose vasculaire multiloculaire, des concentrations sériques de β -carotène diminuées par rapport aux contrôles.

Dans la maladie d'Alzheimer, les mêmes observations sont faites alors qu'il existe dans cette maladie une accumulation de β -carotène dans les tissus sous-cutanés.

Chapitre II:
Les procédés d'extraction
des caroténoïdes

Introduction :

L'extraction est utilisée pour extraire sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange initial, sur la base de propriétés chimiques ou physiques.

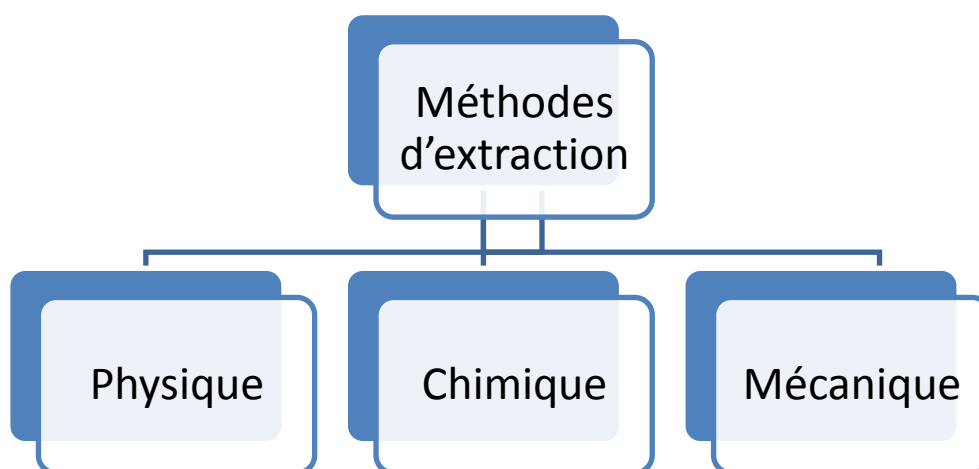
L'homme utilise des colorants, des parfums, des arômes, et des extraits de produits naturels depuis la haute Antiquité, par différentes techniques:

- **La filtration:** Depuis les temps préhistoriques, l'homme utilise un lit de sable ou de mousse pour rendre une eau boueuse (pleine de boue) limpide (claire et transparente).
- **Le pressage:** Consiste à exercer une pression sur une orange pour obtenir le jus, ou à écraser des fleurs pour extraire les arômes.
- **L'enfleurage:** Est une forme d'extraction utilisée en parfumerie. Il repose sur le pouvoir d'absorption d'une huile essentielle par les corps gras. Par exemple, les fleurs fragiles sont posées sur des cadres enduits de graisse animale très pure et inodore qui absorbe le parfum des fleurs au contact; en fin de séchage, les graisses sont imprégnées de substances odorantes.
- **La décoction:** Cette méthode est très ancienne. Elle consiste à chauffer la racine ou l'écorce d'une plante avec de l'eau; jusqu'à ce que cette dernière soit bouillante et les constituants se dissolvent.
- **L'infusion:** Elle consiste à verser de l'eau bouillante sur des plantes (les feuilles ou les fleurs) finement broyées puis les laisser tremper pour dissoudre leurs principes actifs.
- **La macération:** Consiste à laisser séjourner à froid un solide dans un liquide pour en extraire les constituants solubles dans ce liquide.
- **L'extraction par solvant:** C'est un procédé qui permet d'extraire des composés qui ne peuvent pas l'être avec de l'eau.
- **L'entraînement à la vapeur et l'hydrodistillation:** Cette technique date de l'Égypte ancienne. Elle consiste à extraire les parfums des plantes (huiles parfumées ou huiles essentielles) par de la vapeur d'eau.

Nous ne pourrions appliquer que les méthodes d'extraction par hydrodistillation ou bien par solvants, l'enfleurage étant trop long et coûteux en matière première (pour un litre d'absolu de jasmin, il faut compter une tonne de fleurs).

I. Définitions

Les caroténoïdes sont retrouvés à l'intérieur de la cellule, au niveau de la paroi. Ainsi, pour la récupération des colorants, il est nécessaire de faire une extraction en cassant la paroi de la cellule. Plusieurs techniques, de type chimique, mécanique ou physique, sont proposées dans la littérature [25]. La plupart des caroténoïdes peuvent être extraits par l'utilisation de solvants, en particulier chez les légumes. Cependant ce type d'extraction est difficile pour certain légume, car elle possède une paroi très résistante à l'action des solvants alors ils nécessitent un prétraitement avant l'extraction. La Figures II.1 montre différents types de techniques existants pour l'extraction des caroténoïdes à partir des légumes.



Figures II.1 : Techniques de désintégration de la paroi des microorganismes, d'après la proposition modifiée de Edebo et Magnusson (2008).

II. Types d'extraction des caroténoïdes

I.6 Extraction par Soxhlet

I.6.1 Appareil de soxhlet et Principe

L'extracteur de Soxhlet est un appareil utilisé en chimie analytique et chimie organique qui permet de faire à chaud l'extraction par solvant d'un solide avec une grande efficacité. Cet appareil porte le nom de son inventeur: Franz Von Soxhlet. Il est utilisé pour dissoudre sélectivement des composés solides [26]. Cette technologie est supérieure aux autres techniques d'extraction traditionnelles, du fait du contact continu entre le solvant pur et la matrice solide d'une part, et l'absence d'étape de filtration après extraction d'autre part. Cependant, le temps d'extraction est long (plusieurs heures).

I.6.2 Technique

Le solide contenant le composé souhaité est placé à l'intérieur d'un tube de papier filtre épais qui est placé dans la chambre principale de l'appareil Soxhlet. L'appareil est installé dans un bécher contenant le solvant d'extraction. Installez ensuite le condensateur.

La vapeur de solvant monte au sommet du bras de distillation, puis s'écoule dans la chambre contenant le solide à extraire. Le condenseur garantit que toute vapeur de solvant est refroidie lorsqu'elle s'égoutte sur la chambre contenant le solide.

Le solvant est éliminé après extraction, généralement avec un évaporateur rotatif, pour libérer le composé extrait. La partie non dissoute du solide reste dans le tube et est généralement jetée. [27]



Figures II.2 : Appareil de Soxhlet

Les caroténoïdes (alpha et β -carotène) ont été extraits de tomates, en utilisant de l'éthanol comme solvant d'extraction, (astaxanthine, β -cryptoxanthine, alpha-carotène, trans- β -carotène et cis- β -carotène) ont été extraits avec un extracteur Soxhlet, avec différents solvants d'extraction, tels que le n-Hexane et l'éthanol, l'acétone, l'isopropanol et le mélange (isopropanol/hexane) (50/50) (v/v) [28].

I.7 Extraction par solvant organique à haute pression

Ce type d'extraction est généralement appliqué à des matrices broyées. Cette méthode repose sur un mélange mécanique du solvant d'extraction avec la matrice végétale, suivie d'un temps de repos qui peut aller de quelques minutes à plusieurs heures, suivie d'une filtration. Une étape d'évaporation sous agitation suit l'étape d'extraction, afin d'éliminer le solvant [29].

L'extraction des caroténoïdes par agitation est utilisée en particulier pour l'extraction des caroténoïdes à partir des pelures de tomate lyophilisées en utilisant l'éthanol et l'acétate

d'éthyle [30] ou sur les déchets de tomate (pelures et pépins), en utilisant des mélanges hexane/éthanol, (1/1) hexane/acétone (1/1) et hexane/éthyle acétate (1/1).

I.8 Extraction par solvants organiques accélérée par la pression (ASE ou PLE)

L'extraction par solvant accélérée par la pression aussi nommé ASE ou PLE, est une technique d'extraction qui utilise les solvants organiques à température et pression élevées, ce qui maintient le solvant d'extraction à son état liquide durant l'extraction [31]. Cette technique a été décrite pour la première fois en 1996 par [32]. On peut considérer la PLE comme une nouvelle modalité d'extraction par Soxhlet mais en opérant à des pressions et températures élevées [33]. Cette combinaison engendre une extraction rapide, et demande des petits volumes de solvant. L'augmentation de la température d'extraction favorise la solubilisation du composé ciblé [34]. D'autre part, la viscosité et la tension de surface du solvant diminuent, ce qui facilite la diffusion du solvant au niveau des surfaces de la matrice d'extraction.

I.8.1 Principe et instrumentation

L'extraction par ASE commence par l'ajout de la matrice à extraire dans une cellule avec le solvant d'extraction qui va être chauffé par l'intermédiaire d'un four à la température désirée, en pressurant la cellule afin de maintenir le solvant à l'état liquide [35-36]. Pendant un temps t , la pression est maintenue à l'intérieur du système par une vanne de pressurisation. Après l'extraction, l'extrait est collecté dans des tubes placés à la fin du système d'extraction.

I.8.2 Paramètres influençant l'extraction accélérée par solvant organique

Différents paramètres interviennent dans l'extraction par solvants organiques accélérée par la pression. Les plus importants sont la nature du solvant d'extraction, la température, la pression, le temps d'extraction statique et le nombre de cycles. La présence d'eau dans la matrice végétale est aussi importante [37]. La température est un facteur critique dans l'extraction,

L'utilisation d'une énergie thermique permet d'atteindre plus facilement les énergies d'activation nécessaire au processus de désorption, ce qui augmente la solubilisation du composé à extraire et la vitesse de transfert de matière. La température diminue la viscosité et la tension de surface du solvant d'extraction ce qui facilite son contact avec la matrice [38]

L'effet de la pression durant l'extraction dépend de la température : à une température élevée, la pression maintient l'état liquide du solvant d'extraction. Quand la température

dépasse le point d'ébullition, ceci favorise une meilleure pénétration du solvant à travers les pores de la matrice pour extraire les molécules ciblées et augmente le transfert de masse des molécules de la matrice vers le solvant [39]. L'effet de la pression reste négligeable sur le rendement d'extraction [40]. et en général une pression proche de 100 bars environ est utilisée. Dans certains cas, l'utilisation d'un mélange binaire de solvants améliore l'efficacité de l'extraction. Par exemple, dans un mélange binaire, un premier solvant peut solubiliser le composé à extraire tandis que le deuxième solvant favorise la désorption [41]. L'ASE est une technique au cours de laquelle une large gamme de solvants peut être utilisée, même ceux qui ne sont pas efficaces en extraction conventionnelle à pression atmosphérique, car l'ajustement des paramètres température et pression au cours de l'extraction augmente le pouvoir solubilisant du solvant d'extraction [42]

I.9 Extraction des caroténoïdes par CO₂ supercritique

L'extraction des caroténoïdes par CO₂ supercritique est une alternative nouvelle à l'extraction conventionnelle, qui présente différents avantages tel que l'utilisation de températures peu élevées, un procédé peu énergétique, une possibilité de recyclage du solvant, la prévention des réactions d'oxydation car on utilise des températures peu élevées et une qualité du produit final du fait de l'absence de traces de solvant dans la phase contenant le soluté [43]. Beaucoup d'auteurs ont discuté l'utilisation de l'extraction par fluide supercritique (SFE : Supercritical Fluid Extraction) des caroténoïdes durant les deux dernières décennies.

Il existe un intérêt croissant dans l'extraction du β -carotène et du lycopène dans les secteurs industriel, alimentaire et pharmaceutique. Cependant, la faible solubilité des caroténoïdes dans le CO₂ permet d'utiliser le CO₂ comme anti-solvant de précipitation [44]

Le premier facteur affectant l'efficacité d'extraction des caroténoïdes est leur solubilité, qui augmente avec la pression et donc la densité de CO₂ [45-51]. D'autre part, certaines études ont montré que l'extraction des caroténoïdes diminue lorsque la pression atteint 35-50 MPa [52-54]. A ces pressions plus élevées, la sélectivité du CO₂ supercritique diminue, ce qui contribue à l'atténuation. Parmi d'autres composés indésirables dans l'alimentation. La non polarité du carotène tend à augmenter sa solubilité dans le dioxyde de carbone supercritique. Cependant, leurs masses moléculaires élevées (536,87 g/mol pour le bêta-carotène et le lycopène) limitent cette solubilité. [55]

Comme vu plus haut, la température est également un facteur limitant dans l'extraction des caroténoïdes en milieu CO₂ supercritique. Cependant, une augmentation de la température peut conduire à sa détérioration lors de l'extraction. Lorsque la température est élevée à basse pression, la densité du dioxyde de carbone supercritique diminue, ce qui réduit la solubilité du solvant. Avec l'augmentation de la pression, la densité diminue et la solubilité augmente. Ce phénomène est un comportement de déplacement ou de point de croisement. Ce point de croisement est observé entre 20 et 35 MPa et dépend de la matrice solide. [56] Il a été observé, lors de l'extraction des caroténoïdes de la tomate, que le point de croisement du rendement d'extraction se situe entre 150 et 200 bars. Cependant, à des pressions inférieures à 150 bars, le comportement d'extraction est similaire à celui d'une condensation à faible solubilité, qui réduit la solubilité des caroténoïdes avec l'augmentation de la température.

I.10 Autres extractions conventionnelles

Outre l'extraction liquide/liquide et solide/liquide utilisant les solvants organiques à pression atmosphérique pour l'extraction des caroténoïdes, il existe d'autres techniques telles que (i) l'extraction assistée par micro-ondes (EMA) [57-59]. L'extraction assistée par ultrasons (EUA) [60-61] Cette dernière technique se base sur l'utilisation de fréquences élevées, souvent plus que 16 kHz et une quantité de solvant limitée, dans le but de réaliser une extraction effective en augmentant le transfert de matière et facilitant la solubilisation du composé à extraire dans le solvant, ceci par le biais de la perturbation de la matrice [62].

Chapitre III : Méthodologie d'expérimentations et résultat

Introduction:

Dans ce chapitre, nous présenterons les méthodologies d'expérimentations et les résultats de notre étude de choix des procédés d'extraction par solvants organiques des caroténoïdes. Nous mettrons ici l'accent sur, essentiellement l'amélioration de rendement d'extraction qui est un point important de ce travail de fin d'étude.

Nous allons essayer de montrer le potentiel de choix des procédés d'extraction pour la production des antioxydants et des vitamines, appuyé par l'étude de comparaison entre plusieurs solvants plus utilisés dans la littérature. Nous présenterons les améliorations obtenues pour tous les procédés d'extraction par solvants.

I.11 Matériels et méthodes**I.11.1 Matériel**

- Thermomètre
- Cristallisateur
- PH mètre
- Buchner
- Fiole à vide
- Ballon à fond rond
- Plaque CCM
- Vert de montre
- Lampe UV
- La centrifugation
- Étuve
- Des ampoules à décanté ;
- Evaporateur rotatoire ;
- Mortiers et pilons ;
- Une éprouvette (25, 50, 100mL);
- Des papiers filtres ;
- Béchers (25 et 50 mL) ;
- Erlenmeyers (25 et 50 mL) ;
- Petits entonnoirs ;
- Pipettes (1, 5 et 10ml) ;
- Une poire ;
- Un agitateur magnétique, des barreaux magnétiques.

I.11.2 Produits chimiques

Dans notre étude nous avons utilisé les produits chimiques suivants

- Méthanol
- L'eau distillée
- Les solvants acétate d'éthyle, dichlorométhane, toluène, hexane de qualité, Ethanol, Ether de pétrole, la soude (NaOH), KOH

I.11.3 Matériel végétal**✓ Expériences préliminaires**

Les variétés de tomates utilisées dans les premières expériences réalisées au laboratoire sont des tomates d'industrie, tomates allongées, riches en matière sèche et cultivées non tuteurées. Elles ont été cultivées sous serre à Biskra avec des procédures de fertilisation et d'irrigation standards. Les fruits ont été récoltés à maturité et stockés à 12°C.

✓ Expériences principales

Les tomates utilisées pour notre étude d'optimisations sont des tomates achetées dans un marché local (marché de Tébessa). Des variétés généralement utilisées pour l'alimentation humaine. La tomate *solanum lycopersicum* L ; dont la partie étudiée est le fruit ; la récolte de matériel végétal se fait durant toute la période d'étude. Elles ont été choisies les plus rouges possible.

I.12 Procédés d'extraction des caroténoïdes.

Par définition, l'extraction est une méthode (ou procédé) utilisée dans le but d'isoler des composés à partir d'un mélange de solides ou d'une solution complexe. L'extraction joue un rôle-clé dans la recherche expérimentale du point de vue de préparation d'échantillons et analyses qualitatives et quantitatives de divers produits naturels ou synthétiques. Quand il s'agit de cibles actives naturelles telles que les caroténoïdes, il existe plusieurs procédés d'extraction parmi lesquels l'extraction par solvants organiques à pression atmosphérique, qui représente la technique la plus conventionnelle utilisée.

L'augmentation du rendement d'extraction, la limitation de l'usage des solvants organiques d'où réduire le risque de pollution et la réduction du coût de l'extraction. Cependant, presque toutes les techniques d'extraction des caroténoïdes suivent une même voie impliquant la libération des pigments à partir de la matrice par destruction tissulaire, suivie par l'élimination des composés indésirables et enfin une extraction liquide-liquide ou liquide-solide.

Notre approche consiste à optimiser l'extraction et l'analyse des caroténoïdes à partir de tomate connus pour leur richesse en ces pigments, utilisant l'extraction conventionnelle avec solvant organique à pression atmosphérique. Pour ce faire, une méthodologie de plan d'expérience a été mise en place à partir de plusieurs facteurs influant a priori sur la qualité de l'extraction.

Dans ce qui suit, nous irons détailler la technique d'extraction utilisée dans cette étude, puis nous aborderons les différentes techniques de purifications et enfin la méthodologie des plans d'expérience.

I.13 Préparation et séchage du matériel végétal

I.13.1 Préparation et caractérisation de tomate

Les tomates sont traitées de la même façon : après collecte, chaque lot est divisée en sous-lots, après avoir été rincé et lavé à l'eau. Ils ont ensuite été stockés à 4°C dans des récipients en polystyrène.

Au laboratoire, notre échantillon a été bien lavé avec de l'eau de robinet suivi de l'eau distillée, puis découpé en tranches d'épaisseur de 0.5cm, 1cm et 1.5cm. Ces différentes tranches ont subi de séchage à l'étuve (procédé conventionnel à différentes températures).

I.14 Protocole d'extractions des caroténoïdes par solvants

L'extraction des caroténoïdes se déroule comme suite :

- ✓ Pour expériences préliminaires sur la matière fraîche

Une quantité de 500 g de purée de tomates est introduits dans un bécher, puis 300 ml du mélange solvant [Hexane (120 ml) + Acétone (100 ml) + méthanol (80 ml)] sont ajoutés. Les coupelles sont incubées par agitation pendant 15 minutes, puis filtrées, puis saponifiées en ajoutant 20 ml de KOH (1M) et une pincée de sel, et incubées 17 heures à l'obscurité.

La méthode d'extraction que nous avons adoptée est l'extraction par solvants organiques. Les huit opérations principales composantes le processus d'extraction sont le séchage de la matière végétale et le broyage, la macération avec agitation, la filtration, décantation et l'évaporation de solvant, saponification, séchage de l'extrait, qui sont les suivants :

I.14.1 Séchage à l'étuve

Cette méthode, l'air chauffé est mis en contact avec le matériel humide pour faciliter la chaleur et le transfert massif ; la convection est principalement impliquée. Il faut préciser la consigne de température de l'étuve, le temps de séjour, et la taille de l'échantillon à tester. Le choix de ces deux critères (taille et temps de séjours) doit être adapté au rapport surface/volume. Afin d'éliminer l'eau des fruits, 5 kilogrammes de tomate (fruits entiers) sont découpés manuellement en petits morceaux d'environ 1 cm³, apprêt sont placées dans un étuve à une température de 45°C pour une durée de 72 H afin d'empêcher la reprise

d'humidité. Une série de pesés est effectuée avant et après séchage afin de déterminer le pourcentage de matière sèche et la teneur en eau avant broyage.

I.14.2 Broyage des poudres séchées :

Après le séchage, les morceaux de fruits subissent une étape de broyage immédiate avec un broyeur à café jusqu'à obtention d'une poudre fine et homogène. Ensuite, les poudres de chaque lot de tomate obtenues sont placées dans un dessiccateur, à l'abri de la lumière, avant étude de l'extraction.



Figure III.1 : Tomates après séchage

I.14.3 Détermination des % en matière sèche et eau :

Après séchage et séchage, la proportion de matière sèche (% MS) et d'eau (% eau) est mesurée par méthode gravimétrique selon les équations 1 et 2 :

$$MS\% = (2/m1) 100 \quad (1)$$

$$(au)\% = ((1 - m2) / m1) \cdot 100 \quad (2)$$

Les deux tableaux suivants indiquent le pourcentage de matière sèche et le pourcentage d'eau. Pour déterminer la teneur en l'eau, un test d'humidité a été effectué dans lequel des tomates de différentes épaisseurs (0,5, 1, 1,5 cm) ont été portées à différentes températures (50, 60, 70 et 80 °C) à l'étuve jusqu'à obtention d'une masse stable.

- m1 : masse de matière fraîche

- m2 : masse de poudre après séchage

L'eau restant dans la poudre après séchage à l'étuve pendant 24 heures à 45 °C est déterminée.

	eau 01		eau 02		eau 03	
500 g de tomate (<i>Solanum lycopersicum</i>)	Ms	eau	Ms	eau	Ms	eau
	26.04	473.96	26.78	473.22	26.68	473.32
Pourcentage(%)	5.20	94.80	5.35	94.65	5.33	94.67

	eau 01	
500 g de tomate industrielle	Ms	eau
	29.5	470.5
Pourcentage(%)	5.9	94,1

Tableau III.1 : Le pourcentage d'eau dans les tomates industrielles et *Solanum lycopersicum*

I.14.4 Macération Avec Agitation

Disposer cette masse dans l'erenmeyer puis ajouter 500ml d'éther de pétrole acétone.

Laisser macérer pendant une heure tout en mélangeant au moyen d'agitateur magnétique.



Figure III.2 : Agitation par solvant

I.14.5 Filtration

Laisse reposer 5 mn et récupérer de filtrat à l'aide de filtre Büchner. Les débris cellulaires sont retenus par le filtre ; le filtrat renferme les pigments chloroplastiques en solution de l'éther de pétrole. Les débris cellulaires sont passés par la deuxième macération dans 300ml d'éther de pétrole pendant une nuit et ensuite verser la préparation sur un filtre Büchner. On obtient le deuxième filtrat.



Figure III.3: Filtration par Büchner

I.14.6 Décantation

L'extraction des pigments caroténoïdes se fait avec des solvants organiques dans une ampoule à décante, en prenant les précautions d'usage pour éviter toute trace de peroxyde. On divise les extraits en deux groupes suivant leur partition entre deux solvants non miscibles : méthanol, hexane par exemple.

Les caroténoïdes hypophasiques à deux ou plusieurs groupes hydroxylés solubles dans le méthanol • phase lourde; les caroténoïdes hydrocarbures, solubles dans l'éther de pétrole. Phase légère. On peut ajouter un troisième groupe, intermédiaire, dont les constituants monohydroxylés se partagent entre l'hypophase et l'épiphase. Ont été utilisés les solvants et mélanges de solvants suivants :

- ✓ L'hexane ou l'éther de pétrole qui permet de se passer de la déshydratation, • le benzène, le sulfure de carbone, le chloroforme
- ✓ L'acétone, le dichlorométhane, le méthanol,
- ✓ Le mélange : acétone-hexane 40/60
- ✓ Le mélange, éthanol-hexane 80/20.
- ✓ Le mélange : toluène, acétate d'éthyle, éthanol, eau 150/ 150/150/22,5
- ✓ Pour les poudres sèches le mélange : éther de pétrole, éther éthylique, éthanol 20/10/10,
- ✓ Pour les jus de tomate fraîche, éther de pétrole, isopropanol 1/3.



Figure III.4 : Séparation entre deux l'extrait

I.14.7 Saponification.

La saponification constitue un premier stade dans la purification des extraits.

Elle répond à deux objectifs :

1. l'élimination des cires et l'obtention de xanthophylles sous la forme hydroxylée, à partir de leurs esters d'acides gras,
2. l'élimination des chlorophylles dont le noyau tétrapyrol perturbe la détermination spectrophotométrique des caroténoïdes.

Diverses techniques ont été utilisées : extraits acétoniques traités par une solution de potasse aqueuse à 15% pendant 12 heures ;

Solution éthéropétrolique, agitée 3 heures avec de la potasse méthanolique à 12% ;

- ✓ extraits amenés à sec et dissous dans la potasse méthanolique à 12%. Après 3 heures d'action, extraction des pigments à l'éther de pétrole ;
- ✓ extraits éthéropétrolique évaporés au 1/3, lavés deux fois à la potasse méthanolique à 10%, puis lavés à l'eau jusqu'à pH 7,5. La saponification peut, dans certains cas, provoquer la formation d'artefacts.

I.14.8 Filtration après saponification

Récupérer de filtrat à l'aide de filtre Büchner



Figure III.5 : Filtration après saponification

I.14.9 L'évaporation de solvant

Combiner les deux filtrats et évaporer de solvant à l'évaporateur rotatif en chauffant modérément de 40 °C. On obtient un concentré de couleur jaune foncée. Répéter trois fois les mêmes opérations de macération-filtration-évaporation sur le même échantillon de manière à assurer l'effectivité de l'extraction.



Figure III.6 : Evaporateur rotatif

I.14.10 Séchage de l'extrait

Après la concentration de l'extrait par rotavapor on le met encore au niveau de l'étuve sous température de 40°C dans des cristallisoirs et verres de montre pour éliminer le solvant définitivement et en fin avoir le caroténoïde



Figure III.7 : l'extrait après séchage

I.15 Analyse qualitative par chromatographie d'adsorption sur couche mince (C.C.M)

L'analyse qualitative des carotènes est réalisées par la chromatographie sur couche mince le principe consiste à déposer et à faire adsorber les caroténoïdes sur une plaque chromatographique à gel de silice puis à éluer les différents constituants chimiques par un solvant. Ces derniers migrent alors sous forme de taches.

I.16 Processus

L'extrait pâteux obtenu par saponification et après filtration contient différentes molécules, notamment les caroténoïdes et les chlorophylles. L'analyse sommaire de ce mélange peut être réalisée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant comme éluant le mélange de solvants : éther de pétrole /éther diéthylique (40/60 en volume).

Prendre une plaque chromatographique en couche mince (plaque d'aluminium ou de plastique recouverte d'une fine couche de gel de silice).

Découper la surface nécessaire (environ 10 cm pour 5 ou 6 échantillons).

Tracer une ligne de base à environ 1cm du bord inférieur et marquer d'une croix, au crayon de bois, les points au niveau desquels vont être déposés les extraits à analyser sans abîmer la couche de silice.

Dissoudre la pâte d'extrait obtenue précédemment dans quelques millilitres de dichlorométhane.

Tremper la pointe d'un capillaire ou d'une fine pipette propre dans la solution diluée et déposer une microgoutte de solution sur la croix. Laisser sécher et renouveler le dépôt trois ou plusieurs fois afin de concentrer la tâche et donc augmenter l'intensité des couleurs après chromatographie.

Disposer l'éluant dans une cuve chromatographique sur une hauteur d'environ 0,5 cm, puis fermer la cuve avec son couvercle afin de la saturer en vapeur d'éluant avant la chromatographie pendant 15mm.

Déposer soigneusement la plaque CCM dans la cuve et laisser le solvant monter par capillarité jusqu'à environ 1cm du bord supérieur. Il est important de ne pas bouger le flacon jusqu'à la fin de l'élution. Le développement est assuré par migration du solvant par capillarité.

On sort la plaque et on marque le front de solvant à l'aide d'un trait au crayon de papier (endroit où s'arrête le solvant).

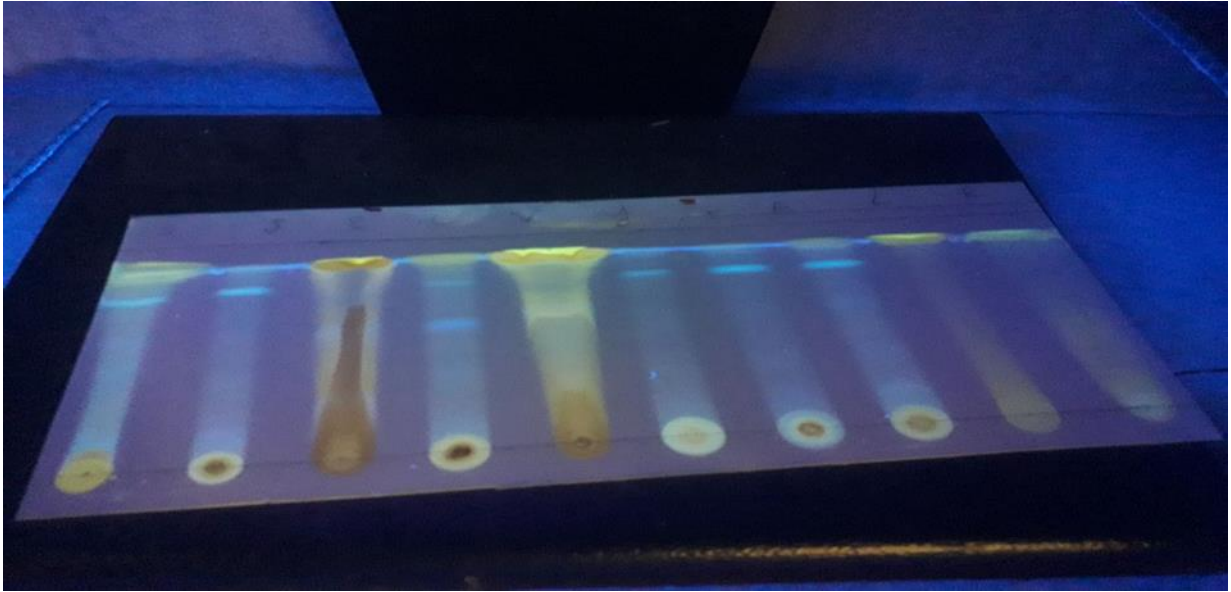


Figure III.8 : migration des échantillons dans la plaque CCM

On observe les différentes taches sur la plaque CCM puis on mesure les distances frontales de chaque substance puis on en déduit leur rapport frontal R_f .

Se définit par la relation :

$$R_f = \frac{\text{distance parcourue par le centre de la tache de la substance } (dx)}{\text{distance parcourue par le front de solvant } (ds)}$$

Dimensions de la plaque :

- Largeur : 5 cm
- Longueur : 10 cm

Solvant d'élution : Hexane et acétone de rapport volumique 50/50

la figure ci-dessous représente le principe du processus d'extraction par solvant

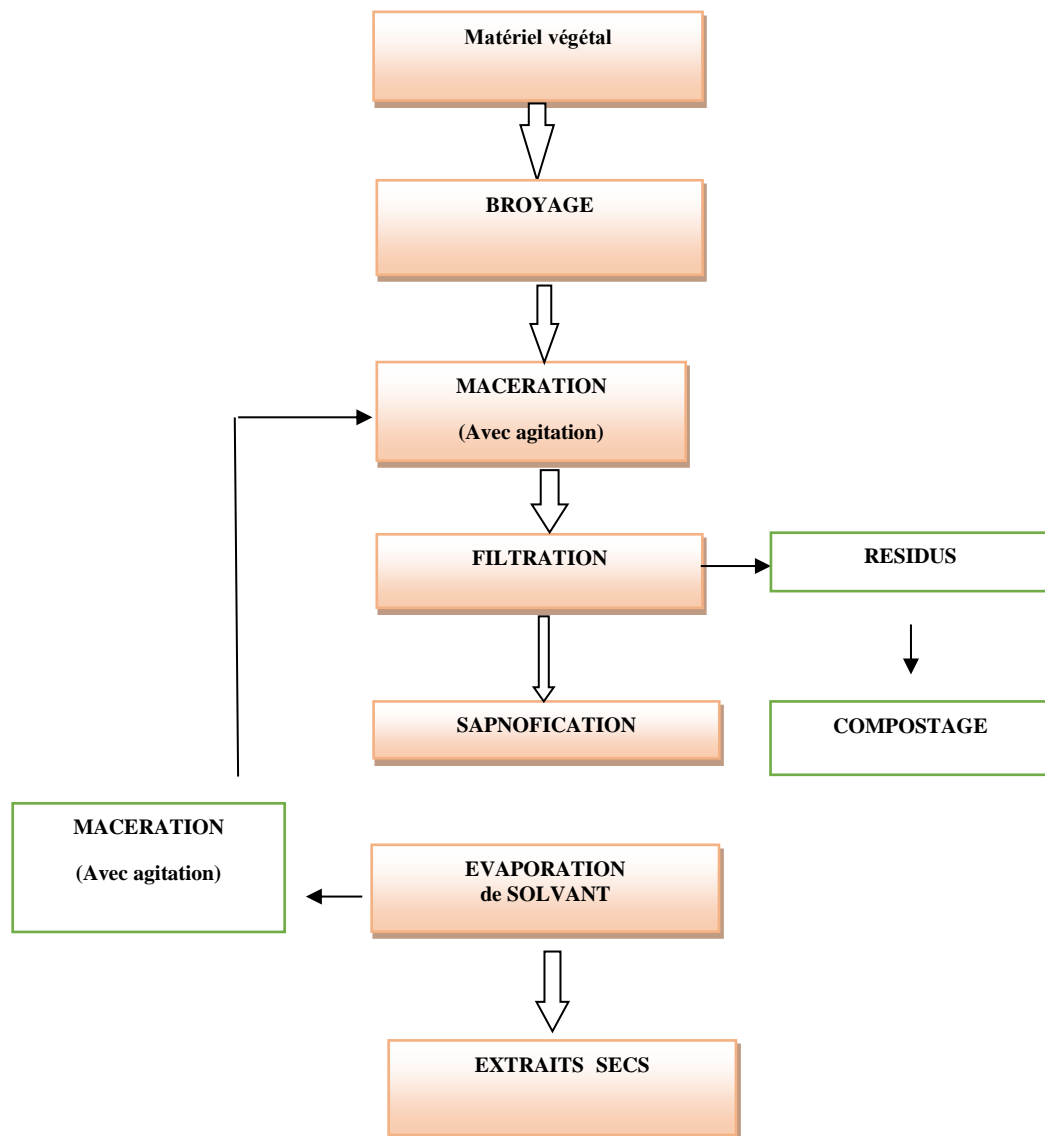


Figure III.9 Le principe du processus d'extraction par solvant

I.17 Résultat et discussion

I.17.1 le rendement d'extraction

Les résultats des différents procédés d'extraction par solvants organique volatile à pression atmosphérique sont réunis dans le tableau III.2

Procédés	Températures	Poids avant saponification	Poids après saponification
Méthanol 70 % Hexan 30 % (non miscible)	Ambiante	Extrait (hexane) = 0.1772g	
		Extrait (méthanol) = 4.256g	2.6208g
	45°C	Extrait (hexane)= 0.0986g	
		Extrait (méthanol)= 5.096g	2.88g
Méthanol 60 % Hexan 10 % Ether de petrol 30 % (non miscible)	45°C	Extrait (hexane)= 0.1598g	
		Extrait (méthanol et ether de petrol)= 4.905g	3.3438g
	Ambiante	Extrait (hexane)= 0.1473g	
		Extrait (hexane et ether de petrol)= 3.7801g	1.8372g
Méthanol Ether de petrol Acétat d'ethyle (miscible)	Ambiante	Extrait (1) = 1.2373g	1.0792g
	Ambiante	Extrait (1) = 3.024g	1.2661g
L'eau 50 % Acétat d'ethyle 50 % (non miscible)	Ambiante	Extrait (l'eau)= H/2.3007g	-
		Extrait (acétat d'ethyle)= 0.1941g	-
	45°C	Extrait (l'eau)= 3.4991g	-
		Extrait (acétat d'ethyle)= 0.3238g	-
Ethanol 60 % Chloroforme 40 % (miscible)	Ambiante	Extrait = 0.5563g	-
	Ambiante	Extrait = 0.4294g	-
Méthanol 60 % Hexan 40 % (non miscible)	Ambiante	Extrait (hexane) = 0.0428g	-
		Extrait (méthanol) = 5.0505	-
	45 °C	Extrait (hexane) = 0.23g	-
		Extrait (méthanol) = 4.653g	2.952 g

Chloroforme 50 % Acétone 30 % Hexane 20 % (miscible)	Procédé (1)	Extrait = 2.4441g	-
Méthanol 60 % Hexan 40 % (Non miscible) Tomate Fraiche	Ambiante	Extrait (hexane) = 0.062g	
		Extrait (méthanol) = 3.3795g	2.3405g
	40 °C	Extrait (hexane) = 0.071 g	-
		Extrait (méthanol) = 3.892 g	2.6140 g

Tableau III.2 : Les résultats des différents procédés d'extraction des caroténoïdes à partir d'un 500g tomate fraîche.

Dans un premier temps, nous avons réalisé des extraits de caroténoïdes de tomate. A partir de ces premiers résultats, le meilleur rendement est le procédé qui utilise le mélange des solvants (Méthanol 60 %, Hexane 10 %, Ether de pétrole 30 %) à une température de 45 °C. Les résultats ont permis de mettre en évidence que les fruits de tomate sont riches en caroténoïdes

Les résultats obtenus des rendements d'extraction, illustrés dans le tableau III.2 montrent que les procédés qu'on a utilisé le méthanol comme solvant donne les meilleurs rendements

On observe que l'effet de l'augmentation de la température de macération influence positivement le rendement d'extraction des caroténoïdes.

I.18 Chromatographie sur couche mince

Après les différents affrontements par les différents solvants la phase organique obtenue est la phase hexane /acétone (50/50) regroupant les pigments caroténoïdes.

Les différents extraits obtenus à partir des fruits de tomate ont été analysés par chromatographie sur couche mince afin en première lieu d'identifier les composés présents dans la plante, Ces résultats sont repris dans les tableaux III.3.

les échantillons	Rapport frontal = Rf
Extrait (méthanol/eau)	0.8507
Extrait (méthanol et ether de petrol)	0.8582
Extrait (méthanol)	0.8432
Méthanol	0.8721
Ether de petrol	
Acétat d'ethyle (miscible)	0.5119
(hexane et ether de petrol)	0.84320
Méthanol	0.8208
Ether de petrol	
Acétat d'ethyle (miscible)	0.5125

Tableau III.3 : Rapport frontal (Rf) des tâches

Les plaques obtenues présentent une bonne migration, les spots sont bien distincts et montrent la présence de substances lycopène ($R_f=0.85-0.88$) et β -carotène et α -carotène ($R_f=0.45-0.65$).

**CHAPITRE IV:
Etude techno-économique
d'unité de production des
caroténoïdes**

Introduction

Selon un rapport de l'UNICEF établi en 1988, les carences en vitamine A sont responsables, chaque année, de la cécité de plus de 500 000 enfants dont plus de la moitié meurent en l'espace de quelques mois. De plus, ce rapport mentionne également que le manque de vitamine A semblé influencer la fréquence des infections diarrhéiques responsables chaque année du décès de 4 millions d'enfants.

Cependant, la totalité des caroténoïdes (provitamines A) partagé à l'Algérie sont importées de la France

Dans le but de diminuer cette importation et aussi pour éviter la perte de fruits et légumes à carotène pendant la saison de récolte, nous envisageons de réaliser une étude techno-économique d'une unité pilote de production de carotènes selon le procédé d'extraction par solvant volatile à partir de la tomate, suivi d'étapes de purification par voie chimique. Il s'avère alors utile d'effectuer en ce sens une étude de faisabilité de notre projet.

Dans notre estimation économique, nous suggérons de monter une usine pilote à capacité de traitement de 250 tonnes de tomate permettant la production annuelle de 1000 kg de caroténoïdes.

La production de caroténoïdes par la méthode d'extraction par solvant volatil nécessite les opérations unitaires suivantes :

- Broyage
- Macération (avec agitation)
- Essorage (filtration sous vide) ou centrifugation
- Distillation (récupération de solvant).

Ainsi, pour la réalisation de ce projet, notre unité de production doit nécessairement disposer des matériels cités ci-dessous :

- Pompe à vide
- Balance
- Cuve de stockage
- Broyeur
- Cuve de macération avec système d'agitation mécanique
- Unité de filtration à centrifugation
- Unité de récupération de solvant (distillation)
- Armoire réfrigérateur

III. Les couts d'investissement :

I.19 Les coûts des appareillages :

Désignation	Nombre	PU (DZD)	PT (DZD)	Caractéristiques
Broyeur [63]	1	55000	55000	Puissance : 1,8 CV Charge : 400kg/h
Cuve de macération Avec système D'agitation mécanique [64]	1	110000	110000	Capacité : 650 L Charge : 600 L Moteur de puissance:2CV
Unité de filtration à Centrifugation [65]	5	92000	640000	Capacité : 40 L Charge : 30 L/15mn Moteur de puissance: 2CV
Unité de récupération De solvant [66]	1	2200000	2200000	Capacité : 500 L Charge : 500 L Débit de vapeur : 100 L / h
Armoire réfrigérateur [67]	1	130000	13000	Capacité : 500 L
Pompe à vide [68]	1	20000	20000	
Balance :				
- à peser de portée 50 kg	1	15000	15000	Portée max : 60 Kg Portée max : 500 g
- de précision [69]	1	11000	11000	Ordre de précision : 10 ⁻³ g
Cuve de stockage	2	12000	240000	Capacité : 2 m ³

Tableau IV.1: Coût des appareillages.

Coût total des appareillages :

T = 3421000 DZD

I.20 Divers accessoires et verrerie

- Verrerie de purification : 200000 DZD
- Thermomètre :
 - Utiliser à la distillation de portée de – 10°C à 150°C : 1300 DZD
 - à salle, de portée de – 10°C à 110°C : 1200 DZD
- Climatiser de portée de 200 m³: 240000 DZD
- Extincteur, de poids P = 5 kg : 4500 DZD

TOTAL = 447000 DZD

I.21 Coûts de construction d'atelier et magasin de stockage des matières premières :

Désignations	Unité	Quantité	P.U. (DZD)	Total (DZD)
Terrain	m ²	150	10000	1500000
Construction	-	-	-	6000000
TOTAL				7500000

Tableau IV.2 : Coût de construction d'atelier et magasin de stockage.

I.22 Coût total d'investissement en matériel principal : I₁

Coût total d'investissement en matériel principal est la somme de coût de construction et coût des appareillages : $I_1 = 3421000 + 447000 + 7500000$

$I_1 = 11368000$ DZD

I.23 Coût de transport et d'installation : I₂

Oued Souf est la première région de production de tomates en Algérie, donc pour réduire les coûts de transport, nous prévoyons d'implanter notre unité de production car les coûts de transport s'élèvent à 200 000 DZD par ans.

$I_2 = 200000$ DZD

I.24 Frais d'ingénierie :

Ce frais d'ingénierie est de 10 % des investissements en limite des unités de fabrication : $I_3 = 0,1 \times (I_1 + I_2) = 1156800$ DZD

$I_3 = 1156800$ DZD

I.25 Le Frais Opératoire**I.25.1 Charge variable****I.25.1.1 Matières premières****I.25.1.1.1 Consommation de matières premières**

L'étude économique estimer ici est basé par l'obtention des caroténoïdes par voie d'extraction par solvant et suivie par la méthode de purification par voie chimique. Durant cette opération, l'utilisation est comme le suivant :

- Extraction : Acétone
- Purification : Ether de pétrole, alcool méthylique et potasse caustique KOH

La consommation de matière première pour chaque une opération d'extraction est indiquée dans le tableau ci-dessus.

Désignation	Unité	Quantité	Prix Unitaire (DZD)	Montant (DZD)
tomate	Kg	200	10	2000
Acétone	L	41.12	830	34129.6
Ether de pétrole	L	44.84	3580	160527.2
hexane	L	42.31	8000	33848
Méthanol	L	56	330	18480
KOH 85%	kg	0.5	1200	600
TOTAL				249584.8

Tableau IV.3: Consommation des matières premières.

I.25.1.1.2 Consommation annuelle des matières premières

On effectue 5 opérations dans une journée et 250 jours ouvrables par an.

Désignation	Quantité	Valeur (DZD)
Tomate	250000 kg	2500000
Acétone	51400L	42662000
Ether de pétrole	56050 L	200659000
hexane	52887.5 L	42310000
Méthanol	70000 L	23100000
KOH	625 kg	750000
TOTAL		311981000

Tableau IV.4: Consommation annuel des matières premières.

Finalement, nous pouvons donc calculer l'investissement dû aux charges initiales : $I_4 = 311981000$ DZD

CHAPITRE IV: Etude techno-économique d'unité de production des caroténoïdes

I.25.2 Fourniture de bureau :

350000 DZD

I.25.3 Utilités :

L'utilité est la consommation en énergie utilisée pendant l'opération.

- ✓ Gaz oïl pour la motopompe : elle consomme 60000 DZD par an.
- ✓ Electricité : la consommation d'électricité annuelle en dinars pour les différents appareils est citée ci-dessous
 - Chaudière : 60000 DZD
 - Broyeur : 15000 DZD.
 - Moteur de l'agitation : 20000 DZD.
 - Un appareil de filtration : 60000 DZD.
 - Congélateur : 6500 DZD.
 - Climatiseur et éclairage : 25000 DZD.
 - Consommation d'eau en dinars : 35000 DZD. TOTAL = 316500 DZD

Donc, la somme de charge variable est :

CV = 312647500 DZD

I.25.4 Organisation et charge en personnel :

Personnel	Salair mensuel (DZD)	Effectif	Salaire annuel (DZD)
Gérant	150000	1	1800000
Chef d'Atelier	100000	1	1200000
Ouvriers	70000	6	5040000
Total			8040000
Charges patronales (sociale)= 18%			1447200
Masse salariale			9487200

Tableau IV.5: Organisation et charge en personnel.

I.26 FRAIS DE DEMARRAGE :

Les frais de démarrage sont composés par les frais dus aux produits et réactifs utilisés pendant les premiers mois de la production, ceux dus aux utilités (eau, vapeur et électricité) consommés pendant cette période, ainsi que les salaires du personnel de production et de maintenance.

$$I_5 = (\text{Charge variable} / 12) + (\text{main d'œuvre} / 12) = 26053959 + 790600$$

$$I_5 = 26844559 \text{ DZD}$$

I.27 Montant Des Charges Fixes :

Valeur totale des charges fixes (CF) par an.

Désignation	Montant (DZD)
Rémunération des personnels	9487200
TOTAL	9487200

Tableau IV.6: Montant de charge fixe.

I.28 Cout Opérateur :

Le coût opératoire CO comprend les charges fixes, ainsi que l'ensemble des charges variables.

$$CO = CF + CV = 9487200 + 312647500 = 322134700 \text{ DZD}$$

I.29 Chiffre D'affaire : (CA)

D'après l'étude bibliographique, nous avons relevé le prix de carotène suivant sur le marché international : 1 mg de carotène coûte 0,43 Euro. En convertissant en dinars, comme 1 Euro vaut environ 162.15 DZD, le carotène sur le marché international se vend alors à 69,896.30 DZD par gramme.

Le rendement d'extraction en carotènes à partir de tomate séché est de 4 g par 1 kg. Pour atteindre la production annuelle de 1000 kg de carotènes, il faut 250 tonnes de carotte fraîche.

Nous proposons, à titre indicatif selon notre procédé de production, de vendre sur le marché local à 15000 dinars le gramme de carotène (à peu près 1/3 du prix européen).

D'où le chiffre d'affaire annuel récapitulé dans le tableau suivant : Chiffre d'affaire annuel

CHAPITRE IV: Etude techno-économique d'unité de production des caroténoïdes

Quantité annuelle des carotènes (g)	1000.000
Prix de vente pour 1 g (DZD)	15.000
Chiffre d'affaire annuelle (DZD)	15.000.000.000

Tableau IV.7 : Chiffre d'affaire annuel.

I.30 Seuil De Rentabilité Et Le Délai Pour Atteindre Ce Seuil :

Calcul de la marge sur coût variable (MCV) et le résultat d'exploitation

Rubriques	Montant (DZD)
Chiffre d'affaire (CA)	15.000.000.000
Charges variables (CV)	312.647.500
Marge sur coût variable (MCV) MCV = CA – CV	14.687.352.500
Charge fixe (CF)	3.752.400
Résultat de l'exploitation (RN) RN = MCV – CF	14.683.600.100

Tableau IV.8 : Résultat de l'exploitation.

Seuil de rentabilité (SR) :

$$SR = \frac{CA \times CF}{MCV}$$

$$SR = \frac{15.000.000.000 \times 3.752.400}{14.687.352.500} = 3.832.276,78 \text{ DZD}$$

SR = 3.832.276,78 DZD

I.31 Investissement Global :

Il se détermine par la formule :

Investissement globale I_0 = Immobilisation + Fond de roulement interne (FRI). Le fond de roulement interne est prévu pour assurer les dépenses pendant deux mois. Donc,

$$FRI = 2 \times I_5 = 2 \times 26366659 \text{ DZD}$$

$$FRI = 52.733.318 \text{ DZD}$$

CHAPITRE IV: Etude techno-économique d'unité de production des caroténoïdes

Nous obtenons ainsi de l'investissement global.Montant d'investissement global.

Désignation	Montant (DZD)
Immobilisation	8.771.800
Fond de roulement interne	52.733.318
TOTAL	61.505.118

Tableau IV.9 : Montant d'investissement global.

I.32 Resultat Previsionnel De La Premiere Annee De Fonctionnement :

Désignation	Valeurs (DZD)
Chiffre d'affaire (CA)	15.000.000.000
Total des charges (Rémunération et charge variable)	312.647.500
Excédent brute d'exploitation (EBE) (CA – total des charges)	14.687.352.500
Intérêt	14.361.931.900
Bénéfice fiscal (EBE – intérêt)	325.420.600
Impôt sur les bénéfices (IBS) 30 % du bénéfice fiscal	97.626.180
Cash flow (Benefice fiscal – IBS +)	227794420

Tableau IV.10 : Résultat de la 1ère année d'extraction.

I.33 Récapitulation Générale :

$$\text{Rentabilité commerciale} = \frac{\text{Résultat (Excédent brute d'exploitation)}}{\text{Chiffre d'affaire}}$$

$$\text{AN : rentabilité commerciale} = 567.360.906 / 6.150.000.000 = 0,92$$

$$\text{Rentabilité commerciale} = 9,2 \%$$

$$\text{Rentabilité économique} = \frac{\text{Résultat}}{\text{Capitale investi}}$$

$$\text{AN : rentabilité économique} = 567.360.906 / 5.685.623.838 = 0,1$$

$$\text{Rentabilité commerciale} = 10 \%$$

Conclusion générale

Le lycopène et le β -carotène sont des composants intéressants pour les aliments fonctionnels parce qu'ils sont des antioxydants puissants et une source de provitamine A. La tomate (*Lycopersicon esculentum*) est devenue un des légumes les plus importants du monde, c'est une source importante de vitamines ainsi qu'une culture de rente importante pour les petits exploitants et pour les agriculteurs commerciaux qui ont une exploitation moyenne.

Dans cette recherche, Nous avons d'abord commencé par une étude bibliographique pour recueillir des données sur les tomates d'un point de vue historique et descriptif, en plus de parler sur les caroténoïdes présents dans ce fruit qu'ils ont des avantages médicaux car ces caroténoïdes ont plusieurs usages en médecine tels que : renforce l'immunité, excellent pour la santé du foie, bénéfique pour la vision.

Dans la deuxième partie, nous avons parlé de plusieurs méthodes d'extraction des caroténoïdes des tomates, et nos recherches se sont principalement concentrées sur l'extraction avec des solvants organiques volatils à pression atmosphérique.

La troisième partie de la recherche est une application de la méthode d'extraction précédente puis à travers trois étapes de base : préparation des fruits, extraction du carotène à l'aide de mélanges des solvants (60% méthanol, 40% hexane), (60% méthanol, 30% éther de pétrole, 10% hexane), (70% méthanol, 30% hexane) aussi à différentes températures de macération puis une analyse qualitative par chromatographie d'adsorption sur une couche mince (C.C.M). Ce dernier nous a permis de connaître la présence de deux types de carotène : le bêta-carotène et l'alpha-carotène.

Les résultats de notre étude montrent que la meilleure procédure d'extraction par solvant volatil et celui de mélange méthanol /hexane/ éther de pétrole (60/30/10) à une température de macération 45°C. Les tomates présentent deux caroténoïdes majoritaires qui sont le lycopène et β et α -carotène. Les caroténoïdes demeurent des molécules difficiles à extraire et à purifier. Ceci est en partie due à leur sensibilité vis-à-vis de l'oxygène et de la lumière nécessitant une protection maximale vis-à-vis de ces deux éléments durant la phase d'extraction /purification/stockage. Ce sont également des molécules très coûteuses sous forme pure et rarement disponible commercialement.

Au final, nous avons incarné nos résultats dans un projet économique représenté par une start-up pour extraire le carotène et le commercialiser localement et globalement.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- [1] Shankara, J., 2005. Recombinant glutathione –S- transterase a major allergen form alternaria clinical use allergy patients. *Molecular Immonology* .43 (12) : 1927-1932.
- [2] LATIGUI A., 1984.Effets des différents niveaux de fertilisation potassique sur la fructification de la tomate cultivée en hiver sous serre non chauffée. Thèse Magister. INA ElHarrach
- [3] NAIKA S., DE JEUD J.V.L., DE JEFFAU M., HILMI M. et VANDAM B., 2005. La culture de tomate, production, transformation et commercialisation. Ed. Wageningen, PaysBas. 105p.
- [4] Dore, Varoquaux, coordinateurs. (2006). Histoire et amélioration de 50 plantes cultivées (INRA, coll., p. 691)
- [5] Hourmant, Annick, et al. "Effect of bentazon on growth and physiological responses of marine diatom: *Chaetoceros gracilis*." *Toxicology mechanisms and methods* 19.2 (2009): 109-115.
- [6] « SUNYATA-RAPPORT TECHNIQUE » info@FoodForTruth.com
- [7] Batistella, C. B., et al. "Molecular distillation process for recovering biodiesel and carotenoids from palm oil." *Biotechnology for Fuels and Chemicals*. Humana Press, Totowa, NJ, 2002. 1149-1159.
- [8] Rodriguez-Amaya, Delia B. "A guide to carotenoid analysis in foods." (2001).
- [9] Britton, G., S. Liaaen-Jensen, et al. (2008 b). Special molecules, special properties. Carotenoids. Volume 4: natural functions. G. Britton, S. Liaaen-Jensen, H. Pfander, W. G. Siems and Synnove. Basel Switzerland, Birkhauser Verlag AG: 1-6.
- [10] Telfer, A., A. Pascal, et al. (2008). Carotenoids in photosynthesis. Carotenoids. Volume 4: natural functions. G. Britton, S. Liaaen-Jensen, H. Pfander, W. G. Siems and Synnove. Basel Switzerland, Birkhauser Verlag AG: 265-308.
- [11] Britton, G. (2008 a). Functions of intact carotenoids. Carotenoids. Volume 4: natural functions. G. Britton, S. Liaaen-Jensen, H. Pfander, W. G. Siems and Synnove. Basel Switzerland, Birkhauser Verlag AG: 189-212.
- [12] Britton, G. (2008 a). Functions of intact carotenoids. Carotenoids. Volume 4: natural functions. G. Britton, S. Liaaen-Jensen, H. Pfander, W. G. Siems and Synnove. Basel Switzerland, Birkhauser Verlag AG: 189-212.

Références bibliographique

- [13] Paiva, S. A. and R. M. Russell (1999). "Beta-carotene and other carotenoids as antioxidants." *Journal of the American college of Nutrition* 18(5): 426-33.
- [14] Ziegler, Regina G., et al. "Importance of α -carotene, β -carotene, and other phytochemicals in the etiology of lung cancer." *JNCI: Journal of the National Cancer Institute* 88.9 (1996): 612-615..
- [15] Le Marchand, LoIc, et al. "Intake of specific carotenoids and lung cancer risk." *Cancer Epidemiology and Prevention Biomarkers* 2.3 (1993): 183-187 [16] -Allard JP, Aghdassi E, Chau J, Salit I, Walmsley S. Oxidative stress and plasma antioxidant micronutrients in humans with HIV infection.
- [16] Lindeberg S, Vessby B. Fatty acid composition of cholesterol esters and serum tocopherols in melanesians apparently free from cardiovascular disease
- [17] Woodall AA, Britton G, Jackson MJ. Carotenoids and protection of phospholipids
In solution or in liposome against oxidation by peroxy radicals: relationship between carotenoid structure and protective ability.
- [18] Jha P, Flather, Lonn E, Farkouk M, Yusuf S. The oxidant vitamins and cardiovascular disease.
- [19] Gaziano JM, Hennekens CH. Antioxidant vitamins in the prevention of coronary artery disease.
- [20] Thurnham DI. Carotenoids: functions and fallacies.
- [21] Tavani A, Negri E, Larecchia C. Food and nutrient intake in risk of cataract
- [22] Mathews-Roth MM. Beta-carotene therapy for erythropoietic protoporphyria and other photosensitivity disease.
- [23] Golnick HPM, Hopfenmuller W, Hemmes C. Systemic beta-carotene plus tropical UV-sunscreen are an optimal protection against harmful effects of natural UV-sunlight: results of the Berlin-Eilath Study.
- [24] Comstock GW, Burke AE, Hoffman SC. Serum concentrations of alpha-tocopherol, beta-carotene and retinol preceding the diagnosis of rheumatoid arthritis and systemic lupus erythematosus.
- [25] Zito, Francesca, et al. "Expression of chloroplastic and cytosolic glutamine synthetase in barley leaves after cold-sensitive blocking of β -carotene synthesis by amitrole or mutation." *Physiologia Plantarum* 94.4 (1995): 535-544.

Références bibliographique

- [27] Cardenas-Toro, Fiorella P., et al. "Pressurized liquid extraction and low-pressure solvent extraction of carotenoids from pressed palm fiber: experimental and economical evaluation." *Food and Bioproducts Processing* 94 (2015): 90-100.
- [29] De Castro, MD Luque, and Feliciano Priego-Capote. "Soxhlet extraction: Past and present panacea." *Journal of chromatography A* 1217.16 (2010): 2383-2389.
- [28] Mezzomo, Natália, et al. "Pink shrimp (*P. brasiliensis* and *P. paulensis*) residue: Influence of extraction method on carotenoid concentration." *Talanta* 85.3 (2011): 1383-1391.
- [29] M Prado, Juliana, Priscilla C Veggi, and Angela A. Meireles. "Extraction methods for obtaining carotenoids from vegetables-review." *Current Analytical Chemistry* 10.1 (2014): 29-66.
- [30] Strati, I. F., and V. Oreopoulou. "Recovery of carotenoids from tomato processing by-products—a review." *Food research international* 65 (2014): 311-321.
- [31] Strati, Irini F., and Vassiliki Oreopoulou. "Process optimisation for recovery of carotenoids from tomato waste." *Food Chemistry* 129.3 (2011): 747-752.
- [32] Plaza, Merichel, et al. "Screening for bioactive compounds from algae." *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis* 51.2 (2010): 450-455..
- [33] Richter, Bruce E., et al. "Accelerated solvent extraction: a technique for sample preparation." *Analytical chemistry* 68.6 (1996): 1033-1039.
- [34] Mendiola, José A., et al. "Use of compressed fluids for sample preparation: Food applications." *Journal of Chromatography A* 1152.1-2 (2007): 234-246.
- [35] Mendiola, José A., et al. "Use of compressed fluids for sample preparation: Food applications." *Journal of Chromatography A* 1152.1-2 (2007): 234-246.
- [36] Turner, Charlotta. "Overview of modern extraction techniques for food and agricultural samples." (2006): 3-19.
- [37] Mustafa, Arwa, and Charlotta Turner. "Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review." *Analytica chimica acta* 703.1 (2011): 8-18.
- [38] Mendiola, José A., et al. "Use of compressed fluids for sample preparation: Food applications." *Journal of Chromatography A* 1152.1-2 (2007): 234-246.

Références bibliographique

- [39] Mustafa, Arwa, and Charlotta Turner. "Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review." *Analytica chimica acta* 703.1 (2011): 8-18.
- [40] Herrero M., Mendiola J.A., Plaza M., Ibanez E. Screening for bioactive compounds from algae. Chapitre 35. J.W.Lee (ed.) *Advanced Biofuels and Bioproducts*. (2013).
- [41] Mustafa, Arwa, and Charlotta Turner. "Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review." *Analytica chimica acta* 703.1 (2011): 8-18.
- [42] Giergielewicz-Możajska, Hanna, Łukasz Dąbrowski, and Jacek Namieśnik. "Accelerated solvent extraction (ASE) in the analysis of environmental solid samples—some aspects of theory and practice." *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 31.3 (2001): 149-165.
- [43] Mezzomo, Natália, et al. "Pink shrimp (*P. brasiliensis* and *P. paulensis*) residue: Supercritical fluid extraction of carotenoid fraction." *The Journal of Supercritical Fluids* 74 (2013): 22-33.
- [44] Mattea, Facundo, Ángel Martín, and María José Cocero. "Carotenoid processing with supercritical fluids." *Journal of Food Engineering* 93.3 (2009): 255-265.
- [45] Mendes, Rui L., et al. "Supercritical CO₂ extraction of carotenoids and other lipids from *Chlorella vulgaris*." *Food chemistry* 53.1 (1995): 99-103.
- [46] Sovová, Helena, Roumiana P. Stateva, and Anatolii A. Galushko. "Solubility of β -carotene in supercritical CO₂ and the effect of entrainers." *The Journal of Supercritical Fluids* 21.3 (2001): 195-203.
- [47] Lau, Harrison Lik Nang, et al. "Selective extraction of palm carotene and vitamin E from fresh palm-pressed mesocarp fiber (*Elaeis guineensis*) using supercritical CO₂." *Journal of Food Engineering* 84.2 (2008): 289-296.
- [48] Subra P., Castellani S., Jestin P., Aoufi A. Extraction of β -carotene with supercritical fluids experiments and modelling. *Journal of Supercritical Fluids*. (1998). 12. 261-269.
- [49] Mendes, Rui L., et al. "Solubility of β -carotene in supercritical carbon dioxide and ethane." *The Journal of supercritical fluids* 16.2 (1999): 99-106.
- [50] Saldana M.D.A., Temelli F., Guigard S.E., Tomberli B., Gray C.G. Apparent solubility of lycopene and β -carotene in supercritical CO₂, CO₂ + ethanol and CO₂ + canola oil using dynamic extraction of tomatoes. *Journal of Food Engineering*. (2010). 99. 1-8.

Références bibliographique

- [51] Saldana M.D.A., Sun L., Guigard S.E., Temelli F. Comparaison of the solubility of β -carotene in supercritical CO₂ based on a binary and a multicomponent complex system. *Journal of Supercritical Fluids*. (2006). 37. 342-349.
- [52] Nobre, Beatriz P., et al. "Supercritical CO₂ extraction of trans-lycopene from Portuguese tomato industrial waste." *Food Chemistry* 116.3 (2009): 680-685.
- [53] Genival Filho, L., et al. "Supercritical CO₂ extraction of carotenoids from pitanga fruits (*Eugenia uniflora* L.)." *The Journal of Supercritical Fluids* 46.1 (2008): 33-39.
- [54] Şanal, İ. S., et al. "Recycling of apricot pomace by supercritical CO₂ extraction." *The Journal of supercritical fluids* 32.1-3 (2004): 221-230.
- [55] Pereira, Camila G., and M. Angela A. Meireles. "Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: fundamentals, applications and economic perspectives." *Food and Bioprocess Technology* 3.3 (2010): 340-372.
- [56] Genival Filho, L., et al. "Supercritical CO₂ extraction of carotenoids from pitanga fruits (*Eugenia uniflora* L.)." *The Journal of Supercritical Fluids* 46.1 (2008): 33-39.
- [57] Zhao, Liyan, et al. "Optimization of microwave-assisted extraction of astaxanthin from *Haematococcus pluvialis* by response surface methodology and antioxidant activities of the extracts." *Separation Science and Technology* 44.1 (2009): 243-262.
- [58] Hiranvarachat, Bhudsawan, and Sakamon Devahastin. "Enhancement of microwave-assisted extraction via intermittent radiation: Extraction of carotenoids from carrot peels." *Journal of Food Engineering* 126 (2014): 17-26.
- [59] Hiranvarachat, Bhudsawan, et al. "Structural modification by different pretreatment methods to enhance microwave-assisted extraction of β -carotene from carrots." *Journal of Food Engineering* 115.2 (2013): 190-197.
- [60] Mezzomo, Natália, et al. "Pink shrimp (*P. brasiliensis* and *P. paulensis*) residue: Influence of extraction method on carotenoid concentration." *Talanta* 85.3 (2011): 1383-1391.
- [61] Macías-Sánchez, M. D., et al. "Comparison of supercritical fluid and ultrasound-assisted extraction of carotenoids and chlorophyll a from *Dunaliella salina*." *Talanta* 77.3 (2009): 948-952.
- [62] Herrero M., Mendiola J.A., Plaza M., Ibanez E. Screening for bioactive compounds from algae. Chapitre 35. J.W.Lee (ed.) *Advanced Biofuels and Bioproducts*. (2013).

Références bibliographique

- [63] Qingzhou Wentai Packing Machinery CO., Ltd disponible sur le site https://zzlance.en.alibaba.com/company_profile.html?spm=a2700.details.90030.1.2ce13defUKVXBI
- [64] Yangzhou Lianhe Chemical Machinery Co., Ltd disponible sur le site:
<http://www.lianhemachinery.com/>
- [65] Disponible sur le site https://fr.made-in-china.com/co_kedayq/product_10-50L-Lab-Industrial-Vacuum-Filtration-Filter_rrhnyosgg.html
- [66] Esska.uk disponible sur le site <https://www.esska-tech.co.uk/shop/Solvent-recovery-plant-K60-EX--k60-4340>
- [67] Disponible sie la société de LG
- [68] HARDEMAN https://www.hardeman-distribution.com/pompe-vide-frigoriste-etages-42-litres-minute-ve215n-xml-1140_1153_1544-8061.html
- [69] BALANCE Disponible sur le site <https://www.balance-professionnelle.fr/balances-compactes/3252-balance-compacte-adam-core.html>