

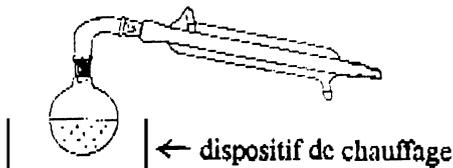
A propos des oranges...

par Annie BRETHOMMÉ
avec la participation du GREDIC
Université Pierre et Marie Curie - 75005 Paris

Pour les collègues enseignant la spécialité en terminale, voici une mise au point concernant les manipulations recommandées dans le programme.

1. DE LA PEAU D'ORANGE...

Dans le livre «Chimie des couleurs et des odeurs», pour extraire le (+) limonène, on propose un entraînement à la vapeur à l'aide d'une colonne Vigreux. Nous vous proposons le montage simplifié ci-dessous qui est d'ailleurs le montage normal d'une hydrodistillation (la colonne Vigreux est inutile).



La phase aqueuse obtenue ne contient qu'une infime quantité de (+) limonène. L'odeur «orangée» qu'elle possède provient d'un mélange de : éthanal (700 ppm), éthanol (13 %), propanol (100 ppm), limonène (200 ppm), eau (85 %).

La phase «huileuse», contient 95 % de (+) limonène, le reste étant constitué par des esters, aldéhydes, alcools, cétones.

Quelques propriétés physiques du (+) limonène :

- insoluble dans l'eau,
- soluble dans l'éthanol,
- densité : 0,84,
- température d'ébullition : 178°C,

- il faut éviter le contact de ce produit pur, avec la peau, les muqueuses,
- il détruit les récipients en polycarbonates,
- il s'oxyde et se polymérise (en prenant une odeur désagréable), au contact du dioxygène de l'air, lorsqu'il est chauffé, et en présence d'acier,
- ses vapeurs sont considérées comme polluantes.

En solution très diluée, il est utilisé comme agent de flaveur dans l'alimentation, et parfum dans les cosmétiques. C'est aussi un produit employé pour fabriquer des polymères et des résines.

On peut pratiquer une chromatographie sur couche mince en prenant pur éluant 10 cm³ de cyclohexane ; le révélateur sera le diiode (dans du sable de Fontainebleau utilisé en récipient clos). On obtient une tache marron par fixation du diiode sur le terpène. Rf de l'ordre de 0,5.

On vérifiera de la même façon la présence du limonène dans «l'arôme citron» de Vahiné, dans la purée de peau d'orange, et son absence dans l'eau de fleur d'oranger et dans le jus d'orange (pressé à la main).

On peut travailler aussi avec un mélange constitué de 95 % de cyclohexane et 5 % d'éthanoate d'éthyle pour mettre en évidence l'influence de la polarité du solvant.

Nous remercions Madame Hélène MESTDAGH pour ses conseils lors de cette mise au point expérimentale.

2. DES JUS D'ORANGE...

2.1. Quelques informations

Les oranges et les pamplemousses sont cueillis à maturité.

Un jus d'orange fraîchement pressée contient principalement pour 100 g de jus (en moyenne) : eau : 88,4 g ; protéines : 0,8 g ; sucres : 9,7 g dont 2,1 g de glucose, 2,5 g de fructose et 5,1 g de saccharose ; des acides : acide citrique : 0,5 à 0,66 g et acide maléique : 0,09 à 0,14 g ; des vitamines parmi lesquelles la vitamine C (ou acide ascorbique) est prépondérante : 0,0395 g ; et des substances minérales telles que l'ion potassium. Il existe aussi un nombre important (203) de composés volatils lui donnant son arôme.

La composition du jus varie en fonction de la provenance des oranges et de la durée de leur stockage.

Les oses proviennent de l'hydrolyse des hémicelluloses des parois cellulaires. Le saccharose s'hydrolyse dans le fruit, où le milieu est acide (2,6 à 4,4), en un mélange équimoléculaire de glucose et de fructose.

L'acidité diminue et le rapport sucre / acide s'élève au cours du stockage.

Les jus de fruit commerciaux sont obtenus le plus souvent par désaération des jus et pasteurisation.

Quand on veut doser les glucides dans les jus d'orange, on peut utiliser des jus d'orange fraîchement pressée ou des jus contenus dans des ampoules de jus pour bébé. **Mais attention** : toutes les ampoules de jus d'orange pour bébé ne contiennent pas de saccharose ou en quantité trop faible pour être détecté dans les conditions expérimentales, étant données les réactions parasites qui peuvent avoir lieu.

2.2. Réflexions pour la mise au point d'un mode opératoire

Le dosage du glucose «libre» et du saccharose dans un jus de fruit est délicat et en particulier le pH doit être rigoureusement contrôlé.

Une solution diluée de soude, à chaud entraîne l'isomérisation chimique du glucose en fructose.

Une solution de soude trop concentrée provoque une polymérisation des monosaccharides.

L'oxydation du glucose donne l'ion gluconate. L'oxydation de la fonction alcool primaire se fait avant celle de l'alcool secondaire. Un excès trop important de diiode entraîne l'oxydation de l'ion gluconate.

L'hydrolyse du saccharose se fait en milieu acide, à chaud. Il est indispensable de refroidir le mélange obtenu et de le ramener à un pH voisin de 6 avant d'ajouter le diiode, puis la solution tampon, pour oxyder le «glucose total» par l'ion iodate.

Au moment du dosage du glucose «libre» ou total, pour maintenir un pH convenable, on utilisera un mélange tampon phosphate, de

pH 12,5, réalisé en mélangeant $89,5 \text{ g.L}^{-1}$ de Na_2HPO_4 et 20 g.L^{-1} de soude.

On négligera l'oxydation de l'acide ascorbique.

Nous avons testé les modes opératoires proposés dans différents manuels ; celui décrit ci-dessous nous apparaît apporter l'assurance d'une bonne reproductibilité des résultats.

2.3. Mode opératoire

1. Mettre à chauffer un bain-marie, pour hydrolyser le saccharose.
2. **Presser** une demi-orange et filtrer le jus à l'aide d'un entonnoir et d'un petit bout de coton, pour éliminer la pulpe. **Prélever** 20 cm^3 de jus à l'aide de la pipette jaugée et l'introduire dans une fiole jaugée de 100 cm^3 . Ajuster avec de l'eau déminéralisée. Homogénéiser. On obtient la solution **A**.
3. **Prélever 15 cm^3 de solution de diiode** environ $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; la doser par une solution de thiosulfate de sodium, $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.
4. **Doser le glucose «libre»** : prélever 10 cm^3 de A à l'aide de la pipette jaugée ; ajouter à l'aide de la burette 15 cm^3 de I_2 et 5 (ou 7) cm^3 de solution tampon (en fonction de l'acidité du jus initial) ; le mélange doit devenir rapidement jaunâtre ; on le place une demi-heure à l'obscurité ; le mélange deviendra jaune pâle. Ajouter à l'aide d'une éprouvette graduée 8 cm^3 de solution d'acide chlorhydrique, 2 mol.L^{-1} pour obtenir le diiode en excès. Le doser par la solution de thiosulfate.
5. **Hydrolyser le saccharose** : prélever 10 cm^3 de A à l'aide de la pipette jaugée. Ajouter à l'aide de l'éprouvette graduée 5 cm^3 de HCl , 2 mol.L^{-1} . Mettre au bain-marie pendant vingt minutes au moins. On obtient une solution limpide de couleur légèrement plus foncée que celle de la solution initiale. Refroidir. Puis ajuster à pH 6 environ en ajoutant $5,5 \text{ cm}^3$ de soude, 2 mol.L^{-1} . Le vérifier au papier pH. A l'aide d'un entonnoir, transvaser dans une fiole jaugée de 50 cm^3 le mélange en rinçant soigneusement, et ajuster avec de l'eau déminéralisée. On obtient la solution **B**.
6. Doser la quantité de glucose «total» : prélever 10 cm^3 de B pour doser la quantité de glucose «total». Opérer comme au 4.

Pour les équations-bilans et les calculs, se reporter aux manuels du secondaire.

2.4. Chromatographie des sucres

Préparation de l'éluant : 5 cm³ de butan-1-ol, 4 cm³ d'acétone et 1 cm³ d'eau ; prélever chacun des réactifs à l'aide d'une éprouvette graduée de 10 cm³ (on veillera à changer d'éprouvette après chaque prélèvement). Après révélation au réactif de Molisch, nous avons obtenu avant hydrolyse, deux taches, l'une correspondant au glucose (G) et au fructose (F), et l'autre au saccharose (S) ; après hydrolyse, nous ne voyons plus qu'une seule tache. Rf(G) et Rf(F) = 0,4 et Rf(S) = 0,3.

Note : attention, avec l'éluant réalisé en mélangeant 2 cm³ d'éthanol, 2 cm³ d'acide acétique et 6 cm³ de butanone, et après révélation au réactif de Molisch, on obtient avant hydrolyse trois taches mal séparées et après deux taches mal séparées. Rf(G) = 0,3 ; Rf(F) = 0,25 ; Rf(S) = 0,2.

BIBLIOGRAPHIE

- M. CAPON, V. COURILLEAU-HAVERLANT et C. VALETTE : «*Chimie des couleurs et des odeurs*». Cultures et techniques, 1993.
- M. ALLINGER: «*Chimie Organique*» - Éditeur : Worth Publisher INC, dernière édition.
- S. NAGUY, Chin SHU CHEN et Philippe E. SHAIR : «*Fruit Juice. Processing Technology*» - AGScience INC, 1993.
- J.-O. et H. CHEFTEL : «*Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments*» - Technique et Documentation, 1979.
- M. BUTTERWOTHS : «*Practical Biochemistry, an introductory course*» - Université Park Press, 1972.
- T.P. de chimie de S.N.V. de Paris VI.
- MM. DURANDEAU et DURUPHTY : Olympiades : «*Physique Chimie, enseignement de spécialité de Terminale S*», Hachette, 1994.