

Analyse	ETSL	Métiers de la chimie 2MC App
TP 6	Détermination d'indices d'acide	Date :
Noms-Prénoms :		

En chimie, un acide gras est un acide carboxylique à chaîne aliphatique (chaîne ouverte). Il est retrouvé dans les graisses animales et végétales, les huiles ou les cires sous forme estérifiée. Les acides gras naturels possèdent une chaîne carbonée de 4 à 36 atomes de carbone, de nombre pair. En biochimie, les acides gras sont une catégorie des lipides qui comprend entre autres les acides gras et leurs dérivés (acides gras méthylés, hydroxylés, hydroperoxylés, etc.) et les eicosanoïdes. Dans l'industrie, les acides gras sont fabriqués par l'hydrolyse des liaisons ester de triglycérides.

C'est Eugène Chevreul, chimiste centenaire (1786-1889), qui décrit en 1813 le concept d'acide gras et le confirma avec la structure des savons, sels métalliques d'acides gras. En 1823, il publie ses « Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale » où il décrit pour la première fois de nombreux acides gras dont les acides butyrique, caproïque, stéarique et oléique.

On distingue les acides gras saturés ne comportant aucune double liaison carbone-carbone et les acides gras insaturés, comportant une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone. À côté des noms triviaux, généralement issus de l'origine de l'acide gras (butyrique du beurre, oléique de l'huile d'olive, stéarique de la stéarine, mélange de graisses animales, arachidique de l'huile d'arachide, etc.), il existe plusieurs nomenclatures à côté de la très officielle nomenclature de l'IUPAC.

Les acides gras sont des produits naturels et, s'ils sont insaturés, ne comportent que des doubles liaisons cis. Les acides gras présentant des doubles liaisons trans sont obtenus par hydrogénation partielle des produits naturels. La lipogenèse permet la synthèse d'acides gras saturés par condensation de molécules d'acétate comportant deux atomes de carbone.

LES INDICES

L'étude des corps gras utilise un certain nombre de grandeurs caractéristiques appelées **indices**. Les plus courants sont :

- **L'indice d'acide ou I_A**

Lorsque les corps gras deviennent rances, les triglycérides sont convertis en acides gras et en glycérol, ce qui provoque une augmentation de l'indice d'acide.

Quand il est déterminé sur un acide gras pur, il permet de connaître sa masse molaire (donc sa structure).

- **L'indice de saponification ou I_s**

Si le corps gras analysé est un triglycéride pur, l'indice de saponification permet de connaître sa masse molaire (donc sa composition moléculaire et éventuellement sa structure).

Analyse	ETSL	Métiers de la chimie 2MC App
TP 6	Détermination d'indices d'acide	Date :
Noms-Prénoms :		

Si le corps gras analysé contient un mélange de glycérides et d'acides gras libres, la mesure de l'indice de saponification ne permet pas de connaître directement sa masse molaire. Il faut d'abord déterminer l'indice d'acide et en déduire l'indice d'ester.

Cet indice est déterminé à chaud (contrairement à l'indice d'acide).

Le calcul d'un indice théorique de saponification n'est pas d'un très grand intérêt car, hormis en laboratoire avec des matières grasses pures de composition connue, l'expérience montre que dans la majorité des cas l'indice théorique calculé diffère de l'indice vrai mesuré.

- **L'indice d'ester ou I_E**

L'indice d'ester est égal à l'indice de saponification pour les glycérides purs. Il permet de déterminer la masse molaire (donc la structure) des glycérides.

Cet indice n'est pas mesuré, il est calculé : Indice d'ester = indice de saponification – indice d'acide.

- **L'indice d'iode ou I_I**

L'indice d'iode d'un acide gras saturé est nul. Si la masse molaire de l'acide gras (déterminée par son indice d'acide) et son indice d'iode sont connus, le nombre de doubles liaisons peut être déterminé.

Dans ce TP, on ne s'intéressera qu'à I_A

L'indice d'acide I_A

L'indice d'acide est la masse, compté en mg, de potasse, nécessaire pour neutraliser les acides libres contenus dans 1 g de substance.

Les corps gras (beurre, huile, ...) contiennent des acides libres dont le pourcentage augmente avec le temps. Une huile, pour être comestible, ne doit pas contenir plus de 1 % d'acides libres.

Principe

On titre les acides libres des corps gras à l'aide d'une solution de potasse alcoolique selon la réaction : $R-COOH + KOH \rightarrow R-COOK + H_2O$. L'indicateur coloré utilisé est la phénolphthaléine.

Le but de ce TP va être de déterminer la qualité d'une huile de Colza

MANIPULATION

- Détermination de la concentration de la potasse alcoolique.
- Détermination de l'indice d'acide de l'huile
- Déterminer si l'huile est neuve ou ancienne.

Analyse	ETSL	Métiers de la chimie 2MC App
TP 6	Détermination d'indices d'acide	Date :
Noms-Prénoms :		

Détermination de l'indice d'acide

Lire la norme pour pouvoir déterminer l'indice d'acide.

1)Étalonnage de la solution de potasse alcoolique (KOH). Précision 0.6%

Quelle est la concentration nécessaire pour déterminer l'indice d'acide ?

Quel étalon choisissez-vous pour étalonner le KOH ?

Quel indicateur coloré choisissez-vous pour étalonner le KOH ?

Quelle méthode choisissez-vous ? (Solution étalon ou pesées successives.)

Déterminez-le ou les masses nécessaires à l'étalonnage.

Déterminez les volumes équivalents :

Veq1 =mL

Veq2 =mL

Analyse	ETSL	Métiers de la chimie 2MC App
TP 6	Détermination d'indices d'acide	Date :
Noms-Prénoms :		

Les résultats sont-ils concordants ? ($S_r = 0,01 \text{ mol/L}$)

Déterminez la concentration de KOH

Quelle est la masse de prise d'essai d'huile nécessaire pour le dosage ?

Déterminez les volumes équivalents, pour le dosage d'acide dans l'huile n° 1 :

$V_{eq1} = \dots\dots\dots \text{mL}$

$V_{eq2} = \dots\dots\dots \text{mL}$

Les résultats sont-ils concordants ? ($S_r = 0,01$)

Analyse	ETSL	Métiers de la chimie 2MC App
TP 6	Détermination d'indices d'acide	Date :
Noms-Prénoms :		

Écrire littéralement la quantité de matière en KOH, en déduire alors l'expression de la masse de KOH. À partir de la définition de l'indice d'acidité, retrouver la formule donnée dans la norme :

Déterminez l'indice d'acide de l'huile n° 1.

Déterminez les volumes équivalents, pour le dosage d'acide dans l'huile n° 2 :

Veq1 =mL

Veq2 =mL

Les résultats sont-ils concordants ?

Déterminez l'indice d'acide de l'huile n° 2.

Analyse	ETSL	Métiers de la chimie 2MC App
TP 6	Détermination d'indices d'acide	Date :
Noms-Prénoms :		

Conclure en classant les deux huiles. Justifier.

Analyse	ETSL	Métiers de la chimie 2MC App
TP 6	Détermination d'indices d'acide	Date :
Noms-Prénoms :		

Septembre 2020 Corps gras d'origines animale et végétale

Détermination de l'indice d'acide et de l'acidité

5 - Réactifs

AVERTISSEMENT

L'attention est attirée sur les réglementations qui s'appliquent à manipulation de substances dangereuses.

Des mesures de sécurité d'ordre technique, organisationnel et personnel doivent être suivies.

Sauf spécification contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue.

5.1 -

Solvant A utilisé pour le mélange de solvants (5.3), éthanol, fraction volumique, $\varphi \approx 96 \%$.

Le propanol-2 de fraction volumique $\varphi \approx 99 \%$, peut être utilisé en remplacement.

5.2 -

Solvant B utilisé pour le mélange de solvants (5.3), éther diéthylique, exempt de peroxydes.

En remplacement, le *tert*-butylméthyléther, l'éther de pétrole (plage d'ébullition de 40 °C à 60 °C) ou le toluène peuvent également être utilisés.

AVERTISSEMENT

L'éther diéthylique est très inflammable et peut former des peroxydes explosifs.

Son utilisation requiert des précautions particulières.

5.3 -

Mélange de solvants, mélanger des volumes égaux des solvants A (5.1) et B (5.2).

Fraction volumique de A : $\varphi = 50 \text{ ml}/100 \text{ ml}$; fraction volumique de B : $\varphi = 50 \text{ ml}/100 \text{ ml}$.

Dans le cas de graisse animale ou de corps gras solide, un mélange d'un volume de solvant A (par exemple 25 ml) et de trois volumes de *tert*-butylméthyléther ou de toluène (par exemple 75 ml) est recommandé.

Neutraliser, juste avant l'emploi, avec une solution d'hydroxyde de potassium en présence de 0,3 ml de solution d'indicateur coloré pour 100 ml de mélange de solvants.

Pour le titrage en milieu KOH aqueux, le solvant propanol-2 peut être utilisé.

5.4 -

Éthanol ou méthanol, de fraction volumique minimale $\varphi = 95 \%$.

5.5 -

Hydroxyde de sodium ou hydroxyde de potassium, solutions volumétriques titrées d'éthanol ou de méthanol. Concentration en substance $c(\text{NaOH})$ ou $c(\text{KOH})$: 0,1 mol/l et 0,5 mol/l, respectivement.

La concentration exacte de la solution d'hydroxyde de sodium (ou de solution d'hydroxyde de potassium) doit être connue ou vérifiée avant utilisation.

Analyse	ETSL	Métiers de la chimie 2MC App
TP 6	Détermination d'indices d'acide	Date :
Noms-Prénoms :		

NOTE

La solution éthanolique ou méthanolique d'hydroxyde de potassium/sodium peut être remplacée par une solution d'hydroxyde de sodium ou de potassium aqueuse, uniquement si le volume d'eau introduit ne provoque pas une séparation de phase.

5.6 -

Thymolphthaléine (numéro CAS: 125-20-2) ou bleu alcalin 6B (numéro CAS: 1324-76-1) solution dans l'éthanol de concentration massique $\rho = 2 \text{ g/100 ml}$ ou, à défaut, phénolphthaléine (numéro CAS: 77-09-8) solution dans l'éthanol de concentration massique, $\rho = 1 \text{ g/100 ml}$.

NOTE 1 : La phénolphthaléine est classée dans la catégorie des substances cancérogènes, mutagènes ou reprotoxiques (CMR), contrairement à la thymolphthaléine ou au bleu alcalin.

NOTE 2

Un essai en laboratoires a été effectué pour comparer les trois indicateurs colorés (voir l' Annexe B).

Dans le cas de corps gras de couleur sombre, la thymolphthaléine ou le bleu alcalin doivent être utilisés.

La phénolphthaléine est un composé carcinogène connu qu'il convient d'utiliser uniquement lorsqu'il n'existe aucune autre alternative.

5.7 -

Eau, conformément à l' ISO 3696 , de qualité 3.

- Appareillage

Matériel courant de laboratoire et, en particulier, ce qui suit.

6.1 -

Burette, d'une capacité de 10 ml, graduée tous les 0,02 ml, ISO 385 , classe A.

6.2 -

Burette, d'une capacité de 25 ml, graduée tous les 0,05 ml, ISO 385 , classe A.

6.3 -

Balance analytique, précise à 0,001 g.

6.4 -

Appareil de titrage automatique (basé sur une électrode potentiométrique) ou potentiomètre.

6.5 -

Électrode de pH combinée, pour les titrages acide-base non aqueux.

6.6 -

Fioles jaugées, d'un volume de 1 000 ml, ISO 1042 , classe

Analyse	ETSL	Métiers de la chimie 2MC App
TP 6	Détermination d'indices d'acide	Date :
Noms-Prénoms :		

Mode opératoire

9.1 - Méthode au solvant à froid utilisant un indicateur (Méthode de référence)

9.1.1 -

Suivant l'estimation de la valeur présumée de l'indice d'acide, choisir la masse de la prise d'essai et la concentration d'alcalin conformément au Tableau 1.

9.1.2 -

Conformément au Tableau 1, peser la prise d'essai dans un erlenmeyer de 250 ml.

9.1.3 -

Ajouter 50 ml à 100 ml du mélange de solvant neutralisé (5.3) et dissoudre la prise d'essai.

Dans le cas d'échantillons à point de fusion élevé, utiliser un mélange d'éthanol et de toluène.

9.1.4 -

Après avoir ajouté un indicateur (5.6), titrer en agitant constamment à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium (5.5). **Le point final du titrage est atteint lorsque l'ajout d'une seule goutte d'alcali provoque un changement de couleur net même s'il est léger, persistant durant au moins 15 s.**

Groupe de produits (exemples)	Indice d'acide approximatif	Masse de la prise d'essai	Concentration de NaOH ou de KOH	Exactitude de pesée de la prise d'essai
		g	mol/l	g
Corps gras à l'état raffiné d'origine végétale Corps gras d'origine animale	0 à 1	20	0,1	0,05
Corps gras à l'état brut d'origine végétale Corps gras d'origine animale de qualité technique	1 à 4 4 à 15	10 2,5	0,1 0,1	0,02 0,01
Acides gras des pâtes de neutralisation	15 à 75	0,5 3,0	0,1 0,5	0 001
Acides gras de qualité technique	> 75	0,2 1,0	0,1 0,5	0,001

Tableau 1 - Masses des prises d'essai et concentrations d'alcali (NaOH ou KOH)

Analyse	ETSL	Métiers de la chimie 2MC App
TP 6	Détermination d'indices d'acide	Date :
Noms-Prénoms :		

10 - Calcul

10.1 - Généralités

Consigner l'indice d'acide, w_{AV} , ou la teneur en acides gras libres, w_{FFA} , comme suit :

- a) à deux décimales pour les valeurs de 0 jusqu'à 1 compris ;
- b) à une décimale pour les valeurs de 1 jusqu'à 100 compris ;
- c) en nombre entier pour les valeurs supérieures à 100.

En complément des calculs suivants, l'acidité approximative ou la teneur approximative en acides gras libres (acidité) est calculée d'après la Formule (1) :

$$w_{FFA} = 0,5 \times w_{AV}$$

10.2 - Indice d'acide

L'indice d'acide, w_{AV} , exprimé en fraction massique, est calculé d'après la Formule (2) :

$$w_{AV} = \frac{56,1 \times cV}{m}$$

où

c	Est la concentration exacte, en moles par litre, de la solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium utilisée ;
V	Est le volume, en millilitres, de la solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium utilisée ;
m	Est la masse, en grammes, de la prise d'essai.

10.3 - Acidité ou teneur en acides gras libres

L'acidité ou la teneur en acides gras libres, w_{FFA} , exprimée en fraction massique en pourcentage, et en fonction du type de corps gras (voir Tableau 2), est calculée d'après la Formule (3) :

$$w_{FFA} = \frac{VcM \times 100}{1000 \times m}$$

où

V	est le volume, en millilitres, de la solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium utilisée;
c	est la concentration, en moles par litre, de la solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium utilisée;
M	est la masse molaire, en grammes par mole, de l'acide gras retenu pour l'expression du résultat (voir <u>Tableau 2</u>) selon le type de corps gras;
m	est la masse, en grammes, de la prise d'essai.

Analyse	ETSL	Métiers de la chimie 2MC App
TP 6	Détermination d'indices d'acide	Date :
Noms-Prénoms :		

Tableau 2 - Choix de l'acide gras pour l'expression de l'acidité

Type de corps gras	Expression en	Masse molaire g/mol
Huile de noix de coco Huile de noyau palmiste et huiles similaires	Acide laurique	200
Huile de palme	Acide palmitique	256
Huiles de certaines Cruciferae ^a	Acide érucique	338
Autres corps gras	Acide oléique	282