

# Expérience # 5

## La réduction et l'oxydation des alcènes que l'on retrouve dans la margarine

### 1. But

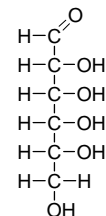
Le but de l'expérience consiste à étudier quelques réactions et propriétés des alcènes que l'on retrouve souvent dans la margarine. L'expérience permettra aussi de s'initier aux composés des classes biochimiques sans toutefois entrer dans la caractérisation spécifique de ces derniers.

### 2. Théorie

Les composés biochimiques que l'on retrouve dans la margarine se regroupent en trois classes :

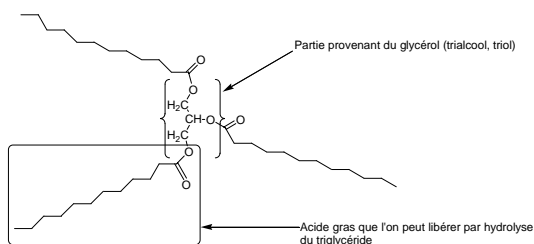
1. Les glucides ou carbohydrates (oses, sucres)

- Caractérisés par la formule générale  $C_nH_{2n}O_n$



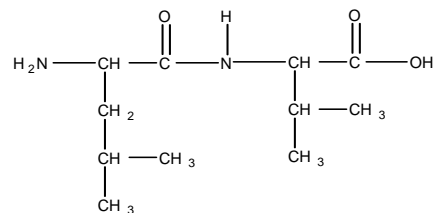
2. Les lipides (les matières grasses, glycérides)

- Formés entre des esters d'acides gras à longue chaîne hydrocarbonée et des alcools tels le glycérol



3. Les protides (acides aminés, protéines et peptides)

- L'acide aminé contient la fonction amine ainsi que la fonction acide carboxylique dans la même molécule.
- La protéine est une association de plus de 50 unités d'acides aminés par une liaison peptidique formée entre la partie amine d'un acide aminé et la partie acide d'un autre acide aminé. On ajoute donc la fonction amide à la molécule.



## 2.1 Les glucides

Les glucides répondent à la formule générale  $C_nH_{2n}O_n$ . On les nomme aussi carbohydrates car on peut les reconnaître en réorganisant la formule selon  $C_n(H_2O)_n$  d'où le terme hydrate de carbone. Ils se sous-divisent en trois classes : Oses (monosaccharides ou sucres simples, comptent entre 3 et 9 carbones), oligosaccharides (assemblage de 2 à 10 oses par une liaison glycosidique entre le carbone anomère d'un ose et un groupement hydroxyl d'un autre), polysaccharides (assemblage de plus de 10 oses, amidon...).

Si le composé contient la fonction aldéhyde, on le nommera un aldose tandis que s'il contient la fonction cétone, ce sera un cétose. Le nombre de carbones de la chaîne devient alors un préfixe multiplicatif tel : aldohexose (le glucose est un exemple), cétohexose (le fructose est un exemple)...

## 2.2 Les lipides

Les lipides sont des matières grasses qui sont insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques courants. On peut ainsi les extraire avec des solvants tels : l'éther et le cyclohexane...

Pour notre corps, ils constituent un élément structural important des membranes cellulaires, ils fournissent un grand apport énergétique (immédiat et en réserve ☺), ils se retrouvent dans les tissus nerveux ainsi qu'autour de plusieurs organes.

On peut classer les lipides en trois classes : lipides simples (esters d'acides gras avec un alcool tel le glycérol, le stérol ou un alcool à longue chaîne hydrocarbonée), lipides complexes et composés liposolubles. Le point commun est l'acide gras qui est saturé ou insaturé. Les principaux acides gras sont représentés au tableau # 1 .

Les acides gras insaturés sont des alcènes qui peuvent être cis ou trans (Z ou E). La forme cis est la forme prédominante. On peut noter que les insaturations ont pour effet d'abaisser le point de fusion de l'acide correspondant. Il est possible d'hydrogéner complètement ou partiellement ces huiles par le biais d'une réaction radicalaire en utilisant l'hydrogène et un catalyseur.

Le catalyseur de Raney est un catalyseur fréquemment utilisé pour effectuer l'hydrogénation catalytique des huiles. C'est un alliage de nickel qui est activé pour contenir une grande quantité d'hydrogène moléculaire adsorbé. Lors de la réaction, ces molécules sont libérées et favorisent l'hydrogénation des liaisons doubles de l'huile. Ce catalyseur est hautement inflammable en raison de l'hydrogène qu'il contient. Il s'enflamme spontanément à l'air (oxygène) et doit être conservé dans un solvant (eau, solution alcaline).

**Tableau # 1 Identification des acides gras usuels retrouvés dans les matières grasses**

NOM de l'acide	Nombre de Carbones	Nombre de liaisons doubles
Caprique	10	0
Laurique	12	0
Myristique	14	0
Palmitique	16	0
Palmitoléique	16	1 (position 9)
Stéarique	18	0
Oléique	18	1 (position 9)
Linoléique	18	2 (positions 9, 12)
Linoléinique	18	3 (positions 9, 12, 15)
Arachidique	20	0

Les gras saturés sont plus difficiles à métaboliser par l'organisme. Il est donc souhaitable de consommer des gras insaturés. Cependant, les gras insaturés trans présentent les mêmes défauts que les gras saturés. Il faut donc augmenter la consommation de l'isomère cis. Par chance, la forme cis est largement prédominante. La forme trans apparaîtra souvent lors de l'hydrogénation catalytique de l'huile.

L'une des propriétés intéressante des lipides est le pouvoir de former des émulsions (pouvoir émulsifiant). Une émulsion consiste en un mélange hétérogène de particules de soluté en suspension dans le solvant (mélange colloïdal). Ce pouvoir est possible car la partie polaire de la molécule (-COOH) tend à être soluble dans l'eau tandis que la partie lipophile (la chaîne hydrocarbonée) ne l'est pas. Dans le cas d'une margarine, le solvant est l'huile et le soluté est l'eau.

La margarine consiste en une émulsion d'eau dans une huile. Afin de favoriser le mélange, un mélange émulsifiant d'un monoglycéride (monoester d'un acide gras comportant deux fonctions alcool libres ie fig 1a) et de lécithine (lipide complexe fig 1b) est ajouté.



**a)** **b)**  
Figure # 1 Mono glycéride (a) et lécithine (b)

La présence d'insaturations peut être déterminée grâce aux tests d'addition du brome ou d'oxydation au permanganate de potassium.

### 2.3 Les protéines et acides aminés (protides)

Les protéines consistent en une association de plusieurs unités d'acides aminés par le biais de liaisons peptidiques entre la fonction amine d'un acide aminé et la fonction acide d'un autre. La masse molaire des protéines est très élevée... On parle de masses souvent supérieures à 40000 g/mole.

#### *Remerciements*

*Je tiens à remercier Mme Julie Cormier de Margarine Thibeault de Trois-Rivières pour le support apporté à la réalisation de cette expérience sur la fabrication de la margarine.*

## 3. Mode opératoire

Note : Nous travaillons toujours sous la hotte.

### 3.1 L'hydrogénation catalytique (réduction) d'un alcène

1. Effectuez sous une hotte le montage illustré à la figure #2. Notez que le bouchon de liège peut être substitué par un ballon gonflable (qui se gonflera avec l'hydrogène généré)



FIGURE 2 Appareil pour effectuer l'hydrogénation catalytique d'un alcène

2. Ajoutez exactement environ 2 g d'acide oléique dans votre ballon de 10 mL. Ajoutez ensuite environ 2 mL de méthanol et un très petit barreau magnétique (~ 5 mm).
3. Prélevez une pointe de spatule du catalyseur de Raney dans un bécher de 10 mL. Laissez le solide se déposer et décantez une partie de l'eau qui le recouvre. Rincez le solide avec une portion de méthanol que vous décanterez à nouveau. Transférez le catalyseur dans votre ballon de 10 mL (notez que vous pouvez utiliser le 2 mL que l'on doit ajouter à l'étape précédente). Le catalyseur doit-être exempt d'eau.
  - ***LE CATALYSEUR DE RANEY NE DOIT JAMAIS SÉCHER CAR IL EST TRÈS INFLAMMABLE ET PRENDRA FEU. C'EST DAILLEURS LA RAISON POUR LAQUELLE IL EST CONSERVÉ DANS L'EAU.***
  - ***LAVEZ IMMÉDIATEMENT VOTRE SPATULE ET VOTRE BÉCHER AVEC BEAUCOUP D'EAU.***
  - ***MOUILLEZ TOUT PAPIER QUI A PU ENTRER EN CONTACT AVEC LE CATALYSEUR ET JETEZ DANS LE CONTENANT PRÉVU À CET EFFET.***
4. Installez le ballon sur votre montage et commencez l'agitation. Chauffez doucement et commencez l'addition des retailles de zinc (peu à la fois) dans l'erenmeyer contenant l'acide chlorhydrique 6M (environ 40 mL). Refermez l'erenmeyer et le bullage d'hydrogène devrait apparaître dans votre ballon de 10 mL.
5. Maintenez le bullage d'hydrogène et le chauffage pendant 60 minutes. Notez qu'il faut ajouter du zinc et de l'acide de temps à autre. **Avant de procéder, pensez à l'effet d'un changement de la pression dans le système.**
6. Filtrez par gravité le contenu du ballon dans un petit bécher (10 ou 25 mL) propre, sec et pesé. Vous pouvez fabriquer et utiliser une pipette de filtration avec une pipette pasteur et de la laine de verre. Récupérez le barreau magnétique et disposez du surplus de catalyseur de Raney dans un contenant prévu à cet effet. Faites dissoudre le papier filtre utilisé dans une solution d'acide nitrique concentrée. **ATTENTION DE NE PAS RÉPANDRE LE CATALYSEUR.**
7. Évaporez lentement le solvant sur une plaque chauffante, laissez refroidir et pesez le tout. Déterminez le point de fusion de la graisse formée à l'aide d'un appareil **Fisher-Johns**.
8. Observez les caractéristiques de votre huile hydrogénée et essayez de prévoir l'effet sur une margarine qui serait faite à partir de ce corps gras (justifiez). Notez que les gras hydrogénés ne devraient plus être trouvés dans les produits commerciaux.
9. Effectuez tout autre test de caractérisation requis.

### 3.2 La préparation de la margarine

1. Préparez environ 30,0 g d'un mélange huile de soya (20-26g) et de saindoux (4-10g) dans un erlenmeyer à joint rodé d'une capacité variant entre 125 et 250 mL et ajoutez 0,7-0,8g de lécithine seule ou d'un mélange avec un monoglycéride. Chauffez et mélangez cette phase grasse (lipides). Notez qu'il est possible de remplacer

l'erenmeyer par un contenant de plastique muni d'un bouchon lorsque le mélange est homogène. On aura alors pu commencer dans un bécher ☺.

2. Prélevez 6,3 g d'eau dans un bécher de 25 mL et ajoutez 0,38 g de lait écrémé en poudre (source de protéines). Ajoutez enfin 0,76 g de NaCl et homogénéisez le mélange (phase aqueuse).
3. Incorporez la phase aqueuse dans la phase grasse lentement en agitant constamment. Insérez le bouchon rodé (ou le couvercle) et agitez vigoureusement afin de former une émulsion. Continuez l'agitation dans un bain d'eau glacée afin d'amorcer la cristallisation du mélange (margarine). Si nécessaire, laissez reposer dans un congélateur.
4. Récupérez votre margarine dans un contenant et compactez doucement pour obtenir une consistance régulière (évidemment, évitez de la consommer ☺).
5. Effectuez les tests de caractérisation nécessaires.

### 3.3 Caractérisation des alcènes

#### 3.3.1 La présence d'insaturations

**Note :** Vous devez appliquer ces tests à votre margarine, à l'acide oléique ainsi qu'à quelques autres composés afin de prouver la présence ou non de liaisons multiples. Il faut être prudent dans l'interprétation des résultats car d'autres fonctions peuvent être oxydées.

##### - Test d'addition du brome

1. Ajoutez 1 mL d'huile dans une éprouvette propre (diluez le solide dans un solvant approprié si nécessaire).
2. Ajoutez quelques gouttes d'eau de brome ( $\text{Br}_2$  (aq) **Attention, très corrosif, à n'utiliser que sous la hotte**), agitez vigoureusement et observez. La disparition de la couleur jaune-orange (du brome) confirme la présence d'insaturation(s).

##### - Test d'oxydation au permanganate de potassium

1. Ajoutez 1 mL d'huile dans une éprouvette propre (diluez le solide dans un solvant approprié si nécessaire).
2. Ajoutez quelques gouttes de  $\text{KMnO}_4$  (aq) à l'éprouvette et agitez fortement. La disparition de la teinte violacée et l'apparition d'un précipité brun de  $\text{MnO}_2$  confirme la présence d'insaturation(s).

### 3.4 L'oxydation forte d'un alcène (détermination de la position de la liaison double)

1. Pesez environ 13 g de glace dans un erlenmeyer de 300 mL.
2. En travaillant toujours sous la hotte, ajoutez prudemment (lentement et en agitant) 15 mL d'acide sulfurique concentré. Laissez refroidir.
3. Ajoutez environ 9 g de dichromate de potassium dans une fiole conique de 125mL. Versez 45 à 50 mL d'une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  25% v/v. Dissoudre prudemment.

4. Fixez un support à ampoule sur un pied métallique. Ajoutez une plaque chauffante et agitatrice sur le pied. Insérez un barreau magnétique à l'erenmeyer de 300 mL et disposez le tout sur la plaque.
5. Ajoutez exactement environ 4 à 6 g d'acide oléique à l'erenmeyer (attention à la balance) et commencez une agitation vigoureuse (sous la hotte).
6. Transférez la solution acide de dichromate de potassium dans l'ampoule à décanter et posez le tout sur le support au dessus de la fiole conique de 300 mL qui contient le substrat.
7. Ajoutez la solution de dichromate goutte à goutte de façon à transférer le contenu de l'ampoule en environ 20 à 30 minutes. **La solution contenant le substrat ne devrait jamais dépasser une température de 50 à 70°C pendant l'ajout.**
8. Poursuivez l'agitation et maintenez la température si nécessaire pendant environ 15 minutes afin de compléter la réaction d'oxydation.
9. Divisez PRUDEMMENT le mélange réactionnel chaud en trois portions de volume semblables (notez). Chacune des portions sera purifiée séparément.
10. Séparez (purifiez) les produits par la méthode de votre choix (projet). Les composés que l'on prévoit retrouver dans le mélange sont : l'acide azélaïque (acide nonanedioïque), l'acide pélargonique (acide nonanoïque), l'acide oléique résiduel, l'ion dichromate résiduel, l'ion chrome (III).
11. Caractérissez les acides obtenus (test insaturation, Té<sub>b</sub>, Tf, indice de réfraction et si le temps le permet, préparez un dérivé)

#### **4. Cahier de laboratoire**

1. Titre de l'expérience
2. But
3. Théorie
  - Trouvez les formules chimiques et quelques caractéristiques (ie, Tf, Té<sub>b</sub>, solubilités dans..., risques, incompatibilités) de l'acide oléique, de l'acide stéarique, de l'acide pélargonique, de l'acide azélaïque, de l'acide chromique, de l'acide sulfurique concentré.
4. Résumé des manipulations sous la forme d'un organigramme
5. Données et observations

## **5. Rapport de laboratoire**

### 1. Analyse des résultats (85 %)

- Résumez et expliquez les résultats de l'hydrogénation catalytique de l'acide oléique (conditions expérimentales, observations, rendement, pureté, contaminants, équation chimique, effet sur son utilisation dans la fabrication de la margarine, ...)
- Résumez la fabrication de votre margarine (conditions expérimentales et observations. Expliquez et commentez. Améliorations?)
- Traitez un à un chacun des tests effectués. Dans chaque cas,
  - nommez le test et indiquez si possible l'équation chimique de la réaction (pour un seul des composés étudiés),
  - résumez vos observations pour chaque composé ou mélange étudié,
  - dites ce que le test vous a indiqué,
  - comparez avec vos prévisions (le test est-il concluant? Le résultat est-il normal?),
  - suggérez des améliorations possibles ou des points importants à surveiller lors de la réalisation du test.
- Résumez et expliquez les résultats et observations de l'oxydation forte de l'acide oléique (équation chimique, conditions expérimentales, observations, rendement, pureté, contaminants)
- Résumez vos essais (conditions et observations) et les résultats obtenus pour la purification de l'acide azélaïque et de l'acide pélargonique. Interprétez, expliquez la méthode et suggérez les modifications appropriées.
- Résumez et interprétez les tests de caractérisation des acides obtenus par l'oxydation forte.

### 2. Conclusion (15 %)

- Expliquez pourquoi l'hydrogénation catalytique des alcènes tend à disparaître de l'industrie alimentaire.
- Suggérez des usages courants pour chaque produit formé lors de la réduction et de l'oxydation de l'acide oléique.
- Suggérez et expliquez un autre moyen d'oxyder l'acide oléique sans avoir à gérer la contamination par le chrome.
- Le résultat de l'oxydation peut dégager une odeur particulière qui ne provient pas des produits que nous avons prévus (identifiés précédemment). Quels pourraient être ces contaminants et pourquoi les retrouve-t-on?