

# Expérience # 3

## L'hydrogénation catalytique d'une huile et la fabrication de la margarine

### 1. But

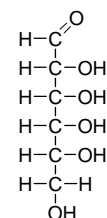
Le but de l'expérience consiste à étudier quelques réactions et propriétés des lipides par l'hydrogénation, la fabrication de la margarine et l'analyse qualitative.

### 2. Théorie

Les composés biochimiques se regroupent en quatre classes :

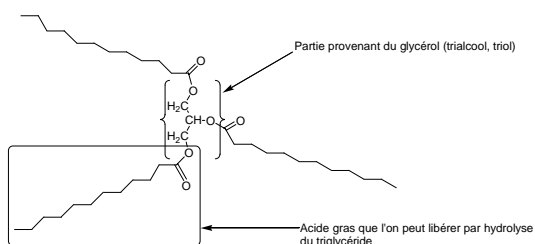
1. Les glucides ou carbohydrates (oses, sucres)

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



2. Les lipides (les matières grasses, glycérides)

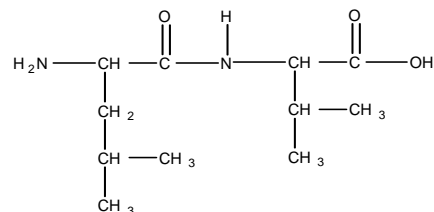
- Formés entre des esters d'acides gras à longue chaîne hydrocarbonée et des alcools tels le glycérol



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

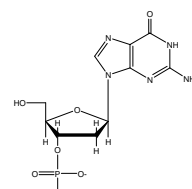
- L'acide aminé contient la fonction amine ainsi que la fonction acide carboxylique dans la même molécule.

- 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.



4. Les acides nucléiques (ADN et ARN)

- Ce sont des enchaînements de nucléotides formés d'acide phosphorique, d'un glucide cyclique et d'une base hétérocyclique azotée. Ils contiennent l'information génétique nécessaire au fonctionnement de la cellule.



## 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)...

La présence de glucides est observée grâce au test de Molisch. Il est possible de distinguer entre un aldose et un cétose grâce aux tests de Seliwanoff, Tollens et Benedict. Le test de Benedict quant à lui permet de déterminer la présence d'un sucre réducteur, c'est-à-dire d'un sucre pour lequel le groupement carbonyle est libre ou potentiellement libre (forme cyclique du sucre).

## 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).

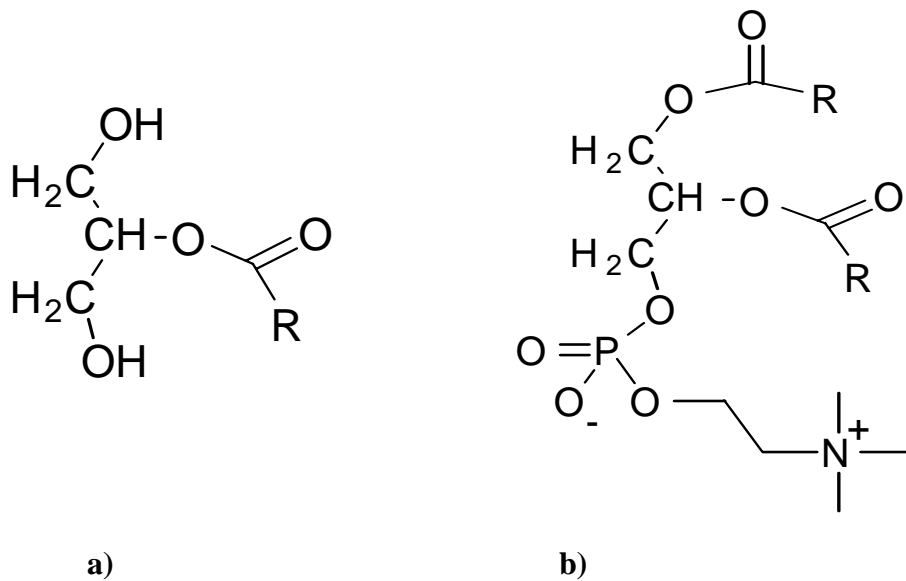
**Tableau # 1 Identification des acides gras usuels retrouvés dans les matières grasses**

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.



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

Les tests qui permettent de détecter les lipides sont : Le test de la tache et le test de l'acroléine (composé qui dégage une odeur caractéristique). La présence d'insaturations peut être déterminée grâce aux tests d'addition du brome ou d'oxydation au permanganate de potassium.

Des tests dérivés peuvent être effectués sur les huiles et graisses afin de caractériser le taux d'insaturation d'un composé. L'indice d'iode consiste à effectuer une réaction d'addition de l'iode à une ou plusieurs liaisons doubles. La méthode de Wij consiste à ajouter une quantité déterminée d'iode à une masse d'huile donnée et de déterminer la quantité d'iode résiduelle après la réaction avec la(les) liaison(s) double(s) par titrage de l'iode résiduel avec l'ion thiosulfate ( $R$ =thiosulfate requis pour iode résiduel). La quantité d'iode disponible pour la réaction sera déterminée par le titrage d'un blanc ( $B$ =thiosulfate requis pour iode total disponible). La quantité d'iode qui aura été consommée sera alors  $(B-R)$ .  $B$  devrait idéalement être deux fois plus élevé que  $R$  pour que le titrage soit considéré fiable. Lorsque ce n'est pas le cas, on ajuste la masse d'huile en conséquence. L'indice d'iode exprimé en  $\text{g I}_2 / 100 \text{g}$  se calcule à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{indice d'iode} = \frac{(B - R) \times 1,269}{\text{masse de l'échantillon}} \quad \text{éq. \#1}$$

### 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.

Les os et les dents sont composés d'une structure résistante et flexible composée d'un assemblage de protéines, le collagène, et d'une structure solide mais cassante qui contient surtout du phosphate de calcium ainsi que des composés du magnésium et du fluor.

Le collagène peut être extrait de cette matrice en traitant l'os ou la dent dans une solution acide. Cette solution a pour effet de dissoudre la matrice inorganique laissant ainsi intacte la partie de collagène qui est plus souple.

Les tests de caractérisation des protéines sont : La réaction Biuret pour indiquer la présence d'une protéine ainsi que plusieurs tests spécifiques. Comme les protéines sont des ensembles d'acides aminés, il est possible de les caractériser par des tests caractéristiques de parties des acides aminés..

- **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 : Tous les tests doivent être effectués sous une hotte.

#### **3.1 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'erlenmeyer 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 ☺).

#### **3.1.1 L'hydrogénation catalytique d'une huile**

1. Effectuez sous une hotte le montage illustré à la figure #2.



FIGURE 2 Appareil pour effectuer l'hydrogénation catalytique d'une huile

- *Notez que vous pouvez remplacer le bouchon du dessus du réfrigérant par un petit ballon de caoutchouc. Il est aussi possible d'ajouter une trappe pour les vapeurs d'eau et de HCl qui pourraient être entraînées par l'hydrogène. Cette trappe peut contenir des pastilles de NaOH ou simplement un agent asséchant.*
  - *Il est important que la pointe de la pipette Pasteur soit immergée dans l'huile que l'on veut hydrogéner.*
  - *Assurez-vous d'enlever la surpression du montage (ballon) avant d'ouvrir l'erlenmeyer de génération de l'hydrogène pour ajouter le zinc ou l'acide.*
2. Ajoutez exactement environ 3-4 g d'acide oléique dans votre ballon de 10 mL. Ajoutez ensuite environ 2 mL de méthanol et un 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 DE RANEY DE 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'erlenmeyer contenant l'acide chlorhydrique 6M. Refermez l'erlenmeyer 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.
  6. Filtrez par gravité le contenu du ballon dans un petit bécher (10 ou 25 mL) propre, sec et pesé. 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 ou disposez des résidus de façon à s'assurer de ne pas déclencher un incendie.
 

***ATTENTION DE NE PAS RÉPANDRE LE CATALYSEUR.***
  7. Évaporez doucement 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. Si le produit n'est pas solide (faible rendement d'hydrogénation), déterminez le point de solidification dans un bain de glace.
  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)

### 3.1.2 Détermination de l'indice d'iode (méthode de Wij)

**Note :** Vous devrez appliquer cette méthode à l'huile utilisée pour l'hydrogénation catalytique et à l'huile hydrogénée.

1. Préparez la solution de Wij en suivant la procédure suivante :
  - a) Solubilisez 8g de trichlorure d'iode dans 200 mL d'acide acétique glacial.
  - b) Solubilisez 9g d'iode dans 300 mL de dichlorométhane.
  - c) Mélangez les deux solutions et complétez à 1L avec de l'acide acétique glacial.
2. Pesez exactement environ \_\_\_\_\_ d'huile connue dans un erlenmeyer à joint rodé de 250 mL. (cette quantité sera d'environ 0,6g pour un gras animal saturé et 0,2g pour une huile végétale riche en insaturés). Ajoutez 20,00 mL de la solution de Wij. Insérez le bouchon et laissez reposer pendant 30 minutes dans votre armoire (à l'ombre ☺).
3. Ajoutez 15 mL d'une solution de KI 10%p/v et 100 mL d'eau distillée.
4. Titrez avec  $S_2O_3^{2-}$  exactement environ 0,1000M. Lorsque la solution devient jaune pâle, ajoutez l'amidon et complétez le titrage (le bleu foncé disparaîtra).
5. Titrez un blanc dans les mêmes conditions avec 10 mL de dichlorométhane.

### 3.1.3 Caractérisation des lipides

#### 3.1.3.1 Le test de la tache

1. Séparez une feuille de papier blanc (ou un papier filtre) en six sections numérotées de 1 à 6. Déposez une goutte de margarine en position 1, d'eau en position 2, d'huile végétale en position 3, d'eau savonneuse en position 4, d'acide acétique en position 5 et d'acide oléique en position 6. Laissez sécher.
2. Observez à la lumière. L'apparition d'une zone translucide indique la présence d'un lipide.
3. Chauffez légèrement à l'aide d'une plaque chauffante. Déposez le papier (zone imprégnée d'une substance étudiée) sur un bécher contenant de l'eau qui bout. Observez.

#### 3.1.3.2 Le test de l'acroléine

1. Ajoutez une pointe de spatule (1g) d'hydrogénosulfate de potassium dans 4 éprouvettes propres et sèches.
2. Dans la première, ajoutez 1-2 goutte(s) de glycérol (la goutte doit être en contact avec le réactif ☺).
3. Trempez un ruban de papier filtre dans la solution de Schiff et maintenez le ruban humecté à l'embouchure de l'éprouvette.
4. Chauffez **doucement** avec un brûleur sous une hotte. Agitez doucement et régulièrement le contenu pendant le chauffage. Arrêtez le chauffage lorsque le mélange commence à noircir et qu'une fumée commence à se dégager. S'il y a dégagement d'acroléine, la base de Schiff tournera. Vous pouvez alors sentir prudemment (portez la fumée à votre nez à l'aide de votre main) l'odeur de la fumée. Cette odeur indique la présence de glycérol qui est déshydraté pour former l'acroléine. ***L'acroléine est un produit très dangereux qui possède notamment des propriétés lacrymogènes et ....***

5. Effectuez le test avec votre margarine, avec une huile végétale, avec l'acide oléique et avec l'eau. Notez toutes vos observations.
6. Si l'acroléine pure est disponible, sentez-la prudemment (de la même manière que précédemment).

### **3.1.3.3 La présence d'insaturations**

**Note :** Vous devez appliquer ces tests à votre margarine, à différentes huiles et à l'acide oléique 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).

## **4. Cahier de laboratoire**

1. Titre de l'expérience
2. But
3. Théorie
  - Trouvez les formules chimiques et quelques caractéristiques de l'acroléine, de la base de Schiff et du glycérol.
  - Décrivez l'utilité de l'indice d'iode.
  - Écrivez la formule mathématique qui permet de trouver l'indice d'iode et expliquez-la à l'aide des équations chimiques appropriées (réaction d'addition de  $I_2$  et réaction de dosage de l'iode avec le  $S_2O_3^{2-}$ ).
4. Résumé des manipulations sous la forme d'un organigramme
5. Données et observations

## **5. Rapport de laboratoire**

1. Théorie (25 %)
  - Expliquez la formule mathématique qui permet de trouver l'indice d'iode à l'aide des équations chimiques appropriées (réaction d'addition de  $I_2$  et réaction de dosage de l'iode avec le  $S_2O_3^{2-}$ ).
  - Décrivez le mécanisme de la réaction d'addition de l'iode à un composé insaturé (huile).
  - Expliquez la détection de l'acroléine à l'aide de la base de schiff.
2. Analyse des résultats (75 %)
  - Résumez la fabrication de votre margarine (conditions expérimentales et observations).
  - Résumez et expliquez les données, observations et résultats de l'indice d'iode. Comparez avec la(les) valeur(s) prévue(s).
  - Résumez et expliquez les résultats de l'hydrogénation catalytique de votre huile (rendement (pf, indice iode), pureté, contaminants, type de réaction, effet sur son utilisation dans la fabrication de la margarine, ...). Suggérez au moins une modification PERTINENTE à la méthode.
  - 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.