

PC* 2022/ 2023

Bellevue

TP 5 : arômes alimentaires

L'arôme d'une substance est dû à des produits volatils détectés par le nez .

Une substance ne peut être odorante qu'à condition que

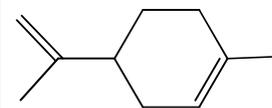
- elle soit suffisamment volatile pour que les molécules atteignent les récepteurs olfactifs
- elle soit soluble dans l'eau sinon elle ne pourrait pas atteindre les terminaisons nerveuses qui sont noyées dans une fine pellicule aqueuse.
- elle soit aussi soluble dans les lipides afin de traverser la couche lipidique de la membrane cellulaire .

Première partie : Arôme de citron et d'orange



C'est le limonène dont la formule topologique est indiquée ci-contre qui est responsable des odeurs des agrumes , il est le constituant majoritaire de toutes les huiles essentielles issues de leurs peaux .

Pour un agrume son odeur spécifique dépend du pourcentage des deux énantiomères du limonène .



L'objectif de cette partie est de déterminer le pourcentage des deux énantiomères du limonène pour les huiles essentielles d'orange et de citron fournies .

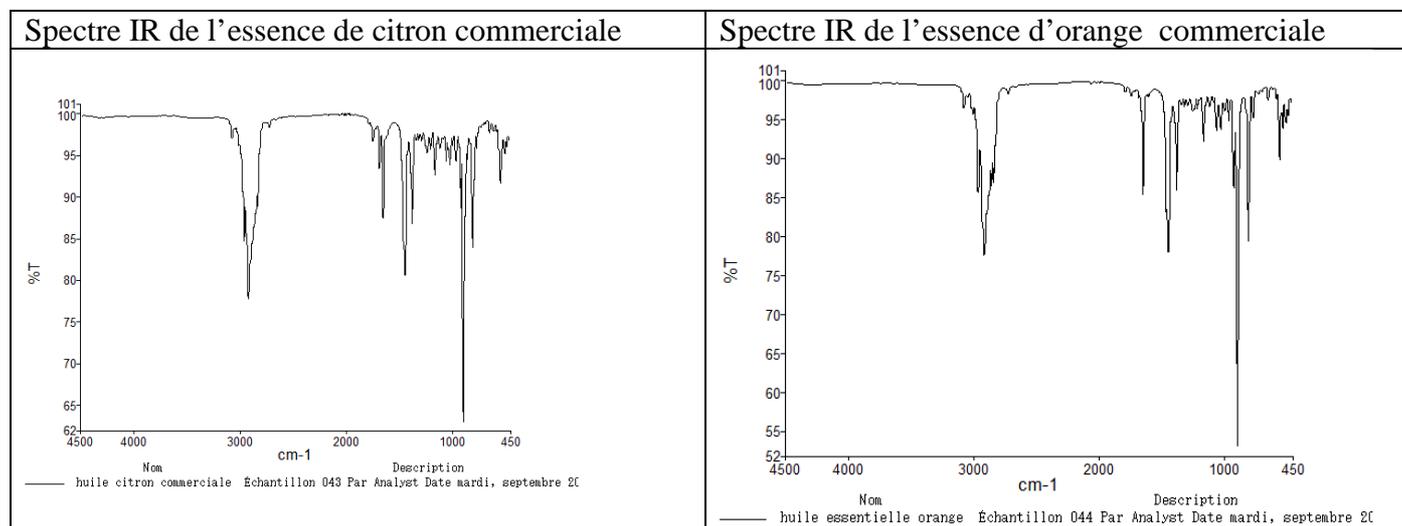
1. Réaliser une analyse par CCM des huiles essentielles commerciales en utilisant le cyclohexane comme éluant . On ajoutera sur la plaque un spot de limonène commercial .

Rappeler **succinctement** le principe et les différentes phases de mise en œuvre d'une CCM .

2. Représenter les deux énantiomères du limonène après avoir rappelé la définition d'énantiomères . Quelle est la propriété physique qui permet de distinguer deux énantiomères ? Rappeler les caractéristiques et la loi associées à cette propriété .

3. Proposer un protocole expérimental permettant de déterminer le pourcentage des deux énantiomères du limonène dans les huiles essentielles d'orange et de citron .Après vérification , le mettre en œuvre !

4. On donne ci-dessous les spectre IR des huiles essentielles commerciales : commenter .

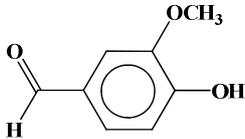


Données :

Nom courant	M (g.mol ⁻¹)	d	$\theta_{\text{fus.}}$ (°C) sous 1,013 bar	$\theta_{\text{vap.}}$ (°C) sous 1,013 bar	Solubilité* (g pour 100 mL)		
					eau	propanone	C ₆ H ₁₂
Limonène	136,2	0,842	-74	177	i	∞	∞
Cyclohexane C ₆ H ₁₂	84	0,775	6.5	80,3	i	∞	∞
Propanone	58	0,792	-95.6	56,5	∞	∞	∞

*i : insoluble, s : soluble, ∞ : soluble en toutes proportions

Deuxième partie : la vanilline

	<p>La vanilline se rencontre à l'état naturel dans la gousse de vanille et le benjoin de Siam. Son parfum et son goût délicats en font le composé le plus utilisé comme arôme.</p> <p>Sa formule topologique est représentée ci contre :</p> <p>L'utilisation de la « vanille » a pu se démocratiser avec une commercialisation exponentielle de vanilline obtenue industriellement, à un coût acceptable. La production mondiale de vanilline atteint actuellement 12 000 à 15 000 tonnes par an. Parce que la molécule est chimiquement la même que celle présente dans la nature, la vanilline produite industriellement est qualifiée d'identique au naturel, l'appellation arôme naturel étant réservée à l'emploi de vanille ou d'extrait de vanille .</p>	
---	--	---

L'objectif de cette partie est de déterminer la quantité de vanilline contenue dans un échantillon de vanille liquide en utilisant comme méthodes l'extraction liquide - liquide et la spectrophotométrie .

Produits et solutions disponibles

- Vanille liquide alimentaire
les colorants présents dans la vanille alimentaire sont très solubles en phase aqueuse et pratiquement pas solubles dans le dichlorométhane .
- Dichlorométhane CH_2Cl_2

CH_2Cl_2	Molecular Weight 84.93 g mol^{-1} Densité : 1,325	Pureté > 99% n_D : 1,424 T_{eb} : 39-40°V	
--------------------------	--	--	--

- Solution aqueuse de soude de concentration $C = 0,1 \text{ molL}^{-1}$
- Solution S_0 : solution aqueuse de vanilline ($C = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$) dans la soude à $0,1 \text{ molL}^{-1}$

III1. L'extraction liquide-liquide est la méthode retenue ici pour extraire la vanilline de la vanille liquide commerciale fournie .

Rappeler succinctement le principe de cette méthode et indiquer la grandeur thermodynamique caractéristique associée .

Expérimentalement on constate qu'il est préférable de procéder à plusieurs extractions successives avec des petits volumes de solvant extracteur plutôt qu'avec un grand volume .

II2. Etablir ce résultat : considérer une espèce A espèce initialement présente en phase aqueuse que l'on cherche à extraire en utilisant un solvant organique . Exprimer la quantité extraite en réalisant une extraction avec un volume V_{org} de solvant extracteur .

Exprimer la quantité extraite en réalisant deux extractions successives en utilisant pour chacune un volume $V_{\text{org}} / 2$ de solvant extracteur .

II3. Dans le cadre du TP, vous disposez d'un échantillon de vanille liquide de volume $V_0 = 2 \text{ mL}$, d'un volume $V = 90 \text{ mL}$ de dichlorométhane et d'un volume $V' = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de soude de concentration $C = 0,1 \text{ molL}^{-1}$

Pour extraire la vanilline de la vanille liquide fournie, le protocole suivant est proposé :

1^{ère} étape : Procéder à une extraction à l'aide de dichlorométhane de l'échantillon de vanille liquide auquel on aura ajouté 20 mL d'eau distillée.

2^{ème} étape : Procéder à l'extraction de la totalité de la phase organique précédemment obtenue à l'aide de la solution aqueuse de soude.

On désigne par solution S la solution aqueuse finalement recueillie.

Analyser et commenter ce protocole.

Mettre en œuvre ce protocole en l'optimisant.

II4. On souhaite doser la vanilline dans la solution S en utilisant la spectrophotométrie UV-visible. Le spectre d'absorption de la solution S_0 est fourni en annexe 1.

- Commenter le choix de la méthode de dosage retenue.
- Décrire et mettre en œuvre le protocole permettant de doser la vanilline.
- Déterminer la quantité de matière de vanilline contenue dans l'échantillon de volume $V_0 = 2,0 \text{ mL}$; on l'exprimera en gL^{-1} .

II5. Propriétés structurales de la vanilline ; on pourra noter la vanilline *VanH*.

5a. Analyser le spectre RMN¹H fourni en annexe 2 après avoir rappelé la définition et la signification du déplacement chimique δ porté en abscisse.

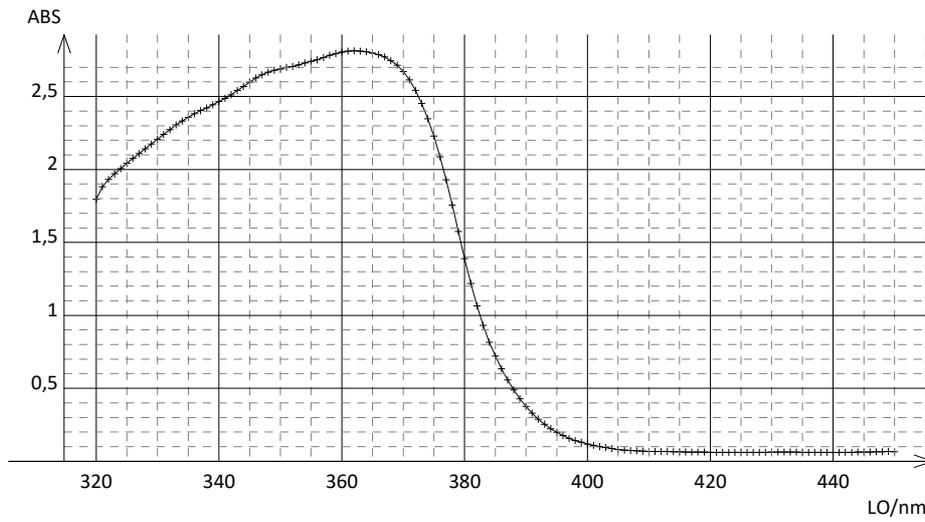
5b. En solution aqueuse, la vanilline a un comportement d'acide faible : justifier et proposer un ordre de grandeur de la constante d'acidité.

Une solution S_{ini} de vanilline a été réalisée en milieu basique selon le mode opératoire suivant : *Dans une fiole jaugée de 100 mL, on a introduit une masse précise m de vanilline et on a complété jusqu'au trait de jauge avec une solution aqueuse de soude de concentration $C = 0,1 \text{ molL}^{-1}$. Le dosage par une solution d'acide chlorhydrique ($C = 0,1 \text{ molL}^{-1}$) d'un échantillon de 20 ml (+ 100 mL d'eau) a conduit aux courbes $\text{pH}(V)$ et $\sigma(V)$ fournies (Annexe 3)*

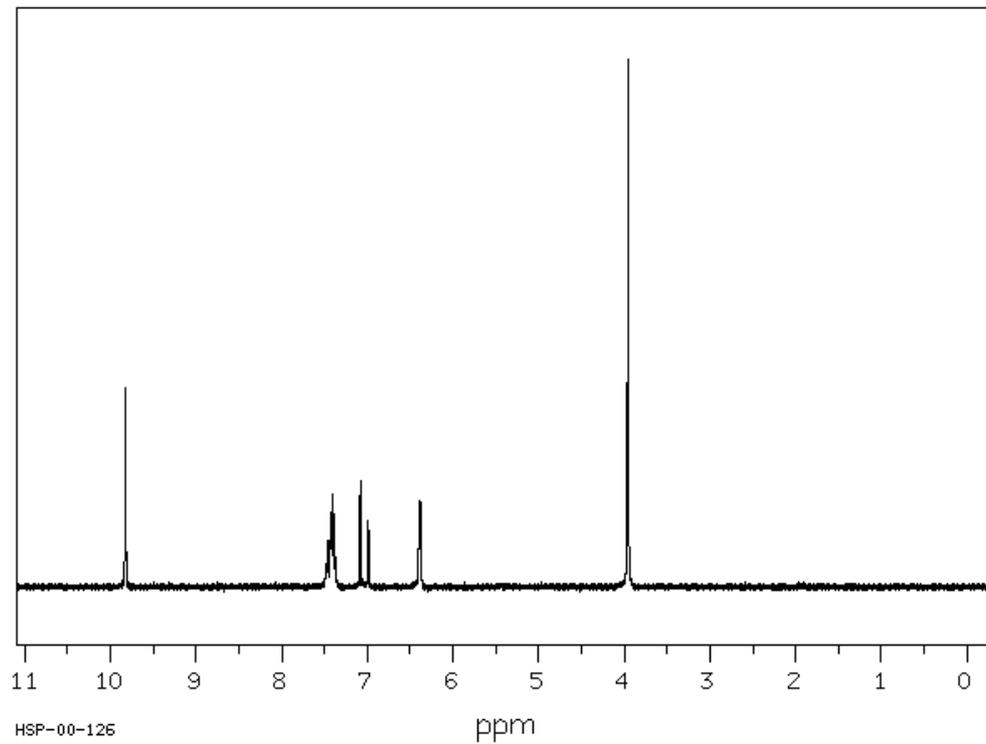
Interpréter ces courbes, déterminer la valeur de m et du pK_a .

Indiquer comment préparer la solution S_0 à partir de la solution S_{ini} .

TP5 – Annexe 1 : spectre d'absorption de la solution S₀ de vanilline



TP5 – Annexe 2 : spectre RMN¹H de vanilline



TP5 – Annexe 3 Dosage de la solution S_{ini} (20,0 mL + 100 mL d'eau) par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 0,1 \text{ molL}^{-1}$

