

Quelques expériences chimiques sur des composés alimentaires

I — LE COCA-COLA

par M. DEFRANCESCHI,
Laboratoire de Chimie
Ecole Normale Supérieure, 92120 Montrouge.

Avant-propos.

Les dosages prévus par les programmes peuvent parfois être appliqués à des solutions plus concrètes que les traditionnelles solutions de laboratoire sans difficultés majeures. Ils apportent ainsi un surcroît d'intérêt pour les élèves en même temps qu'une culture chimique, plus générale.

Les nombreuses « boissons chimiques » couramment vantées par la publicité sont de bons sujets d'étude. Elles offrent de nombreuses possibilités de travaux pratiques de difficultés variables.

But de la manipulation.

L'étiquetage d'un flacon commercial de coca-cola fourni par le fabricant mentionne la présence d'acide orthophosphorique et de caféine. Le premier peut être dosé par pHmétrie ou par colorimétrie, la seconde est extraite au dichlorométhane.

Expériences.

I. DOSAGES DE L'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE CONTENU DANS DU COCA-COLA.

Ces manipulations ont été adaptées d'un texte publié au Journal of Chemical Education [1].

1. Préparation de la solution.

L'effervescence de la boisson due au dioxyde de carbone gêne les mesures de volume à la pipette, d'acidimétrie et de spectrométrie. Le gaz est éliminé par un chauffage à reflux. Placer 100 ml de coca-cola dans un ballon de 250 ml, monter un réfrigérant et chauffer à reflux à l'aide d'un chauffe-ballon pendant 20 mn. Refroidir le ballon sous le robinet.

2. Dosage pH métrique.

Effectuer le dosage de 20 ml de la solution obtenue en I.1 à l'aide de soude 0,01 M. Tracer la courbe : $\text{pH} = f(v)$ (fig. 1).

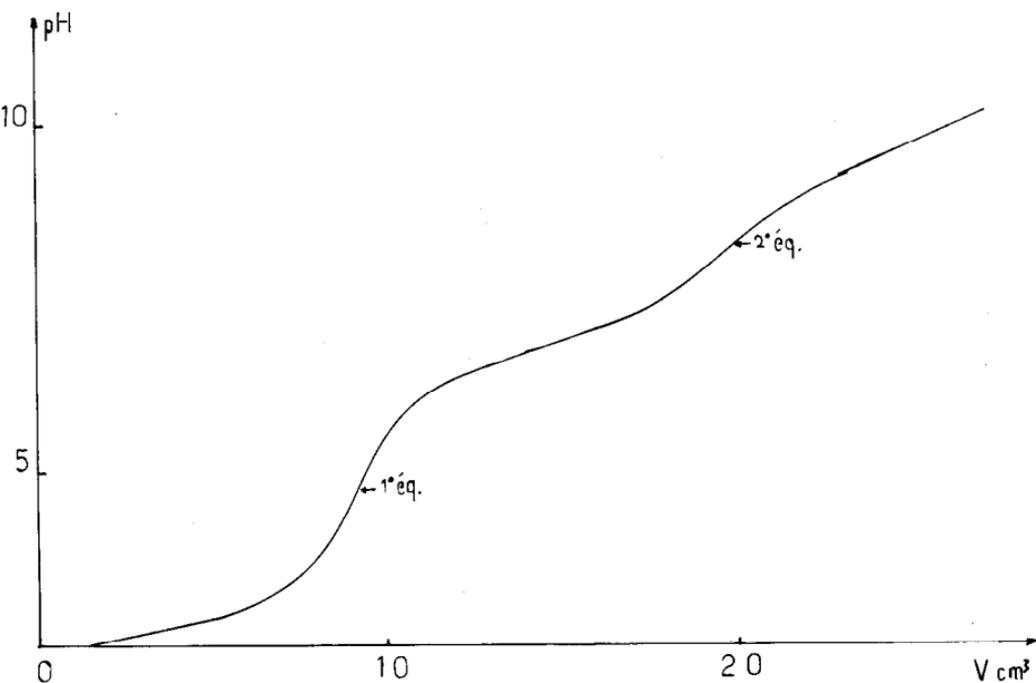


Fig. 1. — Courbe de dosage de 20 cm³ de coca-cola dégazé par de la soude 0,01 M.

L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide dont les pK_a sont : 2,2 ; 7,2 ; 12,3 ; la troisième acidité n'est pas observable dans un dosage par la soude en solution aqueuse, on ne voit que deux sauts de pH correspondant aux deux premières acidités.

Les points équivalents correspondent à 9,2 et 19,9 cm³ de titrant versé. Le volume du second est supérieur au double du premier. Ceci est dû à la présence de dioxyde de carbone résiduel ou à la présence d'autres acides moins forts que la première acidité de H_3PO_4 (acide citrique par exemple).

La concentration initiale en H_3PO_4 calculée à partir des deux équivalences est respectivement $4,6 \times 10^{-3}$ et $4,9 \times 10^{-3}$ mol.l⁻¹. Le pH initial mesuré est de 2,48, à l'aide de la première constante de dissociation, on calcule la concentration initiale en H_3PO_4 : $4,4 \times 10^{-3}$ mol.l⁻¹.

En raison des mélanges d'acides et de bases, la méthode de titrage n'est qu'approximative et ne permet ni de déterminer les constantes d'acidité de H_3PO_4 ni de doser exactement le coca-cola. Par contre, la méthode colorimétrique, beaucoup plus sélective, donne de meilleurs résultats.

3. Dosage colorimétrique.

Un composé fortement chromophore (jaune) se forme par réaction des ions phosphates avec du molybdate d'ammonium et du métavanadate d'ammonium. La méthode qui utilise le complexe phosphovanadatomolybdate permet un dosage de traces. Des détails supplémentaires sur la sélectivité et la précision sont fournis dans CHARLOT [12]. La couleur est peu sensible à l'œil : le maximum d'absorption est à 315 nm, $\epsilon \sim 20\,000$, à 400 nm, $\epsilon \sim 2\,500$ (fig. 2). Le dosage est donc réalisable à 400 nm sur un colorimètre usuel ; mais à toutes les longueurs d'onde le réactif lui-même absorbe, il est donc nécessaire de tracer, point par point, une courbe d'étalonnage donnant la densité optique de la solution de complexe en fonction de la concentration en H_3PO_4 .

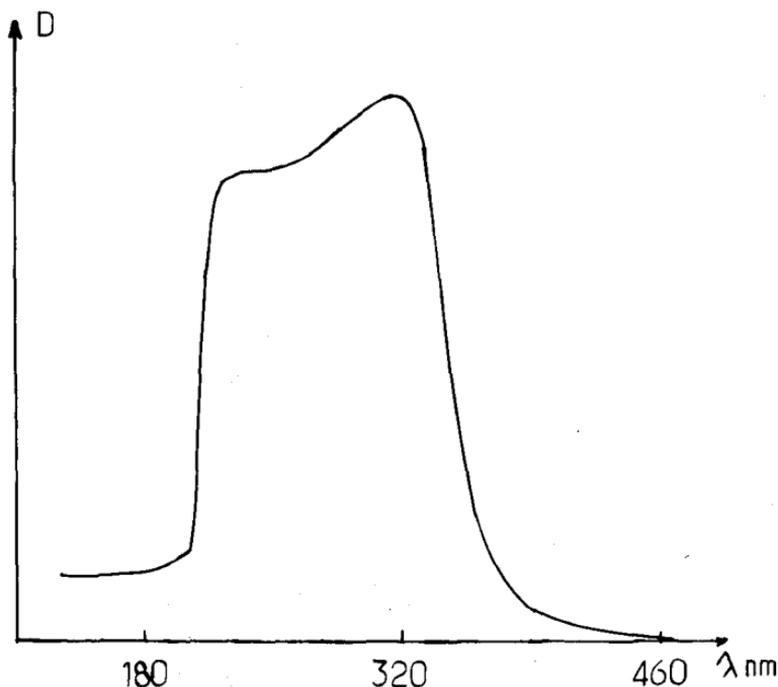


Fig. 2. — Spectre d'absorption du complexe phosphomolybdate en fonction de la longueur d'onde entre 150 et 460 nm.

Trois solutions aqueuses d'acide orthophosphorique de concentrations connues : 0,50 - 1,00 et 2,00 mmol.l^{-1} servent à étalonner la courbe. Préparer à partir de ces solutions et celle du coca-cola obtenue précédemment diluée cinq fois, quatre solutions colorées, préparées en suivant l'ordre indiqué : mettre 10 cm^3 de solution (étalons ou coca-cola) dans une fiole jaugée de 100 cm^3 , ajouter 5 cm^3 d'acide nitrique concentré, 10 cm^3 de vanadate d'ammonium et 10 cm^3 de solution molybdique, amener à 100 cm^3 avec de l'eau. Attendre 15 minutes.

Les mesures de densité optique sont effectuées en utilisant des cuves de verre de 1 cm de côté. La solution de référence utilisée est le réactif coloré (molybdate d'ammonium/metavanadate d'ammonium) ; elle est obtenue comme les échantillons mais en remplaçant dans le mode opératoire précédent la solution d' H_3PO_4 par de l'eau permutée.

La courbe de la densité à 400 nm en fonction de la concentration en H_3PO_4 est donnée fig. 3.

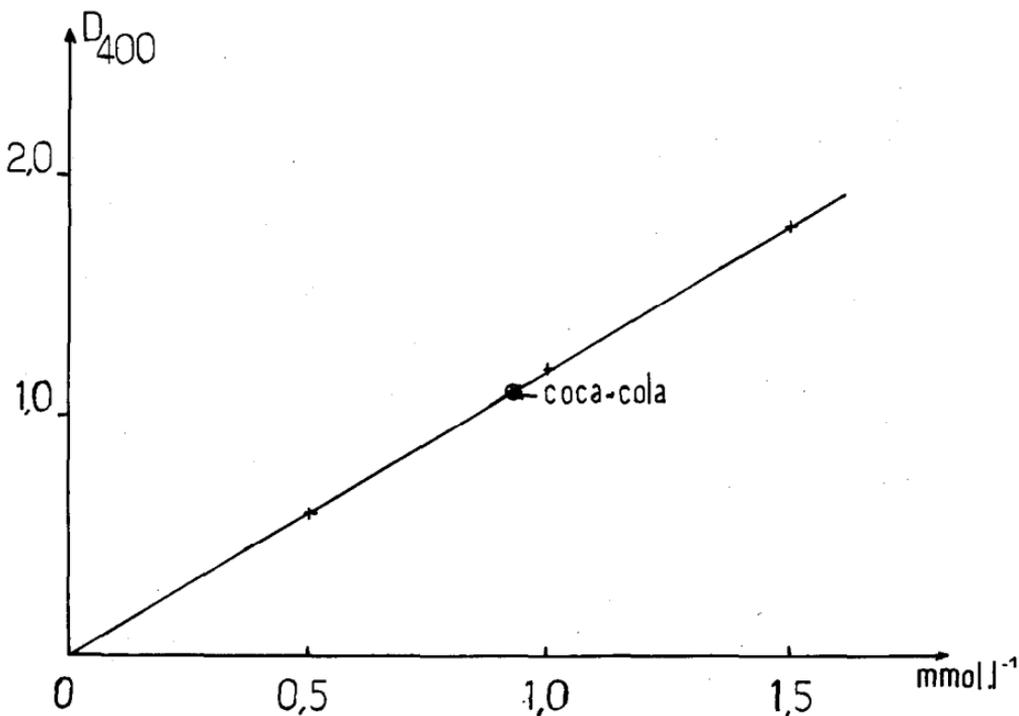


Fig. 3. — Variation de la densité optique à 400 nm avec la concentration en acide phosphorique (X = solutions-étalons, (X) solution de coca-cola).

La concentration en acide phosphorique de la solution est $0,92 \text{ mmol.l}^{-1}$, correspondant pour la solution non diluée à $4,6 \text{ mmol.l}^{-1}$.

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont donc en accord ; ceci prouve que la concentration en acide phosphorique était suffisante pour permettre le dosage pHmétrique, que la solution dégazée ne contenait pas de quantités importantes d'autres acides ou bases. Enfin, la comparaison des deux techniques, montre la plus grande sensibilité et la plus grande sélectivité de la colorimétrie par rapport à la titrimétrie.

Matériels et produits utilisés.

Le matériel nécessaire à cette manipulation comporte, outre la verrerie classique de laboratoire :

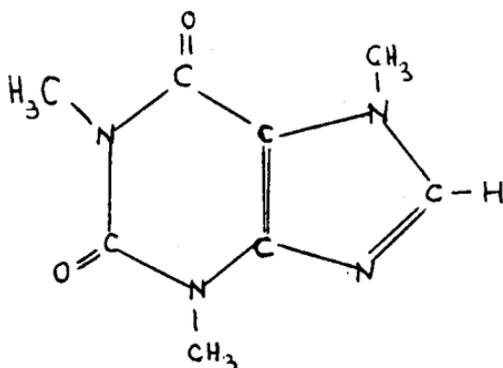
- 1 spectrophotomètre visible (Metrohm E 1009 par exemple) muni de 3 cuves de verre de côté 1 cm,
- 1 pipette de 2 ml, 1 de 5 ml et 6 de 10 ml,
- 1 propipette,
- 5 fioles de 100 ml munies de bouchons.

Pour la préparation de trois solutions étalons d'acide phosphorique,

- 1) dissoudre 5,8 g d' H_3PO_4 (solution de densité $d = 1,71$ à 85 % d'acide) dans 1 litre d'eau ;
 - solution $0,50 \text{ mmol.l}^{-1}$: prélever 10 cm^3 de la solution mère et les dissoudre dans 1 litre d'eau,
 - solution $1,00 \text{ mmol.l}^{-1}$: prélever 20 cm^3 de la solution mère et les dissoudre dans 1 litre d'eau,
 - solution $2,00 \text{ mmol.l}^{-1}$: prélever 40 cm^3 de la solution mère et les dissoudre dans 1 litre d'eau ;
- 2) acide nitrique concentré (densité $d = 1,33$) ;
- 3) vanadate d'ammonium : dissoudre 2,5 g dans 500 ml d'eau chaude, refroidir la solution, ajouter 200 ml d'acide nitrique concentré, amener à 1 litre ;
- 4) molybdate d'ammonium à 5 %.

II. EXTRACTION DE LA CAFÉINE.

La caféine a pour formule développée :



Elle est en solution dans le coca-cola. L'extraction est effectuée par du dichlorométhane dans lequel la caféine est soluble en milieu alcalin.

Prélever 400 cm³ de coca-cola dans un béccher d'un litre. Agiter la solution. Ajouter petit à petit puis goutte à goutte une solution de carbonate de sodium environ molaire jusqu'à ce que le pH du contenu du béccher ait une valeur de 9 environ (pas trop supérieure), il faut environ 30 cm³ de Na₂CO₃.

Verser 200 cm³ de dichlorométhane dans le coca-cola. Agiter sur agitateur magnétique pendant 5 minutes, sous la hotte.

Décantier et prélever la phase organique en la recueillant dans un erlenmeyer de 500 cm³ et la sécher au sulfate de magnésium.

Filtrer le contenu de l'erlenmeyer sur papier filtre en recueillant le liquide dans le ballon à distiller d'un évaporateur rotatif. Concentrer la solution à l'aide de l'évaporateur rotatif ; lorsqu'il reste environ 5 cm³ au fond du ballon, arrêter l'évaporation ; transvaser le résidu dans un béccher de 10 cm³. Finir d'évaporer sur plaque chauffante sous la hotte.

Il apparaît un résidu solide jaune pâle dont on détermine la température de fusion. La mesure est difficile, on trouve environ 210 °C, il faut effectuer une recristallisation à chaud. Dissoudre à chaud dans quelques millilitres de toluène, refroidir. Ajouter environ deux volumes d'éther de pétrole. Filtrer, récupérer les cristaux, les sécher entre deux feuilles de papier filtre.

Les cristaux sont plus blancs, la température de fusion est de 236 °C. La température donnée dans le Handbook [3] est de 237 °C. La quantité extraite ne permet pas d'effectuer un calcul de rendement.

Matériels et produits utilisés.

- 1 ampoule à décanter de 500 cm³ et son support,
 - 1 erlenmeyer de 500 cm³,
 - 2 béchers de 10 cm³,
 - 1 entonnoir à liquide de petit format,
 - 1 évaporateur rotatif et une trompe à eau,
 - 1 plaque chauffante,
 - 1 banc Köfler ;
 - solution Na₂CO₃ environ molaire.
 - dichlorométhane,
 - sulfate de magnésium,
 - toluène,
 - éther de pétrole.
-

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. MURPHY. — J. Chem. Ed., 60 (1983), 420.
 - [2] G. CHARLOT. — *Dosages colorimétriques des éléments minéraux*, Masson (1961), 2^{de} éd., p. 291.
 - [3] *Handbook of Chemistry and Physics*. Chemical Rubber Publishing Company (Cleveland).
-

II — LE TANG : GOUT ORANGE

Avant-propos.

Cet article offre, comme le précédent, des possibilités d'appliquer des techniques physicochimiques à des solutions plus concrètes que les traditionnelles solutions de laboratoire.

But de la manipulation.

Il s'agit d'étudier une boisson vendue dans le commerce : « Tang, goût orange ». La solution utilisée est celle obtenue selon les instructions du fournisseur par dissolution de la poudre dans 1 litre d'eau. La composition donnée sur l'emballage commercial mentionne la présence de sucre, d'acide citrique et de citrate de sodium, de gomme arabique, d'huile végétale et d'huiles essentielles d'orange, d'arômes artificiels, d'agent antiagglomérant E 341, de colorants E 204 et E 110.

Après extraction, les colorants alimentaires synthétiques E 204 et E 110 sont séparés par chromatographie sur couche mince puis identifiés par spectrographie UV/visible.

Expériences.

Ces manipulations ont été adaptées d'un texte publié au Journal of Chemical Education [1] duquel certaines données sont extraites.

I. EXTRACTION DES COLORANTS.

Prélever environ 10 cm³ de la boisson et les placer dans un erlenmeyer de 50 cm³, ajouter 10 cm³ d'éther et environ 5 cm³ d'acide acétique concentré. La phase colorée devient limpide.

A l'aide de la composition chimique fournie par le fabricant et des données extraites du dictionnaire de chimie fournies en Annexe I, on peut expliquer les phénomènes observés.

L'extraction à l'éther élimine les huiles végétales alors que l'acide acétique décompose la gomme en un mélange d'oses et d'acides uraniques ; il y a donc disparition des mucilages. La phase aqueuse colorée contient les colorants, les sucres, l'acide citrique, le citrate et d'autres produits provenant de la décomposition de la gomme.

La phase colorée est décantée dans une ampoule à décanter puis recueillie. La moitié de la solution ainsi obtenue est conser-

vée pour la spectroscopie, l'autre moitié est concentrée par évaporation (à l'aide d'une plaque chauffante) — réduction à la moitié de son volume — pour être utilisée en chromatographie.

II. SEPARATION ET IDENTIFICATION DES COLORANTS.

La séparation et l'identification des colorants se font par chromatographie sur couche mince et spectrographie UV/visible.

1. Chromatographie sur couche mince.

La chromatographie est réalisée sur gel de silice sur plaque de verre (Macherey-Nagel), l'éluant employé est un mélange de propanol-2 et d'ammoniaque concentrée dans le rapport 4 : 1. Mettre l'éluant au fond de la cuve à chromatographie sur une hauteur de 1 cm. Tracer un trait au crayon à papier sur la plaque de chromatographie à 2 cm du bas et y déposer à l'aide d'un capillaire, à intervalles réguliers (3 ou 4) quelques gouttes de solution préalablement concentrée par évaporation.

L'hydrolyse acide réalisée en I. a converti les colorants en acides, il convient donc de les convertir à nouveau en sels. Pour cela, lorsque les gouttes de colorants précédemment déposées sont sèches, déposer une goutte de soude (1 mol. l⁻¹) à l'aide d'un capillaire sur chacune.

Placer la plaque de chromatographie pendant 10 minutes, dans une étuve préchauffée à 140 °C. Sortir la plaque de l'étuve (attention, elle est chaude), la laisser refroidir et la placer ensuite dans le bac à chromatographie pendant 75 minutes. La plaque présente alors l'aspect indiqué par la fig. 1 a.

Au bout de 75 minutes, sortir la plaque de la cuve et la regarder par transparence. Noter les positions de départ des dépôts, les positions finales des colorants, la position du front, noter enfin les couleurs des tâches. La plaque présente l'aspect indiqué par la fig. 1 b.

Laisser sécher la plaque à l'air libre ou au sèche-cheveux, puis la placer à l'étuve à 140 °C jusqu'à « révélation » et renouveler les observations précédentes. La plaque présente l'aspect indiqué par la fig. 1 c.

Les deux colorants ont ainsi été séparés. On peut calculer leurs coefficients de rétention frontale R_f donnés par le rapport de la distance parcourue par le colorant et la distance parcourue par le front du solvant ; on trouve respectivement 0,18 et 0,36. Les trois ou quatre dépôts effectués permettent d'avoir une incertitude expérimentale sur les valeurs des R_f . La comparaison de ces résultats avec les données fournies dans l'Annexe II permet une première identification des colorants.

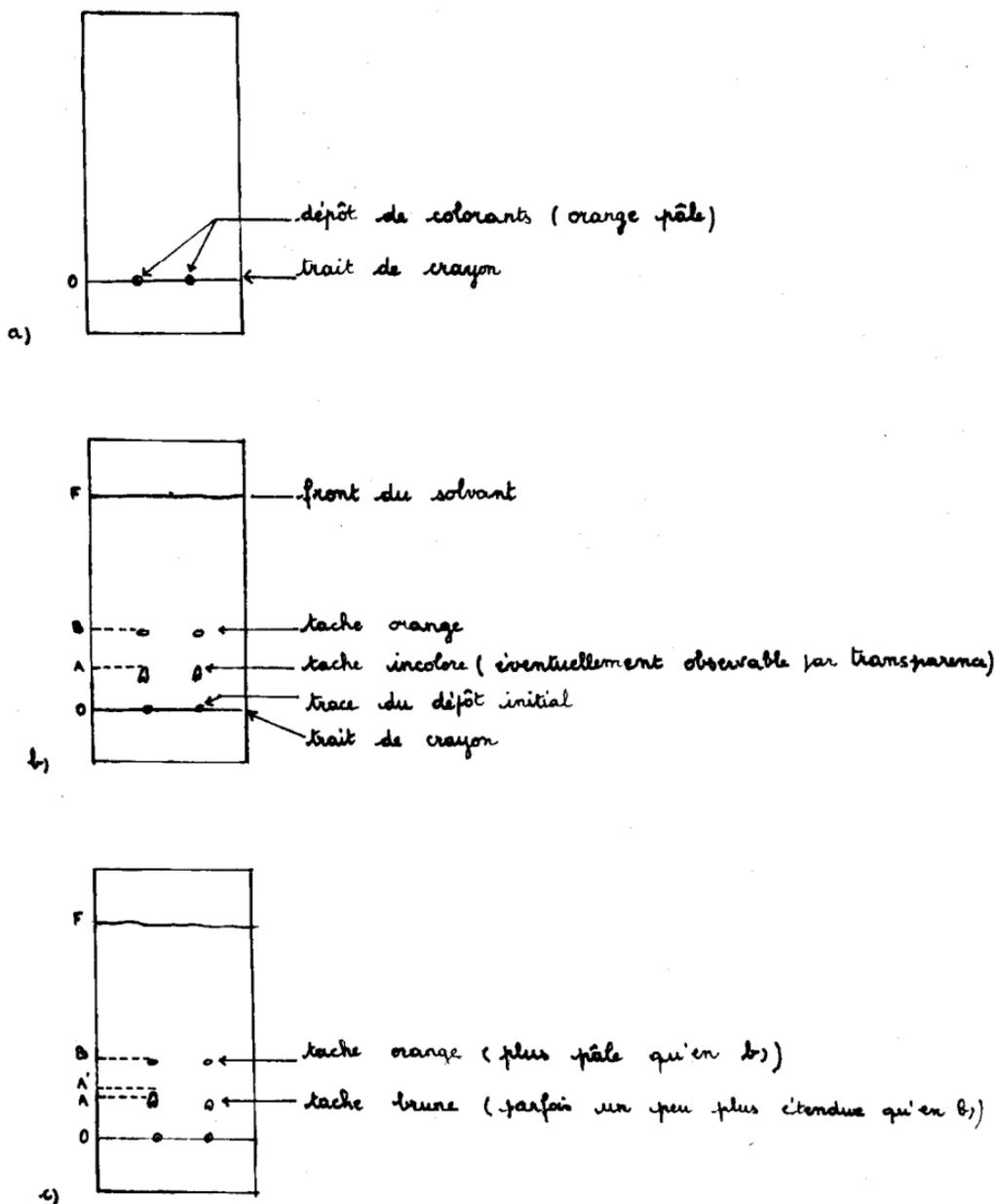


Fig. 1. — Evolution de la plaque de chromatographie :

- a) plaque prête à être chromatographiée,
- b) après chromatographie, plaque non révélée,
- c) après chromatographie, plaque révélée.

Les positions relatives de O, A, B et F sont des résultats effectivement obtenus expérimentalement.

2. Spectrographie UV/visible.

Pour une complète identification, la détermination des maximums d'absorption en spectrographie UV/visible doit être faite.

Tracer le spectre d'absorption de la solution colorée obtenue en I. entre 325 et 600 nm, en utilisant une cuve de verre de 1 cm de côté. La solution de référence utilisée est le solvant ayant servi à l'extraction, dilué (10 cm³ d'eau, 10 cm³ d'éther et 5 cm³ d'acide acétique concentré).

La courbe de la densité optique de la solution en fonction de la longueur d'onde est donnée fig. 2. A l'aide de quelques maximums d'absorption de colorants alimentaires fournis en Annexe III, les deux colorants peuvent être identifiés comme étant le *Jaune Sunset* et la *Tartrazine* dont les structures sont données en Annexe IV.

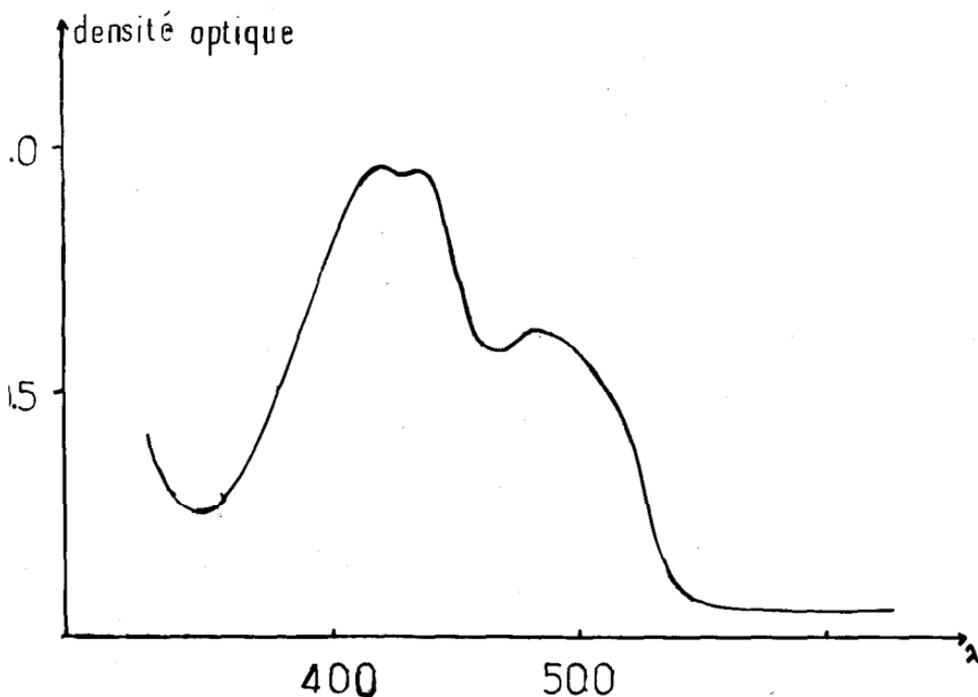


Fig. 2. — Spectre d'absorption de la solution colorée en fonction de la longueur d'onde entre 325 et 600 nm.

III. CONCLUSION.

La législation en matière de colorants alimentaires, varie d'un pays à l'autre et pour un même pays, elle varie au cours du temps.

La manipulation présentée peut être reproduite sur de nombreuses « boissons chimiques » vendues dans le commerce, seule l'extraction des colorants sera différente.

Matériels et produits utilisés.

Le matériel nécessaire à cette manipulation comporte, outre la verrerie classique de laboratoire :

- 1 spectrophotomètre UV/visible muni de 2 cuves de verre d'un cm de côté,
- 1 étuve pouvant chauffer à 140 °C,
- 1 ou 2 plaques de chromatographie de gel de silice sur plaque de verre 20 × 5 cm (Macherey-Nagel, réf. : 809 011),
- 1 cuve à chromatographie pouvant contenir ces plaques,
- 2 capillaires ou pipettes Pasteur (Laboverre),
- 1 sèche-cheveux (éventuellement),
- 1 plaquette chauffante,
- 1 pipette de 5 ml, 2 de 10 ml,
- 1 propipette,
- 1 ampoule à décanter de 50 ml avec son support.

Pour les solutions ou les extractions :

- soude 1 M,
- acide acétique concentré à 99 - 100 %,
- éther,
- isopropanol,
- ammoniacque ($d = 0,92$).

ANNEXE I

DEFINITIONS ET PROPRIETES DE « GOMME » ET « GOMME ARABIQUE » (Extrait des dictionnaires de chimie [2, 3])

Gomme :

Nom générique de substances végétales produites par la sève de nombreux végétaux, de nature glucidique, de condensation éle-

vée. Incolore et de translucide à jaune brun et opaque, la gomme peut présenter trois propriétés différentes :

- soluble dans l'eau ou formant avec elle des mucilages (ex. : gomme arabique, gomme des arbres à fruits...),
- insoluble dans l'eau, mais soluble dans les solvants organiques (gomme congo, Manille...),
- est une émulsion de gommages insolubles, d'huiles, d'essences volatiles de matières odorantes...

Gomme arabique :

Substance d'exsudation fournie par l'*Acacia arabica* et diverses autres espèces de légumineuses. La gomme arabique artificielle est préparée à partir de la dextrine. Utilisée comme agent adhésif ou émulsif, la gomme arabique a la propriété de donner avec l'eau des solutions colloïdales précipitables par l'alcool. Une hydrolyse acide la décompose en un mélange d'oscs et d'acides uraniques.

ANNEXE II

VALEURS RELATIVES DES $R_f \times 100$ (MESUREES AU SOMMET DE LA FLAMME) POUR DES COLORANTS ALIMENTAIRES SUR GEL DE SILICE SUR PLAQUE DE VERRE (MACHEREY-NAGEL)

Colorants	$R_f \times 100$
Amarante	12 - 14
Tartrazine	17 - 20
Jaune Sunset	32 - 36
Ponceau SX	22 - 29
Erioglaucine	20 - 25

ANNEXE III

**LONGUEURS D'ONDE DES MAXIMUMS D'ABSORPTION
DE QUELQUES COLORANTS ALIMENTAIRES
(OU DE LEURS MELANGES)**

colorants	longueurs d'onde (nm) en milieu acide
Amaranthe (rouge)	218, 247 (F) 281 (F), 335 (f) 526
Ponceau SX (rouge)	206, 230, 290 (f) 375, 506, 532 (F)
Tartrazine (jaune orange)	204, 260, 434
Erioglauoine (bleue)	205, 313 (f), 396 586 (F), 630
Amaranthe mélange + Tartrazine + Jaune Sunset	208, 235 (F) 260 (F), 320 (f) 400 (F), 480 508 (F)

(F : fort ; f : faible).

ANNEXE IV

**DEFINITIONS ET PROPRIETES
DES COLORANTS JAUNE SUNSET ET TARTRAZINE
(Extrait des dictionnaires de chimie [2,3])**

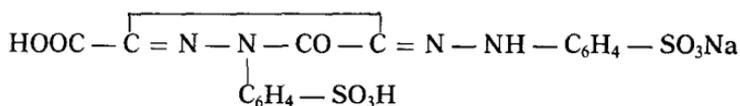
Jaune Sunset :

Matière colorante orange constituée par l'hydroxy-2 naphthyl-sulfonate de sodium-6 azophénylsulfonate de sodium-4'.



Tartrazine :

Matière colorante jaune obtenue en condensant la phénylhydrazine sulfonée avec l'acide dioxy-tartrique donnant un noyau pyrazolonique :

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] E. A. DIXON, G. RENYK. — *J. Chem. Ed.*, 59 (1982), 67.
 - [2] L. M. GRANDERYE. — *Dictionnaire de Chimie*, Dunod (1962).
 - [3] Cl. DUVAL, R. DUVAL, R. DOLIQUE. — *Dictionnaire de Chimie*, Pr. Scientifique Internationale (1959).
-